



**Neuartige Multikomponentensynthesen von
funktionellen Heterocyclen auf Basis von Butadiin-
Zwischenstufen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von
Fabian Klukas
aus Wuppertal

Im Februar 2015

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: PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.2015

Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher noch keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 04.02.2015

(Fabian Klukas)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2012 bis Februar 2015 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

„Wer nicht erfindet, verschwindet. Wer nicht patentiert, verliert“

Dr. Erich Otto Häußer

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert, sind zur Publikation vorbereitet oder durch Poster auf wissenschaftlichen Tagungen präsentiert.

Publikationen

- [3] F. Klukas, P. Niesobski, H. Berens, S. Boden, T. J. J. Müller, **2015**, Manuskript in Vorbereitung (TIPSAA als Baustein in Multikomponenten Reaktionen).
- [2] "Pseudo Five-Component Synthesis of 3-(Hetero)arylmethyl-2,5-di(hetero)-aryl-Substituted Thiophenes via Sonogashira–Glaser Cyclization Sequence", F. Klukas, J. Perkampus D. Urselmann, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2014**, *46*, 3415-3422. DOI: 10.1055/s-0034-1379074
- [1] "Rapid pseudo five-component synthesis of intensively blue luminescent 2,5-di(hetero)arylfurans via a Sonogashira–Glaser cyclization sequence", F. Klukas, A. Grunwald, F. Menschel, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 672-679. DOI: 10.3762/bjoc.10.60

Poster Präsentationen

- [1] "One-pot synthesis of heterocyclic compounds via butadiynes followed by superbase-mediated cyclization", F. Klukas, T. J. J. Müller, *ORCHEM 2014*, Weimar.

Danksagung

Die letzten Zeilen einer Arbeit sind mitunter die schwierigsten. Die vielen Gespräche und Diskussionen mit Freunden und Kollegen haben mit zum Erfolg dieser Arbeit geführt. Deshalb gebührt Ihnen der nötige Dank.

Als erstes ist Herr Prof. Dr. Thomas J. J. Müller zu erwähnen. Er hatte für meine Probleme stets ein offenes Ohr und konnte mich für neue Wege begeistern. Seine wertvollen Anregungen und seine hervorragenden Betreuung schufen eine ideale Umgebung. In gleichem Maße möchte ich mich bei meinem Mentor PD Dr. Klaus Schaper für die vielen Gespräche bedanken.

Dr. Bernhard Mayer danke ich für den Anstoß in diesem Arbeitskreis zu promovieren und seine große Unterstützung die er mir stets gegeben hat. Danken möchte ich ferner Heidi Webers, Dagmar Riedl, Eric Schönstein, Dagmar Koschel, Dr. Stefan Beutner, Dr. Peter Tommes und Ute Köhler, welche für den reibungslosen Ablauf im Arbeitskreis sorgten.

Dr. Eugen Merkul möchte ich für freundliche Unterstützung und die sehr gute Ausbildung im Labor danken. Er hat mich immer motiviert und war offen für jede neue Idee.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Dominik Urselmann und Timo Lessing. Die unzähligen Diskussionen und der rege Ideenaustausch haben die Promotion zu einer unvergesslichen Zeit gemacht. Weiterhin möchte ich mich für viele Anregungen bei Dr. Esrin Hafizoglu, Melanie Denißen, Dr. Charlotte Gers, Dr. Marco Teiber, Dr. Tim Meyer, Franziska Merkt, Dr. Jan Nordmann und Jesco Panther bedanken. Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die freundliche Aufnahme und gute Arbeitsatmosphäre.

Auch den Bachelorstudenten, Jörg Perkampus, Franziska Menschel, Alexander Grunwald und Henning Berens, möchte ich für das sehr gute Miteinander und natürlich die gute Laborarbeit bedanken. Nicht zu vergessen Sophia Boden, sie unterstützte mich während ihres Forschungspraktikums.

Bei meiner Familie und insbesondere meinen Eltern Ulrike Klukas und Dr. Friedhelm Klukas möchte ich mich für die großartige Unterstützung während meines gesamten Studiums bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	III
1 Zusammenfassung	1
2 Summary	6
3 Einleitung und Aufgabenstellung	11
4 Allgemeiner Teil	17
4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht.....	17
4.1.1 <i>Sonogashira</i> -Kupplung.....	17
4.1.1.1 Überblick und geschichtliche Entwicklung der <i>Sonogashira</i> -Kupplung.....	17
4.1.1.2 Reaktionsmechanismus der <i>Sonogashira</i> -Kupplung.....	19
4.1.1.3 Katalysatorsysteme für die <i>Sonogashira</i> -Kupplung.....	21
4.1.2 <i>Glaser</i> - und <i>Cadiot-Chodkiewicz</i> -Kupplung	25
4.1.3 <i>Sonogashira-Glaser</i> -Sequenz	30
4.1.4 Synthesestrategien ausgehend von Butadiinen.....	32
4.2 Methoden	33
4.2.1 Mikrowellentechnik.....	33
4.2.1.1 Angewandtes Verfahren	35
4.2.2 Fluoreszenz-, UV/Vis-Spektroskopie und Quantenausbeute	36
4.2.2.1 Messmethode	39
4.2.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Messung von Quantenausbeuten	42
4.3 <i>Sonogashira-Glaser</i> -Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 2,3,5- trisubstituierten Thiophenen 4	43
4.3.1 Literaturübersicht zu 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen 4	43
4.3.1.1 Anwendungsbereiche von (hetero)aryl substituierten Thiophenen 4	45
4.3.2 Synthese von 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen 4 aus (Hetero)Aryliodiden 1 ...	52
4.3.3 Charakterisierung der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene 4	63
4.3.4 Photophysikalische Eigenschaften der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene 4	67
4.3.5 Elektropolymerisation von 3'-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,2':5',2''-terthiophen (4I)...	69
4.4 <i>Sonogashira-Glaser</i> -Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 2,5- disubstituierten Furanen 6	73
4.4.1 Literaturübersicht zu 2,5-disubstituierten Furanen 6	73
4.4.1.1 Anwendungsbereiche von 2,5-Di(hetero)arylfuranen 6	75
4.4.2 Synthese von 2,5-Di(hetero)arylfuranen 6 aus (Hetero)Aryliodiden 1	77
4.4.3 Charakterisierung von 2,5-Di(hetero)arylfuranen 6	85
4.4.4 Photophysikalische Eigenschaften der 2,5-Di(hetero)arylfuranen 6	89
4.4.5 Cyclovoltammetrie und theoretische Berechnungen	94

4.4.6	Untersuchung der Halochromie von 2,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)furan (6h)	99
4.4.6.1	Theorie der Fluoreszenzlöschung.....	99
4.4.6.2	Chemische Sensoren / Halochromie.....	100
4.4.6.3	Screening verschiedener Metalle und Lösemitteln	102
4.5	Sonogashira-Reaktionen von Triisopropylsilyldiacetylen (15)	111
4.5.1	Literaturübersicht zu Triisopropylsilyldiacetylen (15).....	111
4.5.2	Synthese von Triisopropylsilyldiacetylen (15)	114
4.5.3	Reaktionen mit (Hetero)Aryliodiden 1a	118
4.5.3.1	Charakterisierung von TIPS-geschützten Arylbutadiinen 16	120
4.5.4	Reaktionen mit (Hetero)Arylsäurechloriden 17	122
4.5.4.1	Charakterisierung von TIPS-geschützten (Hetero)Arylpentadiinonen 18	125
4.5.5	<i>Sonogashira</i> -Cyclokondensation-Click-Sequenz	128
4.5.5.1	Charakterisierung von 4-(Pyrazol)triazolderivaten 20	130
5	Ausblick	134
6	Experimenteller Teil	137
6.1	Angaben zur Analytik.....	137
6.2	Allgemeine Synthesevorschrift V1 zur Darstellung von Aryliodiden 1 mittels einer Halogenaustauschreaktion	139
6.3	Synthesevorschriften zur Darstellung von benzylständigen Thiolen 3	148
6.4	Allgemeine Synthesevorschrift V1 zur Darstellung von 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen 4	153
6.5	Allgemeine Synthesevorschrift V3 zur Darstellung von 2,5-substituierten Furanen 6	174
6.6	Synthesevorschriften zur Darstellung von TIPSAA (15).....	191
6.7	Allgemeine Synthesevorschrift V4 zur Darstellung von (Hetero)Aryliodiden 16 ...	196
6.8	Allgemeine Synthesevorschrift V5 zur Darstellung von Pentadiinonen 18	203
6.9	Synthesevorschriften zur Darstellung diverser Heterocyclen	209
6.10	Allgemeine Synthesevorschrift V6 für die <i>Sonogashira</i> -Cyclokondensation-Click-Sequenz	212
6.11	Synthesevorschriften zur Darstellung von bromierten Verbindungen	219
6.12	Synthesevorschriften zur Darstellung von THP-geschützten Alkoholen	222
7	Anhang	225
7.1	Kristallstrukturdaten der Verbindung 20a	225
8	Molekülverzeichnis	227
9	Literaturverzeichnis	232

Abkürzungsverzeichnis

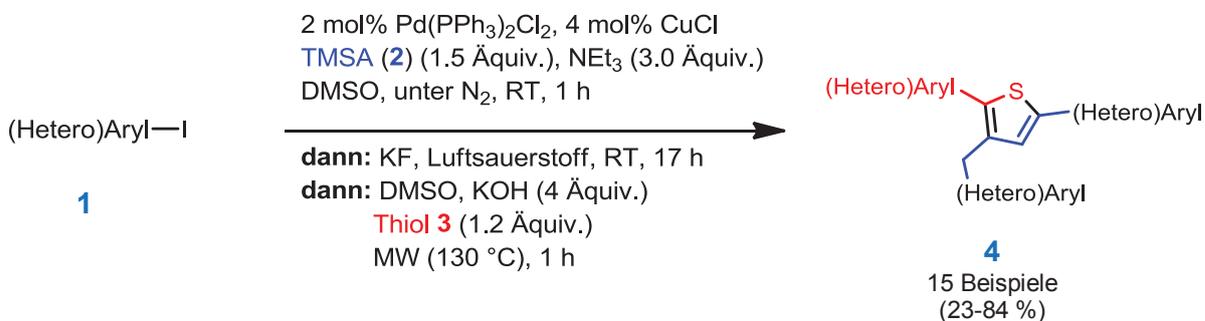
Abs.	Absorption
Äquiv.	Äquivalent
ber.	berechnet
Bpin	Pinacolyboran
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHP	Dihydropyran (Schutzgruppe)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	diversitäts-orientierte Synthese
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
$E_{1/2}$	Halbstufenpotenzial in der Cyclovoltammetrie
EA	Elementaranalyse
EI ⁺	Elektronenstoßionisation (engl. „ <i>electron impact</i> “) unter Erzeugung positiver Ionen
Em.	Emission
FBW	<i>Fritsch–Buttenberg–Wiechell</i> Umlagerung
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometrie
gef.	Gefunden
Gl.	Gleichung
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: „ <u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital“)
HRMS	Massenspektrometrie mit hoher Auflösung (engl.: „ <u>h</u> igh <u>r</u> esolution <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry“)
LM	Lösemittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: „ <u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital“)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (engl.: „ <u>m</u> atrix- <u>a</u> ssisted <u>l</u> aser <u>d</u> esorption/ <u>i</u> onisation“)

MCR	Multikomponenten-Reaktion
MW	Mikrowellenreaktor
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHE	Standard-Wasserstoffelektrode (engl.: „normal hydrogen electrode“)
n. i.	nicht isoliert
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
OE	Organische Elektronik
ORTEP	<u>O</u> ak <u>R</u> idge <u>T</u> hermal <u>E</u> llipsoid <u>P</u> lot
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SCE	Saturated calomel electrode
Smp.	Schmelzpunkt
“n”T	Anzahl von Thiophenmonomeren
T3P®	cyclisches Propanphosphonsäureanhydrid
TEA	Triethylamin
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THP	Tetrahydropyran-Schutzgruppe
TIPS	Triisopropylsilyl-Schutzgruppe
TIPSA	Triisopropylsilylacetylen
TIPSAA	Triisopropylsilyldiacetylen
TMS	Tetramethylsilan; als Substituent Trimethylsilyl-
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TON	„ <i>turnover number</i> “ (Umsatzzahl)
UV/Vis	ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich des Lichtes
Versch.	Verschiebung
ϵ	Extinktionskoeffizient in der UV/Vis-Spektroskopie
δ	chemische Verschiebung in der NMR-Spektroskopie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
Φ_f	Fluoreszenzquantenausbeute

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden, basierend auf 1,3-Butadiin-Zwischenstufen, diversitätsorientierte Multikomponenten-Reaktionen (MCR) für symmetrisch sowie unsymmetrisch substituierte konjugierte Heterocyclen entwickelt. Es konnten die Synthesen unsymmetrisch substituiertes 2,3,5-Tri(hetero)arylthiophene **4**, symmetrisch substituiertes 2,5-Di(hetero)arylfurane **6** und eine Kombination von Pyrazol-Triazol-Systemen **20** etabliert werden. Einige Verbindungen wurden zudem photophysikalisch sowie elektroanalytisch charakterisiert, um mögliche Anwendungsbereiche auszumachen.

Mit der bereits etablierten *Sonogashira-Glaser*-Sequenz ist die Synthese von 2,3,5-Tri(hetero)arylthiophenen **4** weiter entwickelt worden (Schema 1). Der Nachteil dieser Sequenz, die Synthese von ausschließlich symmetrisch substituierten 1,3-Butadiinen, konnte durch eine Cyclisierung am benzylständigen Kohlenstoffatom des Thiols umgangen werden, um unsymmetrisch substituierte Thiophene zu generieren. Bei näherer Betrachtung des Zwischenproduktes konnte gezeigt werden, dass das Thiol am endständigen Kohlenstoff der Butadiineinheit nicht regiospezifisch addiert und es daher zu einer Umlagerung während der Cyclisierung kommen muss.



Schema 1: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von (Hetero)Aryliodiden **1** zu den korrespondierenden 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4**.

Der Einsatz von Dithiolen stellte sich anfangs als eine unerwartete Herausforderung dar. 1,4-Bis(methanthiol)benzol (**3f**) konnte in dem Superbasen-System DMSO/KOH nicht eingesetzt werden, weil vermutlich das unter diesen Bedingungen gebildete chinodimethiolartige System Schwefelwasserstoff eliminiert. Stattdessen gelang die Umsetzung von Di- bzw. Trithiolen ausschließlich mit *meta*-substituierten Methanthiolen (Abbildung 1).

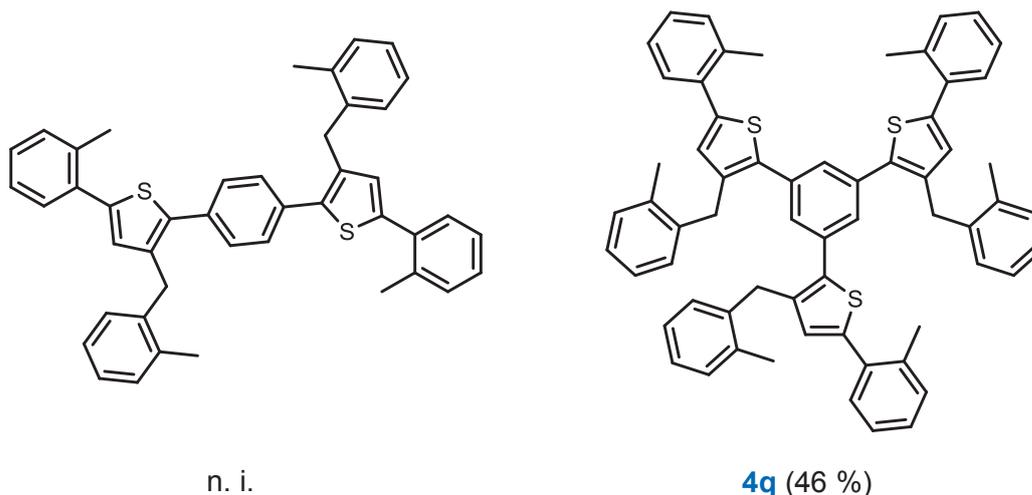


Abbildung 1: Produkte der Umsetzung von Di- **3f** und Trimethanthiolen **3h**.

DFT-Rechnungen zeigen eine stärkere Verdrillung der Arylsubstituenten der 2,3,5-Tri(hetero)arylthiophene **4** im Vergleich zu symmetrisch substituierten 2,5-Di(hetero)arylthiophenen, woraus sowohl eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden als auch eine wesentlich größere Stokes-Verschiebung resultiert. Weiterhin konnte die Verbindung **4i** elektropolymerisiert und eine dünne Schicht des Oligomers auf eine Oberfläche aufgetragen werden (Abbildung 2). Diese thiophenhaltigen Verbindungen eignen sich besonders als Lochleiter in der Organischen Elektronik. Der Zugang zur 3-Position des Thiophens kann dazu genutzt werden, die Eigenschaften dieser Moleküle zu optimieren.

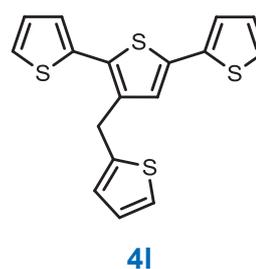
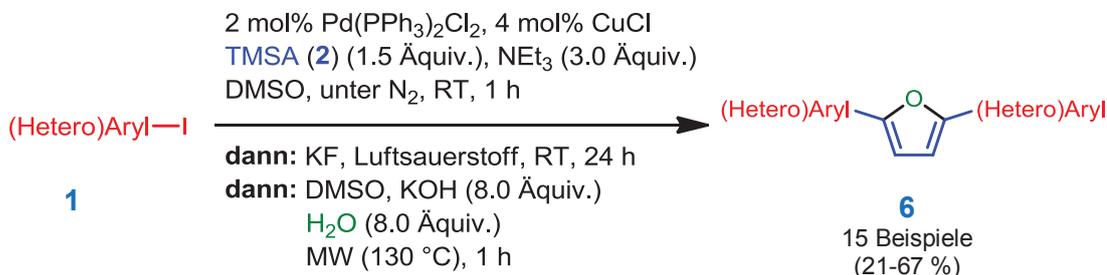


Abbildung 2: Elektropolymerisation von Verbindung **4i** bei einer konstanten Spannung von 2 V in Dichlormethan bei RT.

Im Anschluss wurde, aufbauend auf der *Sonogashira-Glaser*-Sequenz, die mikrowellengestützte Synthese von symmetrisch substituierten 2,5-Di(hetero)arylfuranen **6**, mittels des Superbasen-Systems KOH/DMSO, entwickelt. Die anfänglichen Schwierigkeiten bei der Cyclisierung konnten nach systematischer Untersuchung der Nebenprodukte auf die Bildung von Oligomeren zurückgeführt werden. Mit der richtigen Einstellung der Wasser-, Lösemittel- sowie Basenkonzentration konnten gute Ausbeuten erzielt werden. Die

Übertragung auf die Sequenz verlief ohne weitere Probleme und es konnte eine große Bandbreite interessanter, symmetrisch substituierter Furane synthetisiert werden (Schema 2).



Schema 2: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von (Hetero)Aryliodiden **1** zu den korrespondierenden 2,5-disubstituierten Furanen **6**.

Photophysikalische Messungen in Lösung zeigten überraschend hohe Quantenausbeuten, bis zu 100 % (Abbildung 3). Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen deuten auf eine planare Struktur vieler Furanderivate **6** hin, was sich bei den photophysikalischen Messungen in einer kleinen *Stokes*-Verschiebung bemerkbar macht. Zugleich zeigen einige Furane **6** eine intensive Festkörperfluoreszenz. Die gemessenen HOMO-LUMO Abstände liegen zwischen 3.16 und 4.25 eV, was diese Verbindungen als Blauemitter für OLEDs attraktiv macht.

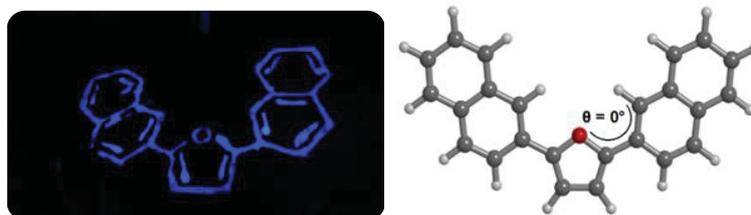


Abbildung 3: Verbindung **6j**; **Rechts:** Verbindung **6j** In DMSO gelöst und gezeichnet (unter UV-Lampe $\lambda = 365 \text{ nm}$); **Links:** DFT-Rechnung mit Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM Lösemittel: Dichlormethan (siehe Kapitel 4.4.5).

Im Zuge der Synthesen konnte der Naturstoff **6h** synthetisiert und seine halochromen Eigenschaften untersucht werden. In Anwesenheit verschiedener Metallsalze wurde die Fluoreszenz gelöscht. Es wird vermutet, dass die Komplexbildung im angeregten Zustand erfolgt und es dadurch zu einer Fluoreszenzlöschung kommt. Dieser sogenannte „*sphere of action*“ Mechanismus resultiert aus einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem Metallion und dem Naturstoff **6h** (Abbildung 4).

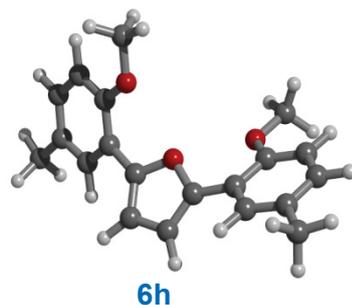
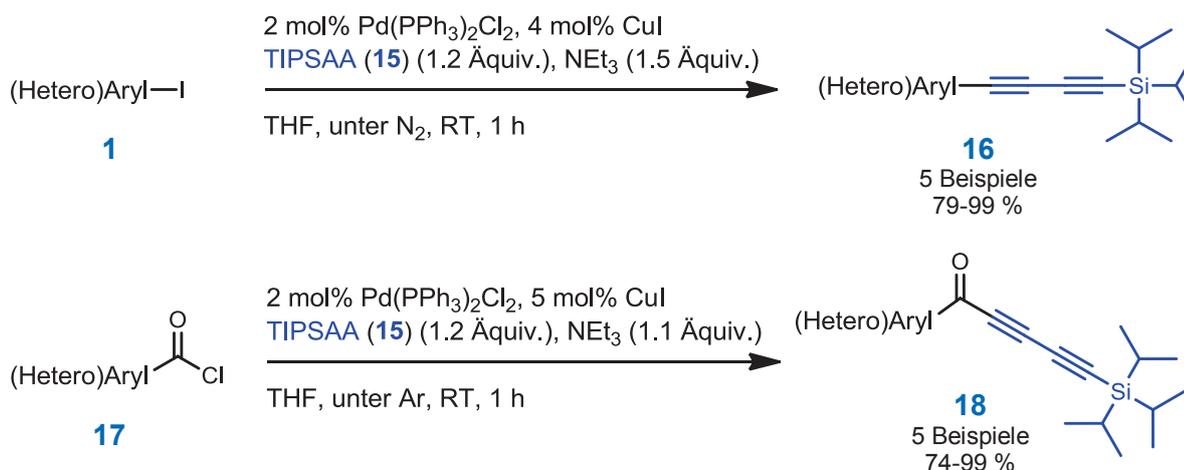


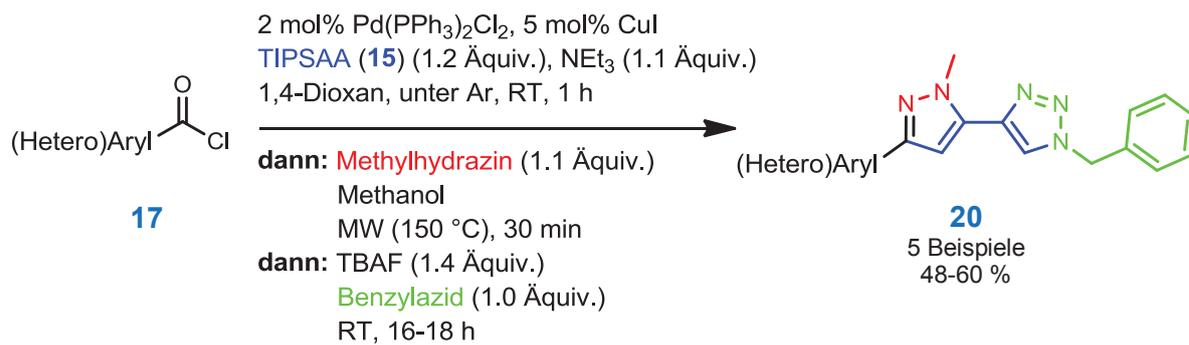
Abbildung 4: DFT-Rechnungen mit Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM Lösemittel: Dichlormethan.

Die Suche nach weiteren Bausteinen für die Synthese von unsymmetrisch substituierten Butadiinen führte schlussendlich zum Triisopropylsilyldiacetylen (**15**) (TIPSAA). Es gelang die Synthese der Ausgangsmaterialien im größeren Maßstab (ca. 10 g), was für eine gute Verfügbarkeit dieses Bausteins fundamental ist. Die Verbindung ist unter Labor-Bedingungen verhältnismäßig stabil und konnte nahezu quantitativ mit (Hetero)Aryliodiden **16** und (Hetero)Arylsäurechloriden **18** umgesetzt werden (Schema 3).



Schema 3: **Oben:** Reaktionsbedingungen für die Synthese von (Hetero)Arylbutadiinen **16**;
Unten: Reaktionsbedingungen für die Synthese von (Hetero)Arylpentadiinonen **18**.

Die Übertragung auf eine Ein-Topf-Sequenz führte zu neuartigen Verbindungen in guter Ausbeute (Schema 4). Zudem konnte die Struktur der Verbindung **20a** mittels einer Röntgenstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt werden.

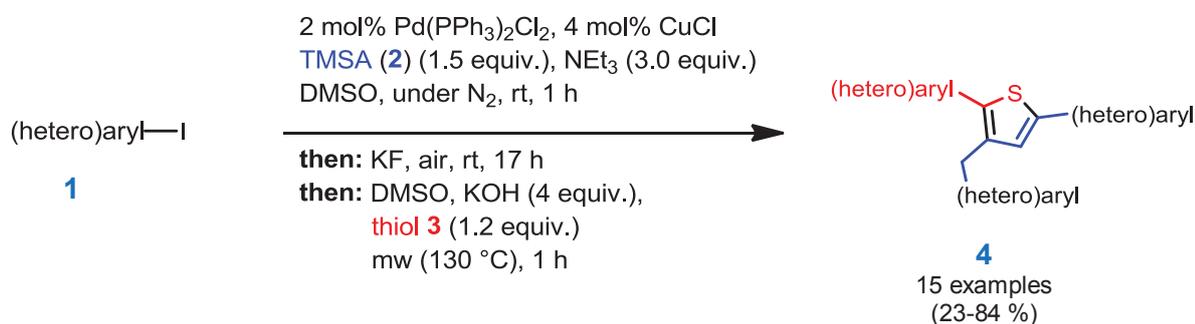


Schema 4: Reaktionsbedingungen für die Ein-Topf-Reaktion zu 4-(Pyrazol)triazolderivaten **20**.

2 Summary

In this thesis new diversity oriented multicomponent reactions (MCR) from 1,3-butadiynes forming symmetrically and unsymmetrically substituted conjugated heterocycles are presented. Employing the new sequences, unsymmetrically substituted 2,3,5-tri(hetero)arylthiophenes **4**, symmetrically substituted 2,5-di(hetero)arylfurans **6** and a combination of pyrazol-triazol systems **20** could be accessed. Furthermore, the photophysical and electrochemical properties of selected molecules were studied to elaborate possible applications.

Based on the *Sonogashira-Glaser* sequence, the synthesis of 2,3,5-tri(hetero)arylthiophenes **4** was further developed (Scheme 5). The major drawback of the previously developed sequence, which only allowed the synthesis of symmetrically substituted 1,3-butadiynes, could be circumvented by initiating the cyclisation at the benzylic carbon atom of the thiol to generate unsymmetrically substituted thiophenes. A closer look at the intermediate revealed that the attack of the thiol at the end of the butadiyne-unit is not-regiospecific and therefore requires an isomerisation during the cyclisation.



Scheme 5: Reaction conditions for the reaction of (hetero)aryl iodides **1** to the corresponding 2,3,5-trisubstituted thiophenes **4**.

In the beginning of the studies, the use of dithiols could not be realized. In particular, 1,4-bis(methanethiol)benzene (**3f**) could not successfully be treated with the superbase-system KOH/DMSO because the quinodimethiole-like-system that forms is likely to eliminate sulfur. Accordingly, only *meta*-substituted di- and tri-thiols could be employed in the sequence (Figure 5).

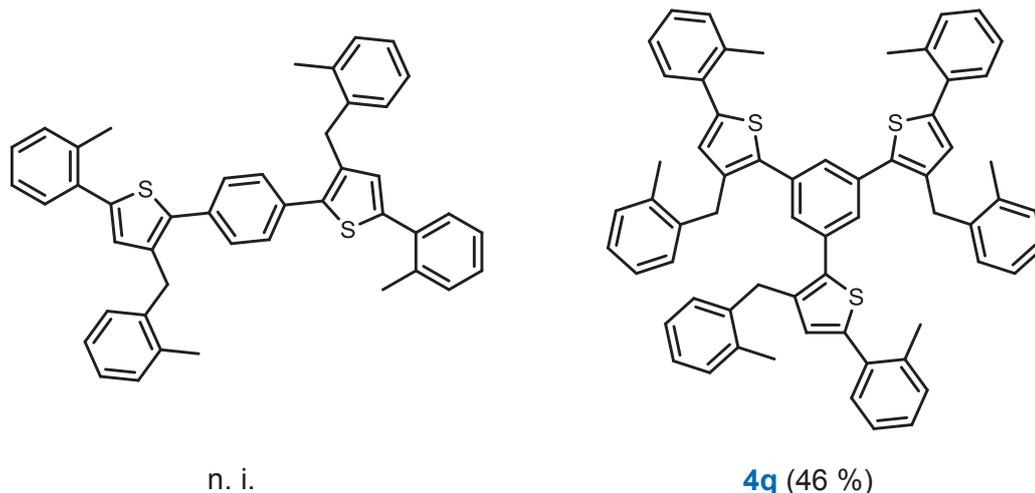


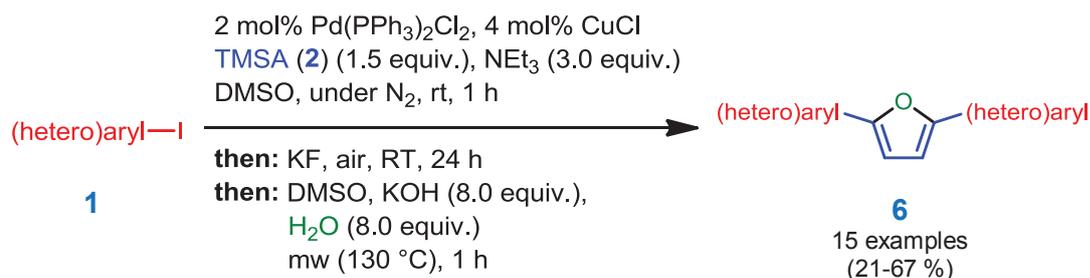
Figure 5: Products of the reactions with di- **3h** and trithiols **3h**.

DFT-calculations show a significant distortion of the aryl substituents from coplanarity of the 2,3,5-tri(hetero)arylthiophenes **4** in comparison to the symmetrically substituted 2,5-di(hetero)arylthiophenes. This results in a hypsochromic UV-absorption shift and a higher Stokes-shift. Furthermore the compound **4i** could be used in an electropolymerisation and a thin layer of this oligomer was obtained (Figure 6). Thiophene **4i** might be used as a potentially hole-conducting material in the organic electronics. Especially the 3-position of the thiols can be easily addressed to fine-tune the properties of the materials.



Figure 6: Electropolymerisation of compound **4i** at 2 V in dichloromethane (room temperature).

Based on the *Sonogashira-Glaser*-sequence, the microwave assisted synthesis of symmetrically substituted 2,5-di(hetero)arylfurans **6** with the superbasesystem KOH/DMSO was developed. The problems with the cyclisation could be solved by studying the formation of byproducts which showed that a large amount of oligomers was formed. With the correct amount of water, solvent and base the desired furans were prepared in good yields. The application of the optimized conditions to the one-pot sequence has been realized uneventfully (Scheme 6).



Scheme 6: Reaction conditions for the preparation of 2,5-disubstituted furans **6** from (hetero)aryl iodide **1**.

Photophysical measurements in solution revealed remarkably high quantum yields even up to 100 %. (Figure 7). DFT-calculations revealed a planar structure of several furans, resulting in a hypsochromic shift in the UV-spectrum and a small *Stokes*-shift. Many furans also showed intensive solid state fluorescence. The measured HOMO-LUMO gaps range from 3.16 to 4.25 eV, making these furans attractive blue emitters for OLEDs.

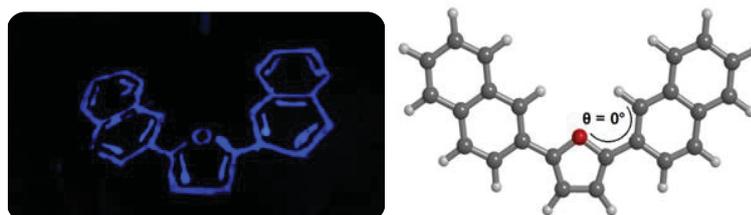


Figure 7: Compound **6j**; **left:** Solved in DMSO and painted (under UV-lamp $\lambda = 365$ nm); **right:** DFT-calculation with Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM solvent: dichloromethane (see chapter 4.4.5).

With this sequence, the natural product **6h** could be prepared and its halochromic behaviour was studied. In presence of several metal salts the fluorescence was quenched. We assume that a complexation in the excited state might cause the fluorescence quenching. A so-called 'sphere of action mechanism' might occur caused by weak interaction between the fluorophor and the metal ion (Figure 8).

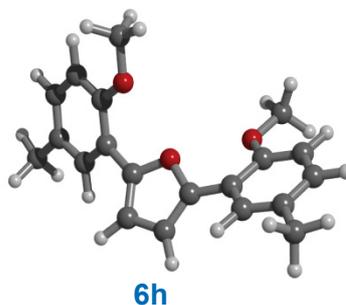
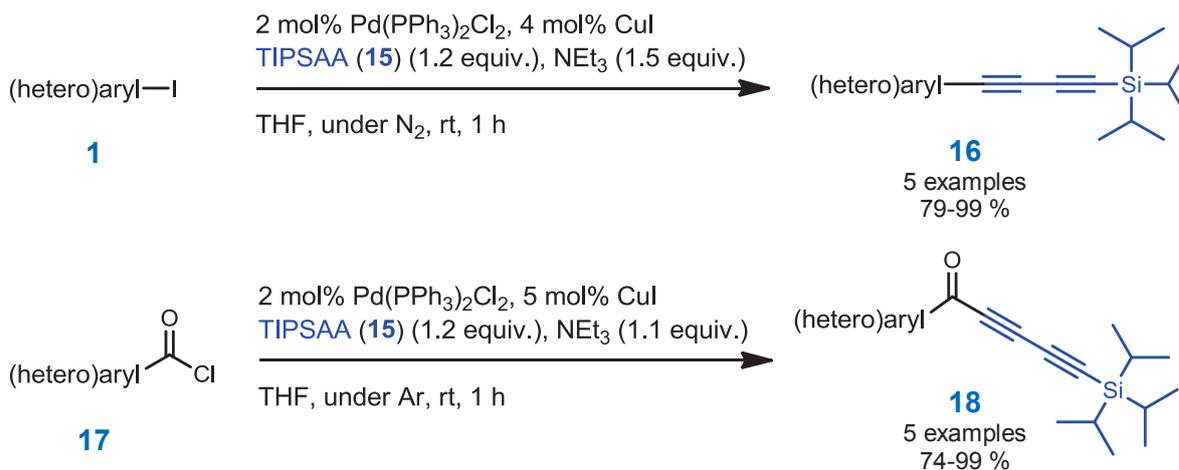


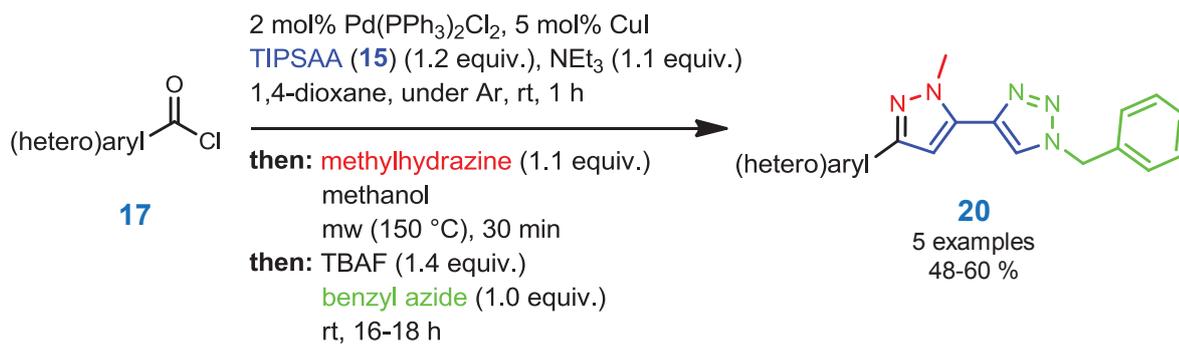
Figure 8: DFT-calculations with Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM solvent: dichloromethane.

The synthesis of unsymmetrically substituted butadiynes led us to the triisopropylsilyldiacetylene (**15**) (TIPSAA) building block. We could synthesise the building block on a 10 g-scale, which is prerequisite for good availability. TIPSAA is relatively stable under ambient conditions and could be quantitatively coupled with (hetero)aryl iodides **16** and (hetero)aryl acidchlorids **18** (Scheme 7).



Scheme 7: **Top:** Reaction conditions for the synthesis of (hetero)aryl butadiynes **16**; **Bottom:** Reaction conditions for the synthesis of (hetero)aryl pentadiynones **18**.

This new building block could also be used in the one-pot synthesis of 4-(pyrazole)triazole derivatives **20** in good yields (Scheme 8). The structure **20a** was unambiguously corroborated by X-ray crystallography.



Scheme 8: Reaction conditions for the synthesis of 4-(pyrazol)triazole derivatives **20**.

3 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Synthese organischer Moleküle wird immer eine wichtige Aufgabe in der Chemie bleiben. Dabei ist die Entwicklung von Synthesemethoden zur schnellen und effizienten Verfügbarkeit von Molekülen eine herausfordernde Aufgabe. Das Konzept der „Idealen Synthese“ spielt eine fundamentale Rolle, welche *Hendrickson* im Jahre 1975 maßgeblich prägte.^[1] Die Reaktionen sollen einfach, kurz, sicher, divers, selektiv, quantitativ und ressourcenschonend sein und zudem sollte ein guter Zugang zu den geforderten Edukten bestehen (Abbildung 9).

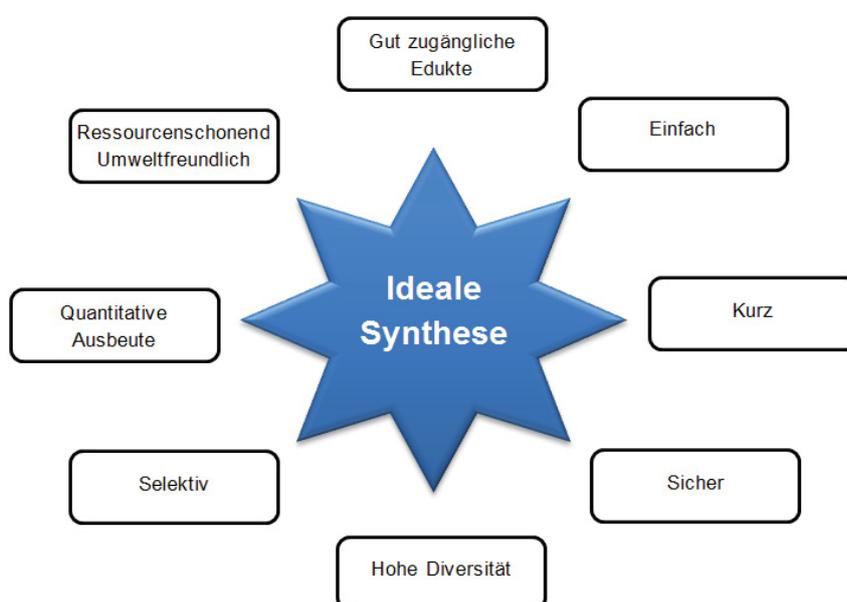


Abbildung 9: Ideale Synthese.^{[2],[3]}

Diese Zielsetzung kann nach unserem heutigen Verständnis in Gänze niemals vollkommen erfüllt werden. Moderne Synthesemethoden zielen jedoch darauf ab, dieses Prinzip nach Möglichkeit einzuhalten. Oft werden nur einzelne Aspekte dieser „Idealen Synthese“ als Konzept für neue Reaktionsführungen verwendet. Häufig stehen dabei eine hohe Ausbeute und Selektivität im Vordergrund. Neue konzeptionelle Methoden fordern ferner eine hohe Diversität und einen guten Zugang zu den gewünschten Edukten. Industrielle Prozesse sollten vor allem sicher und möglichst kostengünstig sein.

Multikomponenten-Reaktionen (MCR)^{[4],[5],[6],[7],[8]} kommen in der Synthesechemie einer „Idealen Synthese“ sehr nahe und wurden erstmalig von *Posner* im Jahre 1986 zusammengefasst.^[9] Als entsprechendes Synonym wird oftmals der Begriff Ein-Topf oder im

Englischen „*one-pot*“ verwendet. Wie schon der Name vermuten lässt, müssen MCRs im selben Reaktionsgefäß stattfinden (keine räumliche Auflösung), mindestens zwei neue Bindungen müssen geknüpft werden und es dürfen dem Reaktionsgefäß keine Substanzen entnommen werden. Der Vorteil gegenüber der klassischen stufenweisen Synthese ist der direkte Zugang zu den gewünschten Verbindungen ohne zeitaufwendige Isolierung der Zwischenprodukte. Daneben besteht die Herausforderung darin, die einzelnen Schritte so zu wählen, dass sie die nachfolgenden Reaktionen nicht stören, sondern nach Möglichkeit vorteilhaft beeinflussen (Abbildung 10).

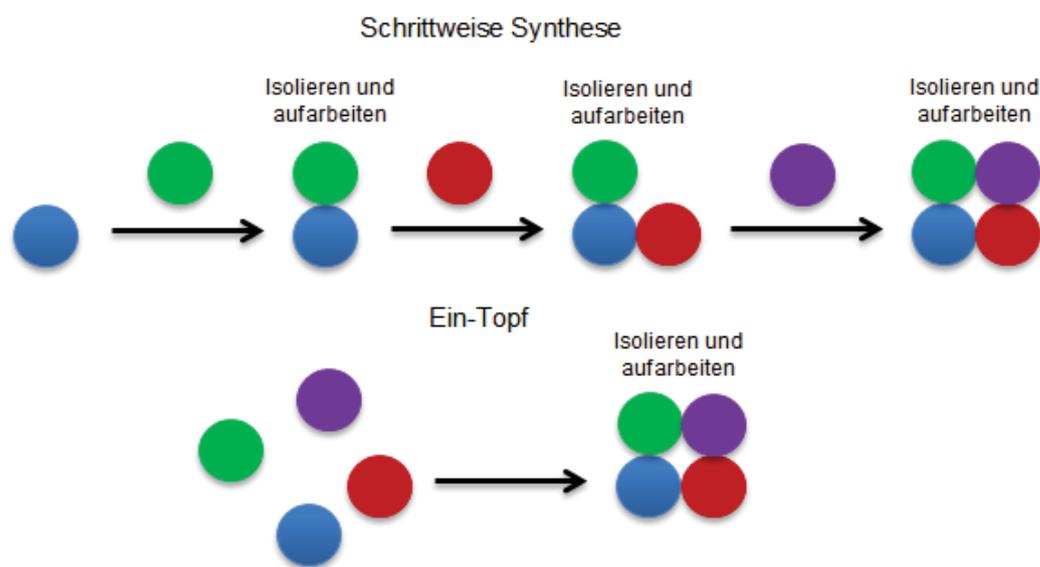


Abbildung 10: Oben: Schrittweise Synthese mit ständiger Aufarbeitung; Unten: Ein-Topf-Reaktion mit einem Aufarbeitungsschritt.

Die genaue Klassifizierung von MCRs ist schwieriger als man auf den erst Blick vermuten könnte. In der Literatur gibt es zahlreiche Publikationen über die Definitionen von Begriffen wie Multikomponenten-, Ein-Topf-, Domino-, Tandem- oder Kaskaden-Reaktionen. Einige Publikationen beziehen sich dabei auf die Reaktion an sich, wobei wiederum andere den Katalysezyklus in den Vordergrund ihrer Definition stellen.^[10] Die Definition von *Tietze et al.* ist am weitesten verbreitet und beschreibt den Sachverhalt am besten.^{[11],[12]} Dennoch herrscht in der Fachwelt eine gewisse Unschärfe im Gebrauch dieser Begrifflichkeiten.

Das Diagramm in Abbildung 11 soll die Einteilung der MCR-Synthesen erleichtern. Klassisch wird bei einer Synthese eine einzelne Bindung geknüpft, das Reaktionsprodukt gereinigt und bei Bedarf dieses Produkt weiter umgesetzt. Die Abgrenzung von einer Multikomponenten- bzw. einer Ein-Topf-Reaktion besteht demnach in der Generierung mehrerer Bindungen unter Beteiligung mehrerer Reaktanden, deren atomarer Anteil substantiell im späteren

Produkt anzutreffen sein muss. Gibt man die Reaktanden schrittweise in das Reaktionsgefäß, handelt es sich entweder um eine konsekutive oder eine sequenzielle Reaktionsführung im Rahmen einer Ein-Topf-Reaktion. Eine sequenzielle Reaktion ist eine Sequenz, bei der die Parameter der Reaktionsbedingungen, z.B. Temperatur, Druck, Konzentration, nicht verändert werden. Im Gegensatz dazu ist eine konsekutive Reaktionsführung mit einer Änderung der Reaktionsparameter verbunden. Sind anfangs alle Substanzen, die zur Darstellung des gewünschten Produkts benötigt werden, im Reaktionsgefäß vorhanden, handelt es sich um einen Domino- bzw. Tandem-Prozess. Die Domino-Reaktion ist ein zeitaufgelöster Prozess, in dem die Reaktionspartner nacheinander zur Reaktion kommen. Dementsprechend können die Zwischenprodukte nicht isoliert werden. Ein Tandem Prozess ist vom Namen her eine Reaktion bei dem mehrere Prozesse gleichzeitig stattfinden. Es ist außerdem zu erwähnen, dass früher der Begriff Multikomponenten-Reaktion als Synonym für eine Domino-Reaktion verwendet wurde und leicht zu verwechseln ist. Die Anzahl an eingesetzten Synthesepartner wird mit einem Präfix ausgedrückt, z.B. 5-Komponenten-Synthese. Sind jedoch mehrere gleiche Synthesepartner in der späteren Verbindung anzutreffen, kann man dies mit dem Präfix „pseudo“ mit der entsprechenden Zahl ausdrücken.

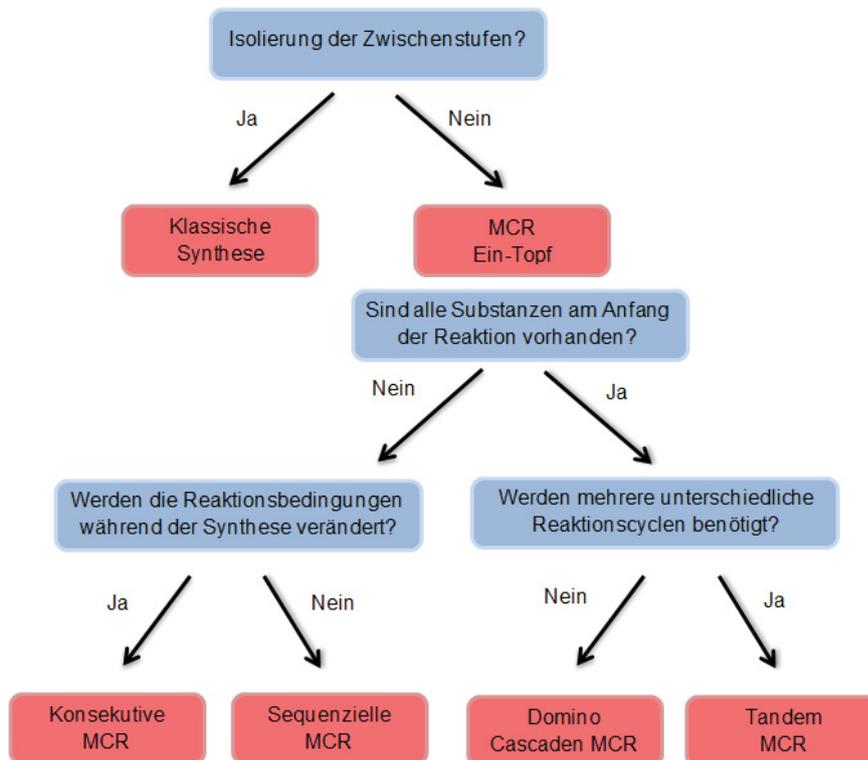


Abbildung 11: Diagramm zur Einteilung unterschiedlicher Synthesekonzepte.

Das Konzept der diversitäts-orientierten Synthese (DOS) ist mit der Reaktionsführung einer MCR gut zu vereinbaren.^{[13],[14]} Dieses kombinatorische System ist umso vielfältiger, je mehr Komponenten in einer Ein-Topf-Sequenz verwendet werden.^[15] *Schreiber* stellte im Jahr 2000 eine Übersicht zu den Unterschieden zwischen zielgerichteter und diversitäts-orientierter Synthese im Hinblick auf die Medikamentenforschung vor.^[16] Während bei der zielgerichteten Synthese eine auf ein Protein zugeschnittene Verbindung im Vordergrund steht, soll bei der diversitäts-orientierten Synthese eine große Substanzbibliothek generiert werden, welche für die Identifizierung neuer Leitstrukturen unerlässlich ist.^{[17],[18],[19],[20]} Ebenso werden die MCRs als DOS-Werkzeug für die Synthese von funktionalen π -Systemen^[21] sowie für lumineszierende Chromophore^[22] verwendet.

Der organische Chemiker besitzt mit der diversitäts-orientierten MCR die Möglichkeit neue Verfahren zu entwickeln, eine große Bandbreite einer Molekülklasse zu synthetisieren und diese systematisch zu untersuchen. Mit einer weit gefächerten Auswahl an verschiedenen Verbindungen einer Heterocyclenklasse besteht so die Möglichkeit Anwendungsbereiche seiner Moleküle zu identifizieren. Dabei haben organische Verbindungen den fundamentalen Vorteil, dass sich ihre Eigenschaften durch unterschiedliche Substitutionsmuster stark verändern lassen oder ein sogenanntes „*fine-tuning*“ möglich ist. Die Vorhersage von Eigenschaften organischer Verbindungen ist nur bedingt erreichbar. Eine Möglichkeit besteht in der empirischen Betrachtung der Moleküle. Der Computer übernimmt hierbei die Aufgabe, die große Datenflut zu verarbeiten und generiert auf dieser Basis eine mögliche geometrische Anordnung des zu betrachtenden Moleküls (z.B. eine Kraftfeldrechnung). Dabei nimmt man an, dass es eine optimale räumliche Anordnung der einzelnen Atome gibt, bei der die gegenseitige Abstoßung minimal wird. Abseits der empirischen Methoden kann man auch semiempirische Rechenmethoden zur Hilfe nehmen. Im Idealfall ist nach *Hartree Fock* die Schrödingergleichung *ab initio* zu lösen. Um den Rechenaufwand zu optimieren, werden einzelne Terme der Wellenfunktionen durch empirische Parameter ersetzt. Heutzutage hat sich für den organischen Chemiker die DFT-Rechnung (Dichtefunktionaltheorie) als optimale semiempirische Rechenmethode etabliert.^[23] Abseits der reinen Geometrie-Optimierung ist es möglich, elektronische und photophysikalische Eigenschaften im Trend vorherzusagen. Trotz dieser bedingten Vorhersagbarkeit der Eigenschaften ist es unerlässlich Strukturen zu synthetisieren, zu charakterisieren und letztlich theoretische Modelle zu etablieren und zu validieren. Je mehr Verbindungen man in einer Substanzklasse untersuchen kann, desto verlässlichere Aussagen kann man über ihre Eigenschaften tätigen. Die Verknüpfung mit der Physikalischen Chemie ist dabei eine Möglichkeit die synthetisierten Moleküle photophysikalisch oder elektrochemisch zu

untersuchen. Dies eröffnet neue Möglichkeiten ein geeignetes Einsatzgebiet der Moleküle auszumachen und zu einem variablen Design der molekularen Funktion beizutragen.

Die Lage der Grenzorbitale ist eine entscheidende Größe für den Einsatz als elektronische Materialien. Ist die Lücke zwischen HOMO und LUMO kleiner als 4 eV so kann das entsprechende Molekül als Halbleiter eingesetzt werden.^[24] Von einem guten organischen Leiter erwartet man aber eine HOMO-LUMO Lücke von unter 3 eV (Abbildung 12). Diese können z.B. α -Thiophene ab vier Monomereinheiten aufweisen, bei Furanen ist dies ab ca. sechs Einheiten der Fall.^[25] Im Jahr 2000 wurde der Chemie-Nobelpreis für die Entwicklung von leitfähigen Polymeren^[26] und im Jahre 2014 der Chemie-Nobelpreis für blau emittierende Leuchtdioden^[27] verliehen.

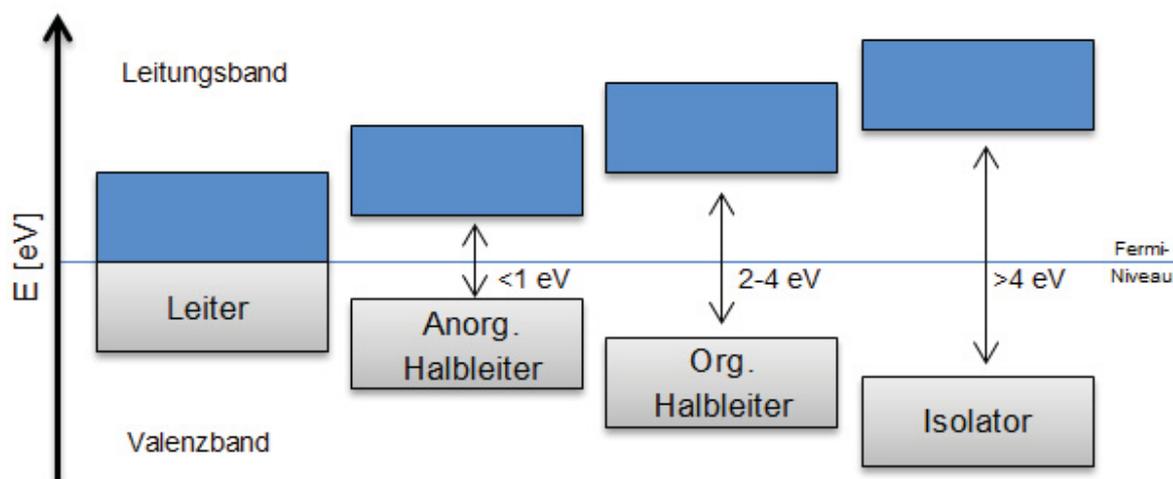


Abbildung 12: Einteilung zwischen Leiter, Halbleiter und Isolator.^[24]

Die Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz bei organischen Molekülen ist ein aktuelles Thema der Forschung. 2008 wurde für die Entdeckung und Entwicklung des grünfluoreszierenden Proteins (GFP) der Nobelpreis verliehen. Man konnte nun bestimmte Proteine kennzeichnen ohne deren Funktion zu beeinflussen und somit viele Prozesse in der Zelle besser verstehen.^[28] Die vermeintlichen Grenzen der optischen Spektroskopie bezüglich der Auflösung konnten mit Hilfe von fluoreszierenden Molekülen umgangen werden, womit es nun möglich ist lebende Zellen zu untersuchen, wofür 2014 der Chemie-Nobelpreis verliehen wurde.^[29] Noch immer werden Chromophore für alle Wellenlängenbereiche gesucht. Dabei spielt die Lage der Absorptions- und Emissionsbande sowie die Quantenausbeute der Substanz eine entscheidende Rolle. Die Quantenausbeute spielt bei Anwendungen, bei

denen ein möglichst effizienter Fluorophor gesucht wird, eine Rolle. Verändern sich unter Einfluss einer spezifischen Substanz die Fluoreszenzeigenschaften, so kann der Fluorophor als Sensor genutzt werden.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von neuartigen Multikomponenten-Sequenzen für die Synthese von Thiophen und Furanen. Dabei sollte die Synthese von unsymmetrisch substituierten konjugierten Systemen über Butadiine, welche heutzutage nur mit großem Aufwand bzw. nur schrittweise herzustellen sind, im Fokus stehen. Eine der Grundlagen bildete die von *Merkul* und *Urselmann* entwickelte Ein-Topf-Sequenz zu Butadiinen, welche die kupferkatalysierten *Sonogashira*-Kupplung ausnutzte, um mit einer nachfolgenden *Glaser*-Kupplung symmetrisch substituierte Butadiine herzustellen.^[30] Die so hergestellten Verbindungen sollten schließlich auf ihre photochemischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden, um mögliche Anwendungsbereiche auszumachen.

4 Allgemeiner Teil

4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

4.1.1 *Sonogashira*-Kupplung

4.1.1.1 Überblick und geschichtliche Entwicklung der *Sonogashira*-Kupplung

Die metallorganischen Kreuzkupplungen sind ein leistungsfähiges Werkzeug in der Synthese wichtiger organischer Verbindungen. Deshalb wurde der Nobelpreis für Chemie im Jahr 2010 an *Negishi*, *Heck* und *Suzuki* für ihre grundlegenden Beitrag zur Chemie der Kreuzkupplungsreaktionen verliehen.^[31] Nach ihren Entdeckungen in den 1970er Jahren setzte ab Mitte/Ende der 1980er Jahre eine rasante Anwendung der Synthesen ein, die bis zum heutigen Tag ungebrochen ist. Nachfolgend ist eine Liste der bedeutendsten Kreuzkupplungen chronologisch zusammengestellt.

- *Kumada*-Kupplung 1972
- *Heck*-Kupplung 1972
- *Sonogashira*-Kupplung 1975
- *Negishi*-Kupplung 1977
- *Stille*-Kupplung 1978
- *Suzuki*-Kupplung 1979
- *Buchwald-Hartwig*-Reaktion 1994

Dabei gehört die Palladium/Kupfer katalysierte Arylierung von Alkinen bzw. Alkenen zu den meist untersuchten Methoden in der metallkatalysierten Synthese. Diese Kreuzkupplung wurde von *Sonogashira* und *Hagihara* entwickelt und ist unter *Sonogashira*-Kupplung bekannt. Die hohe Diversität dieser sp-sp² Kohlenstoffverknüpfung folgt aus der Vielfalt möglich einsetzbarer Substitutionsmuster (Abbildung 13). Die terminalen Alkine können sowohl Aryl-, Heteroaryl- und Vinyl- sowie Alkyl-Reste oder diverse Schutzgruppen tragen. Als Substrate können Arylhalogenide, Heteroarylhalogenide und Triflate sowie Säurechloride und Halogenvinyle eingesetzt werden.^[32] Viele der so zugänglichen Arylacetylene werden als Pharmazeutika eingesetzt und finden in der Organischen Elektronik Anwendung.

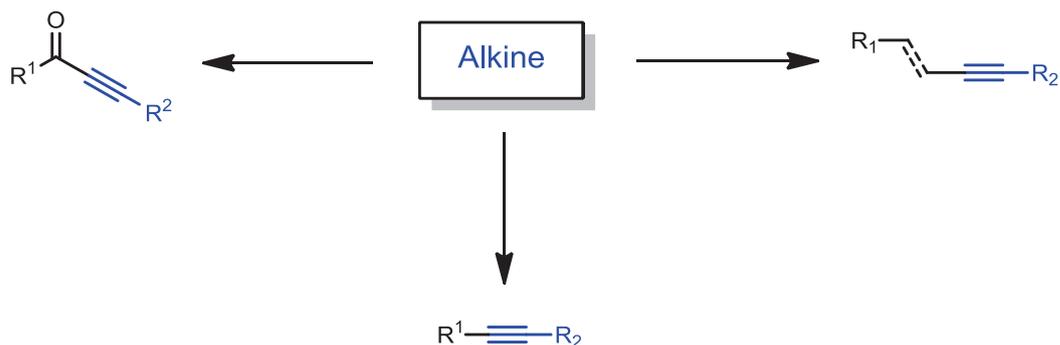
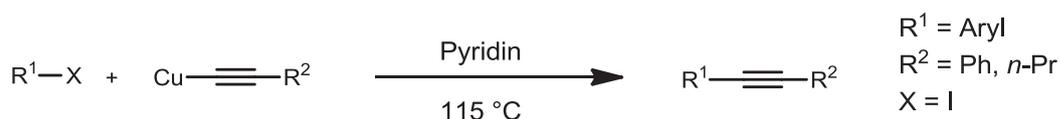


Abbildung 13: Diversität der *Sonogashira*-Kupplung.

Als Vorgänger der *Sonogashira*-Kupplung kann die *Stephens-Castro*-Kupplung angesehen werden, welche im Jahre 1963 veröffentlicht wurde.^[33] Hier wird das Kupferacetylid direkt mit einem Aryliodid gekuppelt, wobei Pyridin als Base fungiert (Schema 9).

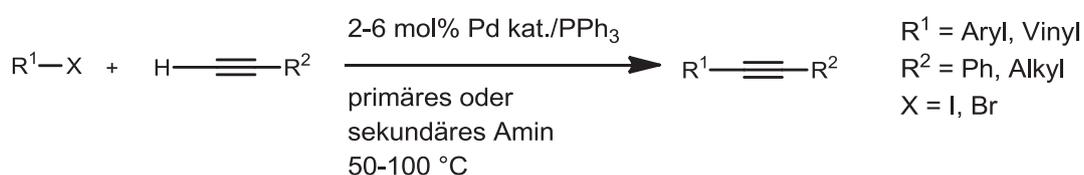
Stephens-Castro-Bedingungen



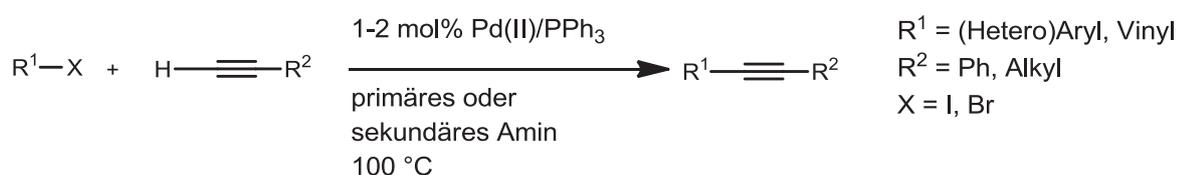
Schema 9: Kreuzkupplung von Kupferacetylenen mit Halogenarylen (*Stephens-Castro*-Kupplung).

Zwei weitere frühe Werke stammen von *Heck*^[34] und *Cassar*^[35] aus dem Jahr 1975 (Schema 10). *Heck* nutzte die Reaktionsbedingungen der *Mizoroki-Heck*-Kupplung^[36] für die Arylierung der Alkine. Dabei wurde ein Palladiumkatalysator mit einem Phosphanliganden sowie einer Aminbase eingesetzt. Die Methoden von *Heck* und *Cassar* benötigten jedoch hohe Temperaturen.

Cassar-Bedingungen

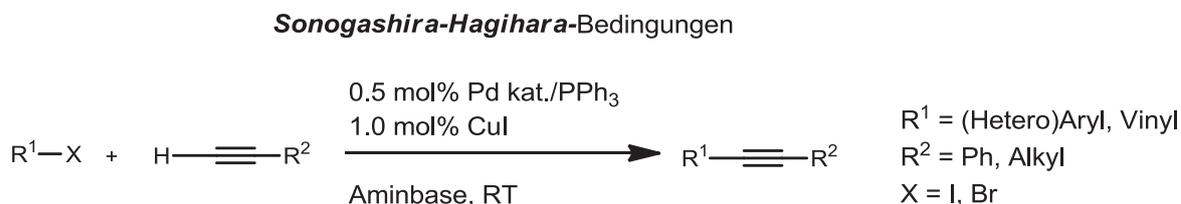


Dieck-Heck-Bedingungen



Schema 10: Direkte Kupplung von Alkinen und Halogenarylen nach *Cassar* und *Heck*.^{[34],[35]}

Im gleichen Jahr veröffentlichte *Sonogashira* und *Hagihara* eine weitere Verbesserung der Arylierung von Alkinen. Die vorherige Entwicklung der Kupplung zwischen Kupferacetylenen und Arylhalogeniden, wurde ausgenutzt und durch die Zugabe von katalytischen Mengen an Kupfer(I)salzen konnte die Reaktion unter deutlich mildereren Bedingungen durchgeführt werden (Schema 30).^[37]



Schema 11: *Sonogashira-Hagihara* Bedingungen.^[37]

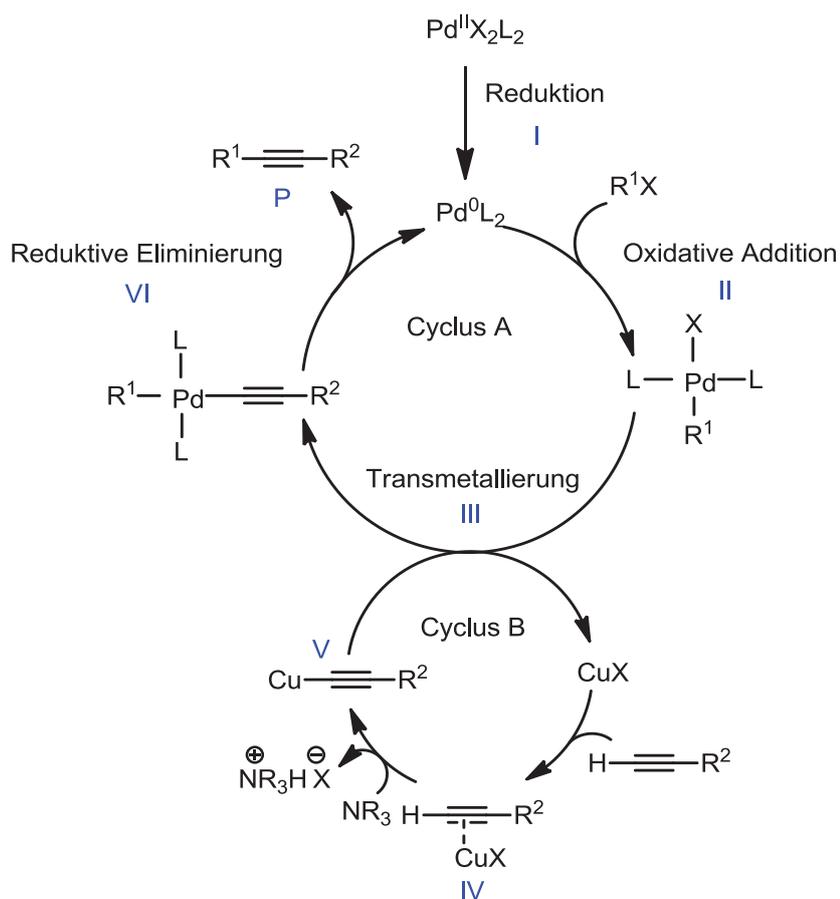
4.1.1.2 Reaktionsmechanismus der *Sonogashira*-Kupplung

Der allgemein akzeptierte Mechanismus der *Sonogashira*-Kupplung ist in Schema 12 abgebildet.^[38] Für die *Sonogashira*-Reaktion wird ein 14-Elektronen Pd^0L_2 Komplex benötigt. Dieser bildet sich entweder aus einer Pd(II) -Spezies, wobei meistens das Alkin das Reduktionsmittel darstellt, oder man setzt direkt eine Pd(0) -Spezies ein (I, Cyclus A, Schema 12).

Zunächst erfolgt eine schnelle oxidative Addition an den Palladiumkomplex und es kommt zu einer Insertion des Arylhalogenids (II, Cyclus A, Schema 12).^[39] Entscheidend für die oxidative Addition ist abgesehen vom Katalysatorsystem der Charakter des Halogenaryls. Positiv wirken sich elektronenziehende Gruppen aus, welche die R-X Bindung schwächen und somit die oxidative Addition erleichtern. Die Reaktivität des Halogens verläuft nach $\text{I} > \text{Br} \gg \text{OTf} > \text{Cl}$ ^[32] und ist mit der Dissoziationsenergie der C-X Bindungen zu erklären^[40] (PhX : 96 kcal mol^{-1} für $\text{X} = \text{Cl}$, 81 kcal mol^{-1} für $\text{X} = \text{Br}$, 65 kcal mol^{-1} für $\text{X} = \text{I}$).^[41] Bei der oxidativen Addition entsteht vermutlich ein *cis*- Pd(II) -Komplex, welcher 1998 nachgewiesen wurde und es kommt folglich zu einer *cis*- nach *trans*-Isomerisierung während der Reaktionsführung.^[42] Im Anschluss an die oxidative Addition folgt die Transmetallierung (III, Cyclus A, Schema 12). Die Kupfer(I)-Ionen dienen als Cokatalysator und koordinieren vermutlich an die Dreifachbindung des Acetylens (VI, Cyclus B, Schema 12). Das Proton erfährt dadurch eine höhere Acidität und kann leichter von einer Aminbase abgespalten werden, wodurch sich ein Kupferacetylid bildet (V, Cyclus B, Schema 12).^[43] Es wurde gezeigt, dass durch die Anwesenheit eines Kupfersalzes die Übertragung des Acetylens beschleunigt wird. Schließlich folgt die reduktive Eliminierung der Palladiumspezies, wobei

der $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ -Komplex zurückgebildet und das Kupplungsprodukt P freigesetzt wird (VI, Cyclus A, Schema 12).

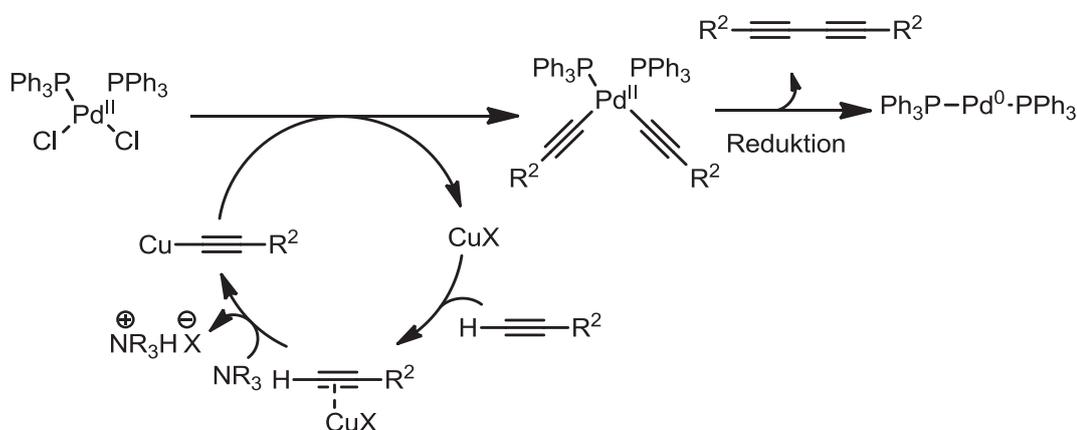
Die Alkine spielen nicht nur für die Transmetallierung im Pd-Cyclus eine wichtige Rolle. Das Palladiumzentrum kann am Alkin koordinieren und bildet eine unreaktive Spezies ($(\eta^2\text{-CCH})\text{Pd}^0\text{L}_2$), welche keine oxidative Addition eingeht.^[44] Somit sinkt die Anzahl aktiver $\text{Pd}(0)$ -Komplexe bei hoher Konzentration an Alkin. Generell kann man sagen, dass der *Sonogashira*-Cyclus umso schneller abläuft, je mehr sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Schritte annähern. In der Regel ist die Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Addition schneller als die der Transmetallierung. Im Fall, dass die oxidative Addition langsamer als die Transmetallierung ist (z.B. bei Arylchloriden), kann man die Effizienz des Katalysezyklus erhöhen, in dem man die Konzentration der Alkine verringert.^[45] Dies erreicht man z.B. durch kontinuierliche Zugabe des Alkins zu der Reaktionsmischung. Darüber hinaus kann eine zu starke Koordination an das Produktalkin zu einer unvollständigen Kupplung führen.



Schema 12: Katalysezyklus der *Sonogashira*-Kreuzkupplung.

4.1.1.3 Katalysatorsysteme für die *Sonogashira*-Kupplung

Üblicherweise werden Phosphor-Palladium-Komplexe mit Kupfer(I)-Salzen für die *Sonogashira*-Kupplung verwendet. Der $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -Komplex wird oft als Palladiumquelle verwendet, da er äußerst oxidationsstabil gegenüber Luftsauerstoff ist. Dieser Komplex muss zunächst reduziert werden, wobei das Homokupplungsprodukt des Alkins entsteht (Schema 13). Als Alternative wird oft $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ verwendet, welcher *in situ* unter Abspaltung zweier Liganden den aktiven Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ bildet. Dieser liegt jedoch oft nur in geringen Mengen im Reaktionsgemisch vor und kann bei milden Reaktionsbedingungen zu einer geringeren katalytischen Aktivität führen.^[46]

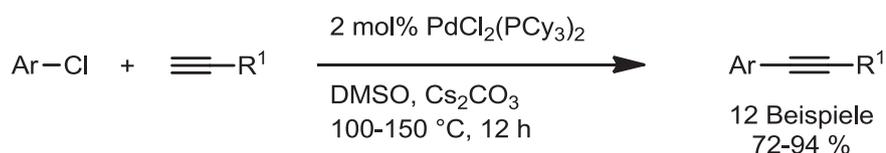


Schema 13: Vermutliche Bildung des aktiven Palladiumkatalysators.

Abseits der einfachen Palladiumkatalysatoren stellen sich mehrere Probleme bei der Entwicklung weiterer Katalysatorsysteme. Zum einen soll verhindert werden, dass bei harschen Reaktionsbedingungen das Homokupplungsprodukt gebildet wird und zum anderen sollen unreaktive Arylspezies wie Arylchloride umgesetzt werden. Um die Reaktivität der Katalysatoren zu steigern kann man elektronenreichere Liganden oder Liganden mit hohem sterischen Anspruch verwenden. Dieser hohe sterische Anspruch begünstigt die Bildung eines mono-Liganden-Komplexes, welcher wesentlich schneller die oxidative Addition eingeht. *Hartwig et al.* konnten mit sterisch anspruchsvollen Liganden verschiedene dreifach koordinierte Komplexe nach der oxidativen Addition isolieren.^{[47],[48],[49],[50]} Wählt man außerdem eine kupferfreie *Sonogashira*-Reaktion, kann man das teilweise unerwünschte Homokupplungsprodukt vermeiden.^[51] Kupferfreie *Sonogashira*-Kupplungen bieten auch Vorteile für die Entwicklung von Ein-Topf-Synthesen, welche unter Umständen eine Kupferabstinenz für Folgereaktionen benötigen.^[52]

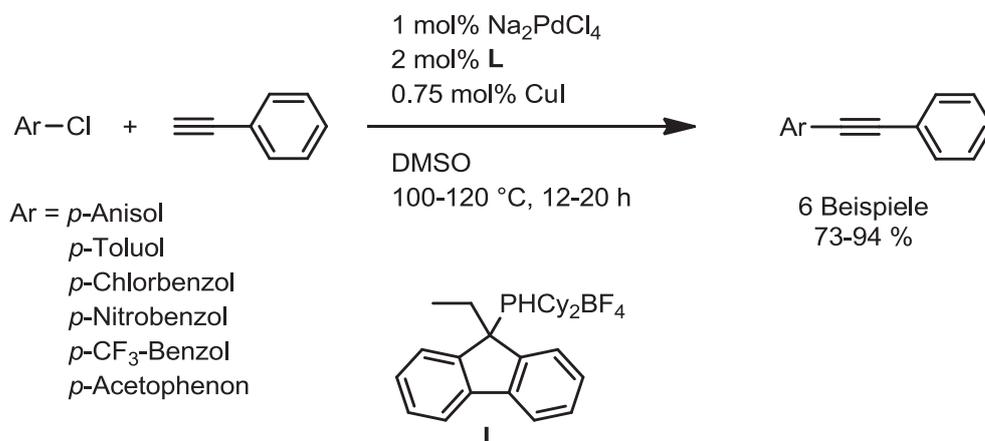
Die erste Alkin-Kupplung mit Arylchloriden beschrieben *Cassar et al.*^[53] noch im selben Jahr (1975), in dem *Sonogashira* und *Hagihara* ihre kupferkatalysierte Variante vorstellten. Für die Umsetzung von unreaktiven Arylbromiden konnten *Fu et. al.* im Jahre 2000 eine Methode entwickeln, um bei Raumtemperatur unter Verwendung von $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, CuI und mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden $t\text{Bu}_3\text{P}$, Alkine zu koppeln. Andere gängige Phosphan-Liganden wie PPh_3 oder dppf liefern weitaus schlechtere Ergebnisse. Hierbei ist zu beachten, dass der Palladiumkatalysator instabil gegenüber Luftsauerstoff ist.^[54]

2006 konnte *Hua* und *Yi* mit einer kupferfreien Variante, einem $\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ Katalysator und Cäsiumcarbonat in DMSO verschiedene Arylchloride bei 100-150 °C umsetzen. Der Katalysator zeigte erstaunliche Aktivität bei Abwesenheit von Kupfersalzen. Es konnten sowohl elektronenarme sowie elektronenreiche Verbindungen umgesetzt werden (Schema 14).^[55]



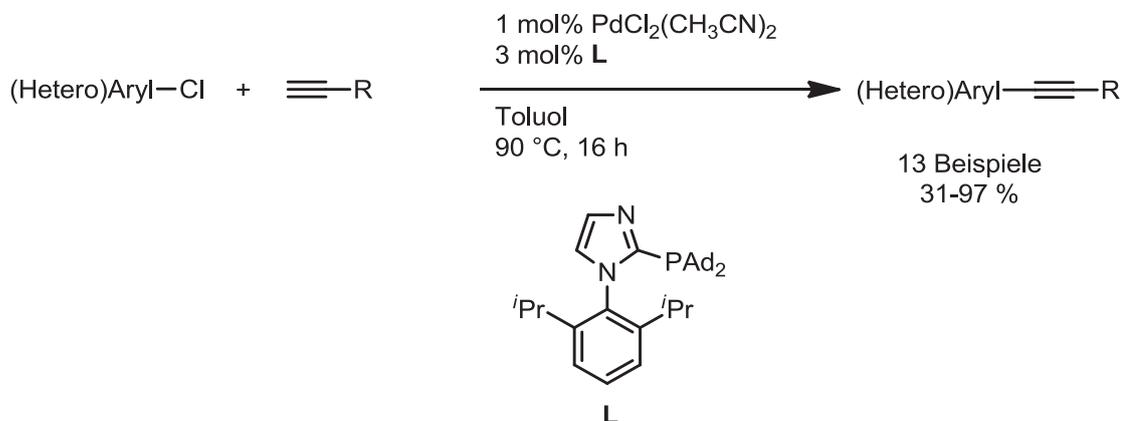
Schema 14: Reaktionsbedingungen für Arylchloride nach *Hua* und *Yi*.^[55]

Kurze Zeit später veröffentlichte *Fleckenstein* und *Plenio* einen Phosphorliganden **L**, der schon bei einer äußerst geringen Palladiumbeladung (0.0033 mol% Na_2PdCl_4) eine TON von bis zu 25.000 zeigt. Auch können Arylchloride mit diesem Katalysatorsystem mit sehr guter Ausbeute und bei relativ milden Bedingungen umgesetzt werden (Schema 15).^{[56],[57]}



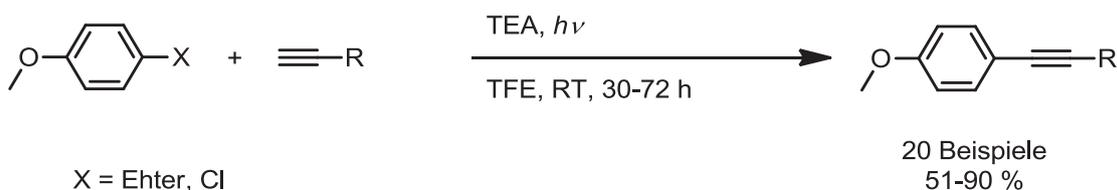
Schema 15: Reaktionsbedingungen nach *Fleckenstein* und *Plenio*.^[56]

Beller et al. konnten schließlich 2009 zeigen, dass mit einer Variante des von *Buchwald* entwickelten XPhos-Katalysators, Arylchloride bei milden Reaktionsbedingungen und ohne Co-Katalysator umgesetzt werden können (Schema 16).^[58]



Schema 16: Milde Reaktionsbedingungen für die Sonogashira-Kupplung mit (Hetero)Arylchloriden nach *Beller et al.*^[58]

Eine Alternative zu den üblichen Reaktionsbedingungen der *Sonogashira*-Kupplung, bildet die photochemische Kreuzkupplungsvariante. Hier konnte der Arbeitskreis um *Albini et al.* eine Methode aufzeigen, um Arylchloride oder auch Arylester, mit TEA als Base und in Trifluorethanol (TFE) als Lösemittel, in guten Ausbeuten bei relativ langen Reaktionszeiten umzusetzen (Schema 17).^[59]



Schema 17: Photoinduzierte Sonogashira-Kupplung nach *Albini et al.*^[59]

Zur Herstellung von Alkinonen kann beispielsweise von einem Säurechlorid oder einer Kohlenstoffmonoxidquelle mit Arylhalogeniden gestartet werden. Die Variante über Säurechloride konnte im Arbeitskreis *Müller* erfolgreich umgesetzt werden und führte zu Eintopf-Sequenzen für diverse Heterocyclen. So konnte unter anderem gezeigt werden, dass ein Äquivalent Base zu einer höheren Katalysatoreffizienz führte.^[60] Die so erhaltenen Säurechloride können dann für die Synthese diverser Heterocyclen wie Pyrimidine,^[61] Pyrazole,^[62] Oxazole^[63] und Thiophene^[64] eingesetzt werden. Die palladiumkatalysierte Carbonylierungs-Reaktion von Arylhaliden mit Nucleophilen, ist eine weitere Methode um an

Alkinone zu gelangen. So kann Iodferrocen in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre mit dem Katalysatorsystem $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{CuI}$ bereits bei 60 °C in THF in guten Ausbeuten gekuppelt werden.^{[65],[66]}

Supported Palladium katalysierte *Sonogashira*-Reaktionen sind wegen ihrer Wiederverwendbarkeit bei industriellen Prozessen beliebt. Dabei ist der Ligand mit einem Linker auf SiO_2 immobilisiert und koordiniert an die entsprechenden Metalle. Auch können solche Liganden in Polymere implementiert werden und zeigen dabei erstaunliche Katalysatoraktivitäten. Eine Alternative zu den immobilisierten *supported* Katalysatoren bietet die Verknüpfung an Eisenpartikel, welche mit einem Magneten aus dem Reaktionsgefäß recycelt werden können.^[67] Als Beispiel ist ein Palladium-P,N,O-Komplex von *Lee et al.* aufgeführt, welcher unter äußerst milden Bedingungen Arylchloride kuppeln kann (Abbildung 14).^[68]

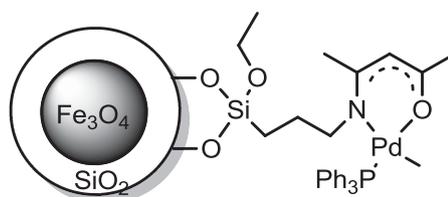
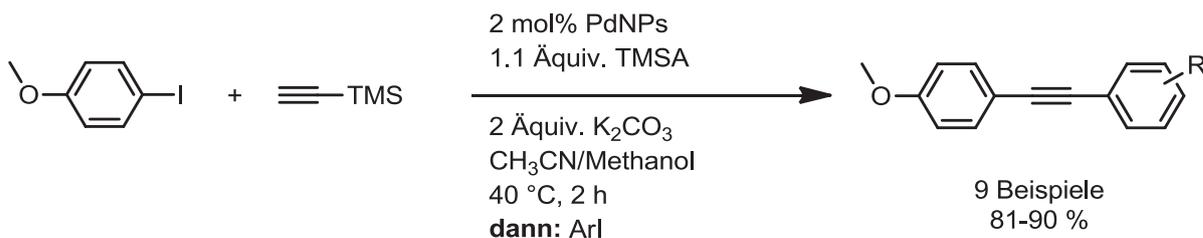


Abbildung 14: Von *Lee et al.* entwickelter *supported* Palladiumkatalysator.^[68]

Es gibt nur wenige Literaturstellen für eine nachfolgende *Sonogashira*-Reaktion am gekuppelten Alkin. Zur Synthese unsymmetrisch substituierter Arylalkine nutzten *Lee et al.* eine decarboxylierende Entschützung des Alkins um eine nachfolgende zweite Kreuzkupplung anzuschließen.^[69] Andere Arbeitsgruppen benutzen TMSA als Schutzgruppe und entfernten sie mittels eines Gemischs aus DBU/Wasser^[70] oder KOH/Wasser^[71]. Beide Arbeitsgruppen verdeutlichten, dass Wasser eine entscheidende Rolle für eine Entschützung und gleichzeitig *Sonogashira*-Kupplung spielt. Auch wurden *supported* Palladiumkatalysatoren auf Silica benutzt, wobei die Entschützung mit TBAF eingeleitet wurde.^[72] Im Jahr 2014 stellten *Chand et al.* eine effizientere Methode zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Diarylacetylenen vor. Hierbei wurden Palladiumnanopartikel in einem Acetonitril/Methanol-Gemisch und K_2CO_3 als Base benutzt um die doppelte Kupplung einzuleiten (Schema 18).^[73]

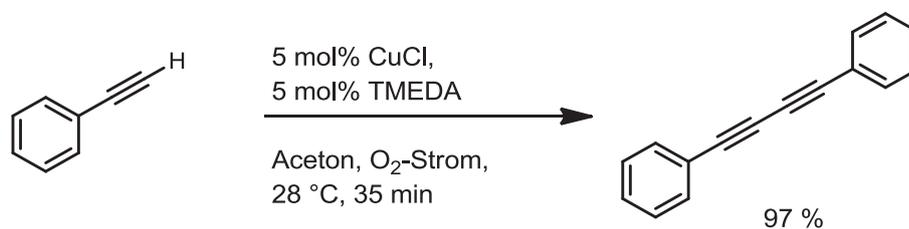


Schema 18: Synthese von unsymmetrischen Diarylacetylenen nach *Chand et al.*^[73]

4.1.2 Glaser- und Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung

Butadiene können in symmetrisch und unsymmetrisch substituierte konjugierte Alkine eingeteilt werden. Wenn auch die symmetrisch substituierten Butadiene heutzutage gut zugänglich sind, so ist die Synthese ihres unsymmetrisch substituierten Pendant weiterhin umständlich.

Die *Glaser-Eglinton-Hay* Kupplung repräsentiert den klassischen Weg zur Herstellung symmetrisch substituierter Butadiinsysteme unter oxidativen Bedingungen. *Carl Glaser* berichtete 1868 erstmals über die heute unter dem Namen *Glaser-* oder *Glaser-Hay-*Kupplung bekannte Synthese von symmetrisch substituierten Diinen mit Hilfe von Kupfer(II)salzen, Ammoniak und Luftsauerstoff.^{[74],[75]} 1955 zeigten *Baxendale* und *Westcott*, dass Kupfer(II)ionen das oxidierende Reagenz darstellt.^[76] *Eglinton*^[76] und *Sondheimer*^[77] fanden 1957 eine effektive Synthese zur Darstellung cyclischer Diene mittels Kupfer(II)acetat in einem Gemisch aus Pyridin und Methanol. *Hay et al.* erzielten 1962 eine wesentliche Verbesserung der Reaktionsbedingungen. Kupfer(I)salze erwiesen sich als deutlich reaktiver als die meisten Kupfer(II)-Quellen bei Verwendung der Aminbase *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin. Mit diesen veränderten Reaktionsbedingungen gelang es ihm das Reaktionsprodukt mit einer Ausbeute von 97 % zu isolieren (Schema 19).^[78]



Schema 19: Bedingungen nach *Hay et al.*^[78]

Ein Überblick über in jüngster Vergangenheit entwickelte Katalysatorenssysteme findet sich im Übersichtsartikel von *Shi* und *Lei*.^[79]

Die konjugierten Diene sind wichtige Bausteine in der Organischen Chemie.^[80] Sie dienen als Vorstufen für potente chemische Verbindungen in der Medizin,^{[81],[82],[83],[84]} in den Materialwissenschaften^{[85],[86]} oder auch als Vorstufe für Heterocyclen.^{[87],[88],[89]} In der Natur kommen sie als langkettige Verbindungen vor,^[90] die ausgiebig von *Bohlmann et al.* isoliert und untersucht worden sind (Abbildung 15).^[91]

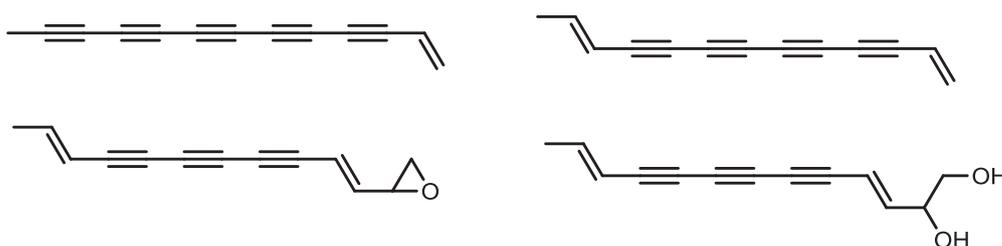
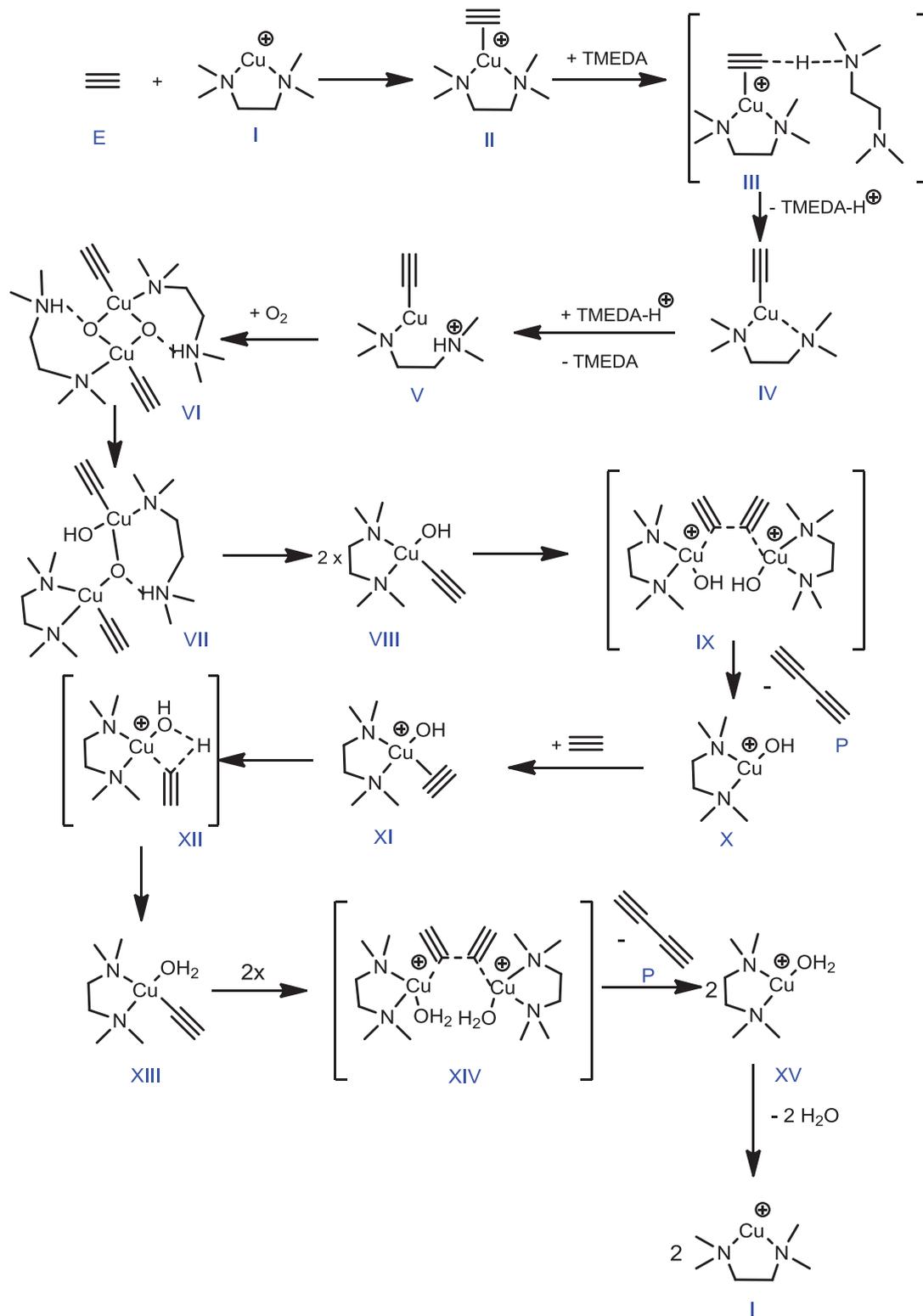


Abbildung 15: Ausgewählte Verbindungen isoliert aus der Gattung *Carthamus*.^[91]

Wegen der stäbchenartigen Struktur der konjugierten Alkine kristallisieren diese meist nadelförmig. Diese Eigenschaft lässt sich gut für die Reinigung langkettiger Alkine ausnutzen. Der Nachteil dieser guten Kristallisierbarkeit liegt in der daraus resultierenden schlechten Löslichkeit und dementsprechend möglichen Problemen bei der weiteren Umsetzung konjugierter Alkine. Darüber hinaus sind Alkine stabil gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und zeigen zudem eine hohe thermische Stabilität. Das längste synthetisierte konjugierte Alkin besitzt 22 Acetyleneinheiten, wobei Strukturen ab acht Acetyleneinheiten eine leichte Biegung aufweisen. Trotz der chemischen Stabilität konjugierter Alkine können sie bei Bestrahlung mit UV-Licht vernetzte Polymere bilden, welche in der Materialforschung Anwendung finden.^{[92],[93]}

Der Mechanismus der *Glaser-Kupplung* ist noch nicht eindeutig geklärt. Kupfer(II)-Ionen stellen nach *Bohlmann et al.* das Oxidationsmittel dar.^[94] Wichtig sind jedoch die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Kupfers im Zusammenspiel mit denen des Sauerstoffs. Dieser soll mit der Kupfer(I)-Quelle sowie des Amins ein Addukt bilden.^[95] *Fomine et al.*^[96] veröffentlichten 2002 eine DFT-Studie über den Mechanismus der *Glaser-Kupplung* unter *Hay*-Bedingungen (Schema 20).^[78] Dabei formt TMEDA einen starken Komplex (I, Schema 20) mit CuCl, wobei dieses am Acetylen koordiniert (II, Schema 20). Hierbei wird ähnlich der *Sonogashira-Kupplung* die C-H Bindung am Acetylen geschwächt. Ein weiteres TMEDA-Molekül koordiniert nun an das acide Proton (III, Schema 20) und spaltet dies im nächsten Schritt ab, wodurch das Kupfer eine kovalente Bindung mit dem Acetylen formt (IV, Schema 20). Anschließend wird das Amin durch das TMEDA-H⁺

protoniert (V, Schema 20). Der Sauerstoff oxidiert Cu(I) zu Cu(III) (VI, Schema 20), wobei der Sauerstoff zwei Kupferacetylene überbrückt. Die treibende Kraft, die zum Diacetylen (P, Schema 20) führt, hängt mit der Änderung der Oxidationsstufe des Kohlenstoff-Atoms im Acetylenfragment (VI, Schema 20) von -I zur Oxidationsstufe 0 (im Diacetylen (P, Schema 20)) und der Änderung der Oxidationsstufe des Cu(III) (VI, Schema 20) zu Cu(II) (X, Schema 20) zusammen. Nachdem das Diacetylen (P, Schema 20) gebildet ist, hat das Kupfer (X, Schema 20) die Oxidationsstufe II angenommen. Es koordiniert ein weiteres Alkin an das Kupfer (XI, Schema 20) und im Anschluss entsteht ein Kupferacetylid (XIII, Schema 20). Ähnlich wie beim Übergangszustand (VI, Schema 20) bilden sich die beiden überbrückten Kupferacetylide (XIV, Schema 20). Nachdem erneut ein Diacetylen (P, Schema 20) entsteht, spaltet das Molekül (XV, Schema 20) ein H₂O ab. Somit wird der anfängliche Kupferkomplex in der Oxidationsstufe I regeneriert (I, Schema 20). Der Cyclus kann nun von vorne beginnen.^[75]



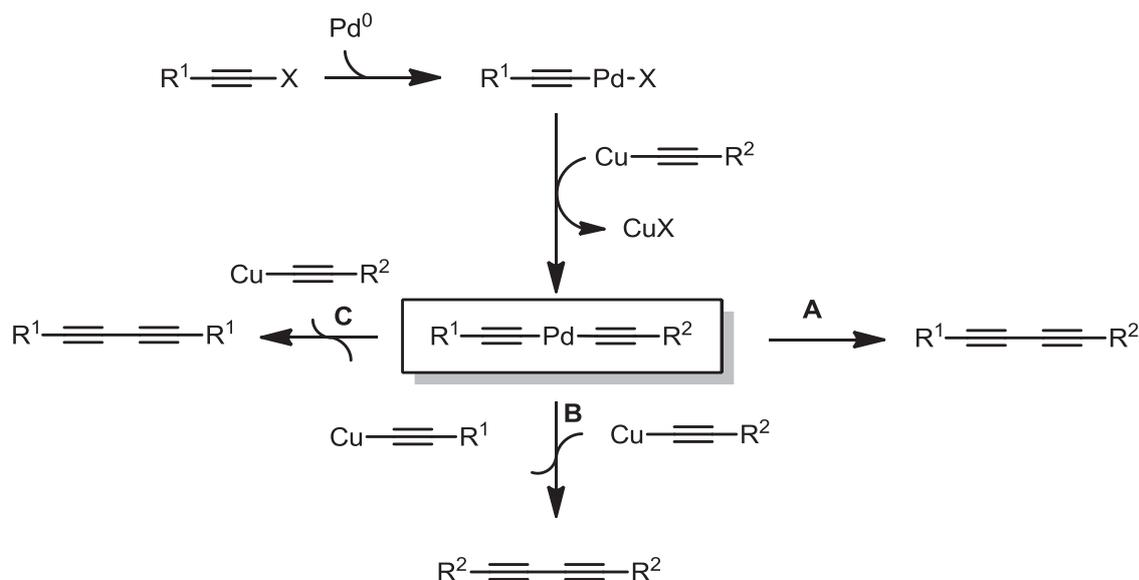
Schema 20: Möglicher Mechanismus der *Glaser-Hay*-Kupplung nach *Fomine et al.*^{[75],[96]}

Neuere Arbeiten berichten über eine katalytische Wirkung von Palladium im Reaktionsgemisch.^{[97],[98],[99],[100]} Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat oder auch elementares Iod können alternativ als Oxidationsmittel verwendet werden.^[101] Die Arbeiten von *Beifuss et al.* beschäftigten sich mit dem Einfluss der Base sowie der Liganden und konnten zeigen, dass gute Ergebnisse mit DBU als Base und TMEDA als Ligand zu erzielen sind. Bei der Kupplung von aliphatischen Alkinen ist DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan) mit TMEDA empfehlenswert.^[102] Neue Arbeiten berichten außerdem über eine lösemittelfreie Variante der *Glaser*-Kupplung.^[103]

Wenn die *Glaser*-Kupplung unerwünscht ist, kann sie verhindert werden, indem statt einer oxidativen Atmosphäre anaerobe Bedingungen verwendet werden^[104] oder beispielsweise das Acetylen langsam während der *Sonogashira*-Reaktion zugegeben wird.^[105] Weiterhin verhindert eine kupferfreie Reaktionsführung die Bildung von Homokupplungs-Produkten. Eine weitere Möglichkeit ist die Erzeugung eines Zwei-Phasensystems um den Durchtritt einer oxidativen Atmosphäre zu verhindern.

Unsymmetrisch substituierte Butadiine sind weit häufiger in der Natur vertreten als ihre symmetrisch substituierten Pendanten und führen zu einer höheren Diversität für Multikomponentenreaktionen.^[79] Zwei wichtige Methoden für die Herstellung dieser Verbindungen sind die *Cadiot-Chodkiewicz* Kupplung^{[106],[107]} und *Fritsch-Buttenberg-Wiechell* (FBW) Umlagerung,^{[108],[109]} welche meist für die Herstellung langkettiger Acetylene verwendet werden.

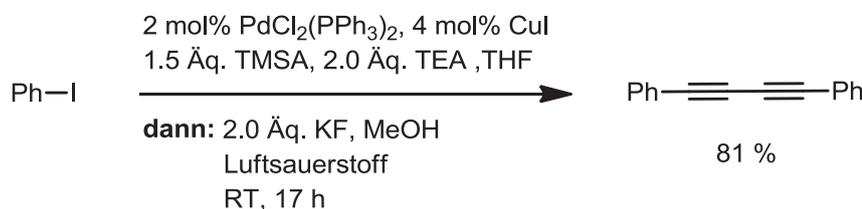
Cadiot und *Chodkiewicz* entwickelten ihre Methode zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Butadiine in den 1950er Jahren. Einfache Alkine lassen sich so in sehr guten Ausbeuten und bei relativ geringen Katalysatorbeladungen herstellen. Einer der Nachteile ist das häufige Auftreten von Homokupplungs-Nebenprodukten. Der Mechanismus der Heterokupplung wurde von *Shi et al.* postuliert (Schema 21).^[110] Während der Syntheseweg **A** (Schema 21) das gewünschte Heterokupplungsprodukt liefert, kommt es manchmal zu einem Austausch des Alkins am bereits gebildeten Palladiumkomplex, was zum unerwünschten Homokupplungs-Produkt führt (**B** und **C**, Schema 21).



Schema 21: Vermuteter Mechanismus der palladium- und kupferkatalysierten *Cadiot-Chodkiewicz* Kupplung.^[110]

4.1.3 Sonogashira-Glaser-Sequenz

Die Suche nach effizienten Synthesemethoden für Butadiine führte im Arbeitskreis *Müller* zu der Entwicklung der *Sonogashira-Glaser*-Sequenz (Schema 22). Ausgehend von Aryliodiden stellt diese Methode eine einfache und leicht zu handhabende, konsekutive Synthese für symmetrisch substituierte Diene dar.^[30] Dieses Verfahren wurde bereits für die Synthese von 2,5-disubstituierten Thiophenen genutzt.^[89] Der große Vorteil dieser Sequenz ist, dass man die Isolierung der reaktiven bzw. instabilen Zwischenstufe verhindert, welche sich zersetzen und zum Teil explosive Gemische bilden könnte. Mit dieser Sequenz ist es möglich die kupferkatalysierte *Sonogashira*-Kupplung auszunutzen, um mit einer *Glaser*-Kupplung symmetrisch substituierte 1,3-Butadiine zu synthetisieren.

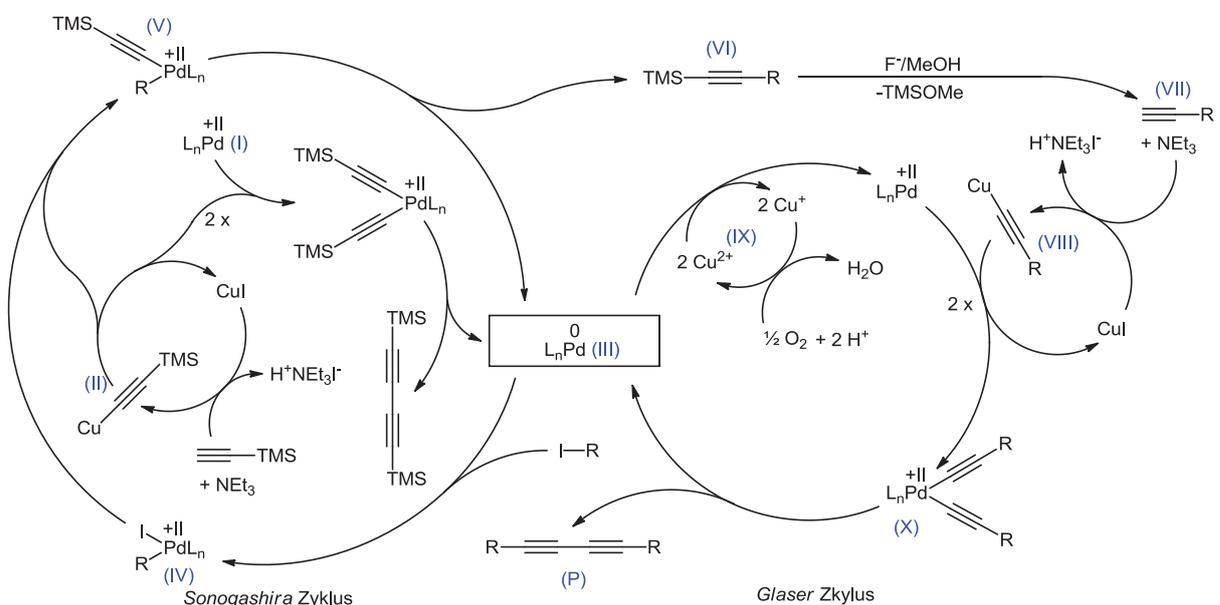


Schema 22: Reaktionsbedingungen der *Sonogashira-Glaser*-Sequenz.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das bei der *Sonogashira*-Kupplung gebildete Ammoniumsalz sich positiv auf die *Glaser*-Kupplung auswirkt. Insgesamt konnten 26 Verbindungen mit Ausbeuten von 51 bis 93 % synthetisiert werden. Die verwendeten

Aryliodide können dabei elektroneutral, elektronenziehend oder auch elektronenschiebend sein.

Aus den Ergebnissen der Arbeiten im Arbeitskreis *Müller* wurde der Reaktionsmechanismus hergeleitet (Schema 23).^[75] Der Palladium(II)-Präkatalysator (I, Schema 23) wird vom Cu-TMS-Acetylid (II, Schema 23) zu dem aktiven Palladium(0)-Katalysator (III, Schema 23) reduziert. Anschließend erfolgt eine oxidative Addition (IV, Schema 23) am Katalysatorsystem, das von dem gebildeten Kupferacetylid transmetalliert wird (V, Schema 23). Nach der reduktiven Eliminierung bildet sich der aktive Palladium(0)-Komplex (III, Schema 23) sowie das TMS-geschützte alkylierte (Hetero)Aryl (VI, Schema 23). Letzteres wird *in situ* mit KF und MeOH entschützt (VII, Schema 23) und mittels einer Aminbase und Kupfer(I) zum entsprechenden Kupferacetylen umgewandelt (VIII, Schema 23). Die Oxidation des Palladium(0)-Komplex im *Glaser-Cyclus* ähnelt dem der *Wacker-Oxidation*. Dabei wird Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert und mittels Luftsauerstoff wieder reoxidiert (IX, Schema 23).^[111] Nun werden zwei Acetylen-Reste von Cu(I) auf den Palladiumkomplex transmetalliert (X, Schema 23) und es formt sich nach der reduktiven Eliminierung das gewünschte Homokupplungsprodukt (P, Schema 23). Somit wird ein halbes Äquivalent Wasser bei dieser Sequenz gebildet, was unter Umständen Probleme bei weiteren Ein-Topf-Umwandlungen verursachen kann.



Schema 23: Mechanismus der *Sonogashira-Glaser-Sequenz* von *Müller et al.*^{[30],[75]}

4.1.4 Synthesestrategien ausgehend von Butadiinen

Es gibt zahlreiche Synthesemethoden aufbauend auf Butadiinsystemen. Nachfolgend werden einige ausgewählte Verbindungsklassen vorgestellt und Methoden diskutiert, welche in Multikomponentenreaktionen implementiert werden könnten (Abbildung 16). Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Etablierung neuartiger Synthesen von funktionellen Heterocyclen. Generell sind vor allem die schwefel-, stickstoff- sowie sauerstoffhaltigen Heterocyclenklassen von Interesse. Abseits dieser Heterocyclen gibt es Synthesebeispiele von Silizium-^[112] und Germanium-Heterocyclen,^[113] die in dieser Arbeit nicht behandelt werden.

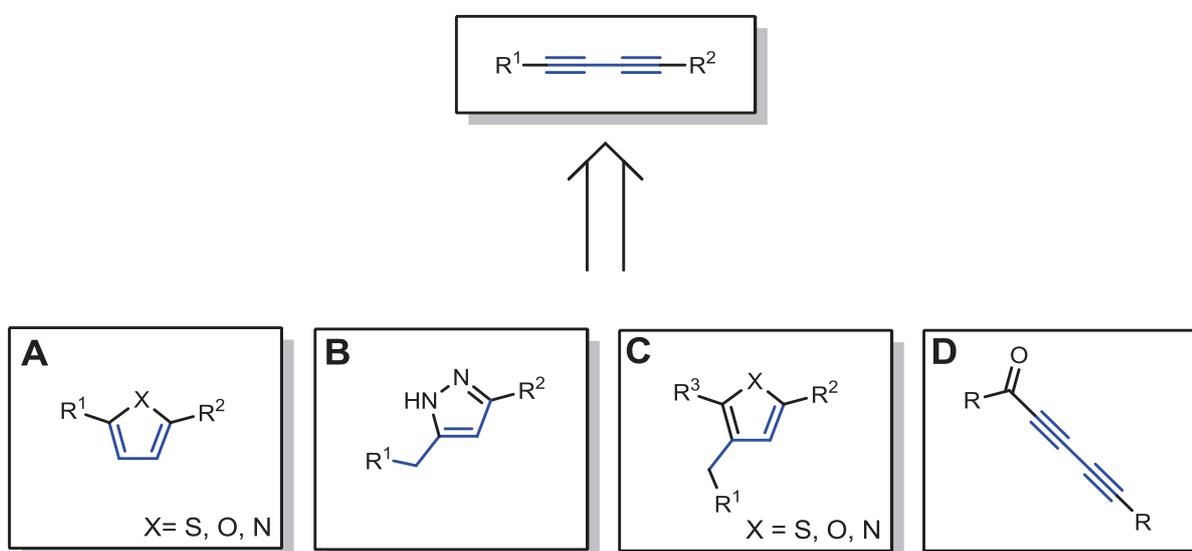


Abbildung 16: Synthesemöglichkeiten basierend auf Butadiineinheiten.

Die Synthese von Heterocyclen mit einem Fremdatom liefert, bei symmetrisch sowie unsymmetrisch substituierten Butadiinen, einen wohldefinierten Aromaten (Abbildung 16, **A**). In der Literatur ist bereits die Synthese von Thiophenen, Furanen sowie Pyrrolen beschrieben worden. 2,5-substituierte Thiophene konnten bereits erfolgreich in einer effizienten Ein-Topf-Sequenz von *Urselmann et al.* hergestellt werden.^[89] Dahingegen erfolgt die Synthese von Pyrrolen meistens in purem Amin.^{[114],[115]} Die übliche Verwendung eines Amins als Lösemittel ist für eine Ein-Topf-Sequenz nicht anwendbar. Neuere Strategien verwenden komplexe Goldkatalysatoren, die in der Lage sind Pyrrole unter milden Bedingungen zu bilden.^[116] Die Verwendung von Goldkatalysatoren kann sich aber in einer Ein-Topf-Sequenz als kompliziert erweisen. Mit einer ähnlichen, goldkatalysierten Variante konnten auch Furane hergestellt werden.^[117]

Heterocyclen, die mehr als ein Heteroatom besitzen (Abbildung 16, **B**), reagieren nur unter bestimmten Bedingungen regiospezifisch. So gibt es mehrere Beispiele von *Bao et al.*, welche mit Hilfe einer *Cope*-Typ Hydroaminierung^[118] Pyrazole^{[119],[120]} sowie Isoxazole^[121] synthetisieren konnten. Wenngleich vier verschiedene Isomere bei der Synthese von Pyrazolen denkbar sind, so können spezielle unsymmetrisch substituierte Butadiine regioselektiv reagieren. Dennoch ist die Verwendung dieser Art von Reaktionsführung limitiert auf spezielle Butadiinsysteme. Die Synthese von wohl definierten Pyrazolen ist methodisch besser aus Alkinonen zu generieren.^[62]

Eine weitere Möglichkeit um unsymmetrisch substituierte konjugierte Heterocyclen zu generieren ist der Einsatz von benzylständigen Säurefunktionalitäten wie Thiolen, Alkoholen oder Aminen (Abbildung 16, **C**). Es konnten bereits *Freeman et al.* zeigen, dass der Einsatz von Methanthiolen zu konjugierten Heterocyclen führt.^{[122],[123]} Nutzt man nun die *Sonogashira-Glaser*-Sequenz, welche symmetrische Butadiine liefert und verwendet man eine modifizierte Methode nach *Freeman et al.*, so erhält man aus den zuvor symmetrisch substituierten Butadiinen, unsymmetrisch substituierte konjugierte Heterocyclen.

Die Synthese von unsymmetrisch substituierten Butadiinen zur Entwicklung von MCR ist bisher nur über die *Cadiot-Chodkiewicz* Kupplung denkbar (Abbildung 16, **D**). Es fehlen alternative Methoden zur Synthese unsymmetrisch substituierter Butadiine. Demnach steht die Entwicklung eines geeigneten Synthesebausteins im Vordergrund. Die Verknüpfung dieses Bausteins mit einem Säurechlorid führt z.B. zu einem Pentadiinon, welches unter anderem optimal für die Synthese von Pyrazolen oder Pyrimidinen geeignet ist.

4.2 Methoden

4.2.1 Mikrowellentechnik

Eine ausführliche Beschreibung der Mikrowellentechnik ist in der Dissertation von *Benjamin Willy* zu finden.^[124]

Die Mikrowellenstrahlung als unkonventionelle Heizquelle für die Synthese organischer Verbindungen setzte sich mit den Pionierarbeiten von *Gedye* im Jahre 1986 durch.^[125] Bis heute steigt die Zahl an Publikationen auf diesem Gebiet stark an. Die meist kürzere Reaktionsdauer der mikrowellen-gestützten Synthese, die u.a. die Verwendung isotopenmarkierter Arzneistoffe mit kurzen Lebensdauern ermöglicht, ist neben der Generierung hoher Umsätze, eine Möglichkeit labile Katalysatoren einzusetzen.^[126]

Im Gegensatz zum konventionellen Heizen (z.B. in einem Ölbad) besteht mit einem Mikrowellenreaktor die Möglichkeit bei bestimmten Molekülen elektromagnetische Wellen direkt in Wärme umzuwandeln. Die Effizienz dieses Vorgangs hängt direkt mit dem Dipolmoment der zu erwärmenden Substanz zusammen. Während der Bestrahlung versucht das polare Molekül sich im entstandenen elektrischen Feld auszurichten. Führt man dies mit einer hohen Frequenz durch, so erwärmt sich das Medium aufgrund der Rotation der Moleküle (Abbildung 17). Dementsprechend richten sich nur Moleküle mit einem Dipolmoment aus, während unpolare Kohlenwasserstoffe nicht erwärmt werden.

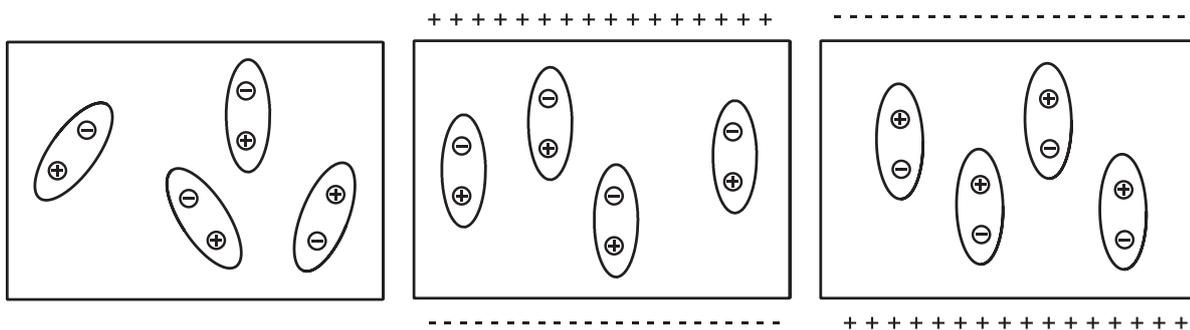


Abbildung 17: Ausrichtung der Moleküle in flüssiger Phase.^[127]

Das Reaktionsmedium spielt somit eine wichtige Rolle bei der Synthese im Mikrowellenreaktor. Während polare Lösemittel die elektromagnetischen Wellen absorbieren und die gewonnene Energie als Stöße an die Reaktanden abgeben, sind bei der Wahl eines unpolaren Lösemittels die Reaktanden die Teilchen, welche die dielektrische Strahlung direkt absorbieren. Demnach tritt der spezifische (nicht thermische) Mikrowelleneffekt gerade bei der Verwendung von unpolaren Lösemitteln auf.^[127]

Während beim konventionellen Heizen die Wärmezufuhr oberflächlich geschieht, findet die dielektrische Erwärmung im Reaktionsvolumen statt. *Schanche* erstellte ein Temperaturprofil, welches diese Eigenschaften veranschaulicht (Abbildung 18).^[128]

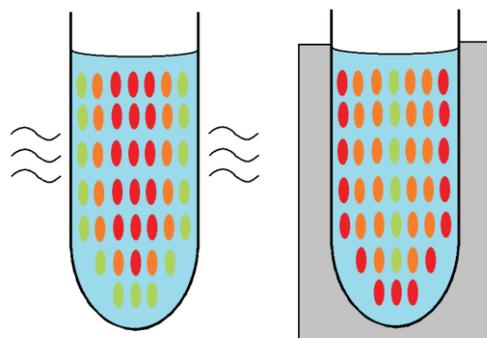


Abbildung 18: Schematisches Temperaturprofil nach *Schanche* (Links: Mikrowellenreaktor; Rechts: Ölbad).^[128]

In der Literatur finden sich etliche Veröffentlichungen über einen sogenannten „Mikrowellen-Effekt“. So wird beschrieben, dass beim Einsatz eines Mikrowellenreaktors reinere Produkte isoliert werden können, die Synthese bessere Ausbeuten liefert oder Selektivitäten verändert werden können. Diese Effekte sollen auf thermische und nicht thermische Effekte zurückzuführen sein und werden immer noch kontrovers diskutiert.^[126]

Bei den thermischen Effekten handelt es sich weitestgehend um lokale Überhitzung der bestrahlten Moleküle, wobei sich sogenannte „hot spots“ (deutsch: Heiße Stellen) bilden. Dieses Verhalten wurde von *Mingos* untersucht, welcher die Zersetzung von H_2S über $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}$ verfolgte. Der höhere Umsatz bei der Bestrahlung im Mikrowellenreaktor wurde auf die Bildung von „hot spots“ zurückgeführt. Demnach sollen lokale Temperaturen von 100-200 K über der eigentlichen Reaktionstemperatur entstanden sein.^[129] Außerdem ist zu erwähnen, dass durch die Mikrowellenstrahlung ein globales Überhitzen über den eigentlichen Siedepunkt des Solvens möglich ist. Bedenkt man, dass bei lokaler Überhitzung wesentlich höhere Temperaturen in einem kleinen Bereich erreicht werden und dieser exponentiell in die Reaktionsgeschwindigkeit (*Arrhenius*-Gleichung) eingehen, so lassen sich diese kürzen Reaktionsdauern erklären.

Zudem soll ein wesentlicher Effekt die Herabsetzung der Aktivierungsenergie der Reaktionen sein. Dies wird zurückgeführt auf die erhöhte Ordnung als Konsequenz der Ausrichtung der Dipole im Mikrowellenfeld. Diese Effekte werden als spezifische oder nicht thermische Mikrowelleneffekte bezeichnet.^{[127],[130]}

Es spricht einiges gegen etwaige Mikrowelleneffekte.^[126] Es soll ausschließlich die Bildung von „hot spots“ für eine Differenz zwischen konventionellem und dielektrischen Heizen verantwortlich sein. Außerdem herrscht die Meinung, dass sich die Kinetik nicht verändert und Beobachtungen auf eine nicht exakte thermische Steuerung zurückzuführen sind.^{[131],[132],[133],[134]} Auch wenn dieser Effekt nur auf die lokale Überhitzung zurückzuführen wäre, überzeugt der Erfolg sowie die einfache Handhabung dieser Technik.^{[135],[136]}

4.2.1.1 Angewandtes Verfahren

Der Mikrowellenreaktor der Firma CEM GmbH, Kamp-Lintfort, wurde für die Synthesen benutzt. Eine Kalibrierung der Temperatur erfolgte in einem offenen Reaktionsgefäß, wobei Wasser zum Sieden gebracht und anschließend mit einem Thermometer vermessen wurde.

Für die Reaktionen im Mikrowellenreaktor wurden die jeweiligen Reaktionsgefäße mit dem entsprechenden Deckel versehen und bei konstanter Temperatur geheizt. Die Temperatur

wurde durch den Mikrowellenreaktor mittels Druckluft reguliert. Der Mikrowellenreaktor benötigte ca. eine Minute um die gewünschte Reaktionstemperatur (130 °C) zu erreichen und brauchte jeweils 5 min um die Reaktionslösung nach beendeter Heizphase auf 50 °C abzukühlen.

4.2.2 Fluoreszenz-, UV/Vis-Spektroskopie und Quantenausbeute

Als Lumineszenz wird die Emission eines Photons beim Übergang eines Elektrons aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand verstanden. Lumineszenz ist in zwei Kategorien unterteilt, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Fluoreszenz kommt typischerweise bei organischen Molekülen mit einem ausgedehnten π -System vor. Als Erstes wurde dieser Effekt von Sir John Fredrick William Herschel im Jahre 1845 beschrieben.^[137] Er beschrieb eine „ungewöhnliche, schöne blaue Farbe“ an der Oberfläche einer Lösung aus Chinin. Am besten wird der Prozess von Absorption und Emission mit einem *Jablonski*-Diagramm veranschaulicht (Abbildung 19).

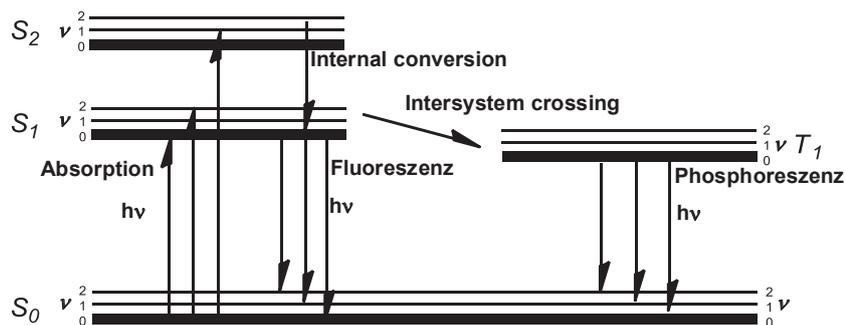


Abbildung 19: Eine Abbildungsweise für das *Jablonski*-Diagramm.

Die für die Absorption benötigte Energie stammt meistens aus der Energie eines eingestrahnten Photons, da der Energieunterschied zwischen dem S_0 - und S_1 -Zustand (S -Zustände = Singulett-Zustände) zu groß für eine thermische Anregung ist (Abbildung 19).

Um diese Prozesse zu verstehen, muss man sich mit den Zeitskalen der einzelnen Prozesse vertraut machen. Die Absorption geht nahezu komplett vom Schwingungsniveau $\nu = 0$ (Population beschrieben durch *Boltzmann*-Verteilung) aus und verläuft mit einer sehr hohen Geschwindigkeit von ca. 10^{15} s^{-1} . Die elektronische Anregung erfolgt vertikal nach dem *Franck-Condon* Prinzip (Kernschwingungsperiode ca. 10^{-13} s), wobei das Elektron meistens in den S_1 -Zustand gehoben wird und das entsprechende Schwingungsniveau mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (abhängig von der jeweiligen Wellenfunktion) besetzt wird. Dabei ist die Besetzung unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge des Lichtes, was dazu führt, dass die Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungsenergien immer gleich

aussehen („*Kasha's rule*“). Da die Schwingungsniveaus durch Stöße mit ihrer Umgebung depopuliert werden (interne Umwandlung, engl. „internal conversion“) und dies wesentlich schneller (10^{-12} s) als die Fluoreszenzlebensdauer (10^{-8} s) ist, erfolgt die Emission generell aus dem untersten Schwingungszustand ($v = 0$). Bei der Emission werden entsprechend der Absorption die einzelnen Schwingungsniveaus mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit besetzt. Dies hat zur Folge, dass die Emissionsspektren meistens ein Spiegelbild der Absorptionsspektren sind. Aus dem Schnittpunkt des Emissions- und Absorptionsspektrum kann man somit die Energiedifferenz zwischen den Zuständen S_1 und S_0 bestimmen (0-0-Übergang). Dies kann man näherungsweise als HOMO-LUMO Abstand annehmen.

Kommt es hingegen zu einem „intersystem crossing“, so ist das Elektron nicht wie bei den S-Zuständen zu den Grundzuständen gepaart, sondern liegt ungepaart vor (T_1 -Zustand). Hierbei ist die Rückkehr zum Grundzustand spinverboten und läuft üblicherweise im Bereich von Sekunden ab. Diesen Prozess nennt man Phosphoreszenz.

Aus dem *Jablonski*-Diagramm (Abbildung 19) kann man entnehmen, dass die Emissionsspektren bathochrom verschoben sein müssen. Denn bei jeder internen Umwandlung geht Energie in Form von Stößen an die Umgebung verloren. Dies beschrieb zuerst *Sir George G. Stokes* im Jahr 1852.^[138] Um diese Verschiebung des Emissionsspektrums zu sehen benutzte er Sonnenlicht als UV Lichtquelle und eine Lösung von Chinin als Fluorophor. Das Sonnenlicht wurde zunächst durch ein blaues Glas geleitet, was als Filter für Wellenlängen über 400 nm diente. Die Chininlösung betrachtete er anschließend durch ein gelbes, mit Wein gefülltes Glas was als Filter für Wellenlängen über 400 nm diente. So konnte er die Fluoreszenz der Chininlösung (ca. bei 450 nm) betrachten.

Die Quantenausbeute und die Fluoreszenzlebensdauer sind zwei wichtige Größen von Fluorophoren. Die Quantenausbeute ist die Summe von emittierten Photonen in Relation zu der Summe an absorbierten Photonen (Gl. 1.0).

$$\phi_f = \frac{\sum \text{emittierte Photonen}}{\sum \text{absorbierte Photonen}} \quad (\text{Gl. 1.0})$$

Wie dem *Jablonski*-Diagramm (Abbildung 19) zu entnehmen ist, wird die Quantenausbeute durch strahlenlose Übergänge in die S_0 Zustand verringert. Dies kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$\phi_f = \frac{k_{\text{Emission}}}{k_{\text{Emission}} + k_{\text{strahlenlose Übergänge}}} \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Es können auch desaktivierende Mechanismen zwischen zwei Molekülen stattfinden. Der denkbar einfachste Weg ist die Absorption des emittierten Photons von einem anderen Fluorophor. Dafür muss die Absorptionsbande mit der Emissionsbande des Fluorophors überlappen (Abbildung 20).

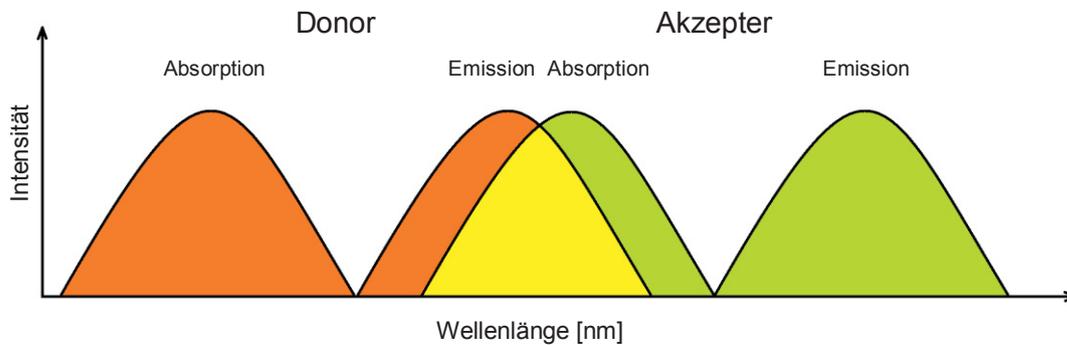


Abbildung 20: Überlappung der Emissionsbande des Donors mit der Absorptionsbande des Akzeptors.^[139]

Des Weiteren gibt es strahlungslose Übergänge bei der Annäherung zweier Chromophore durch den Raum. Der *Förster*-Resonanzenergietransfer (oder Fluoreszenz Resonanz Energietransfer FRET) beschreibt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung von einem Donor (D) auf einen Akzeptor (A) (Abbildung 21). Diese Wechselwirkung durch den Raum (bis ca. 70 Å), nimmt mit der sechsten Potenz des Radius ab. Damit die Wechselwirkung zu Stande kommt, muss die Emissionsbande des Donors mit der Absorptionsbande des Akzeptors überlappen (Vergleich Abbildung 20). Anders als bei der Reabsorption von Licht kommt es nicht zu einem intermediär gebildeten Photon.^[140]

Bei dem sogenannten *Dexter*-Energietransfer müssen die Grundzustände beider Chromophore energetisch möglichst ähnlich und der Donor sowie Akzeptor in unmittelbarer Nachbarschaft sein (ca. 10 Å). Hierbei kommt es zu einem Elektronenaustausch unter Spinerhalt. Dies kann entweder aus dem Singulett- oder Triplett-Zustand des Donors stattfinden (Abbildung 21).

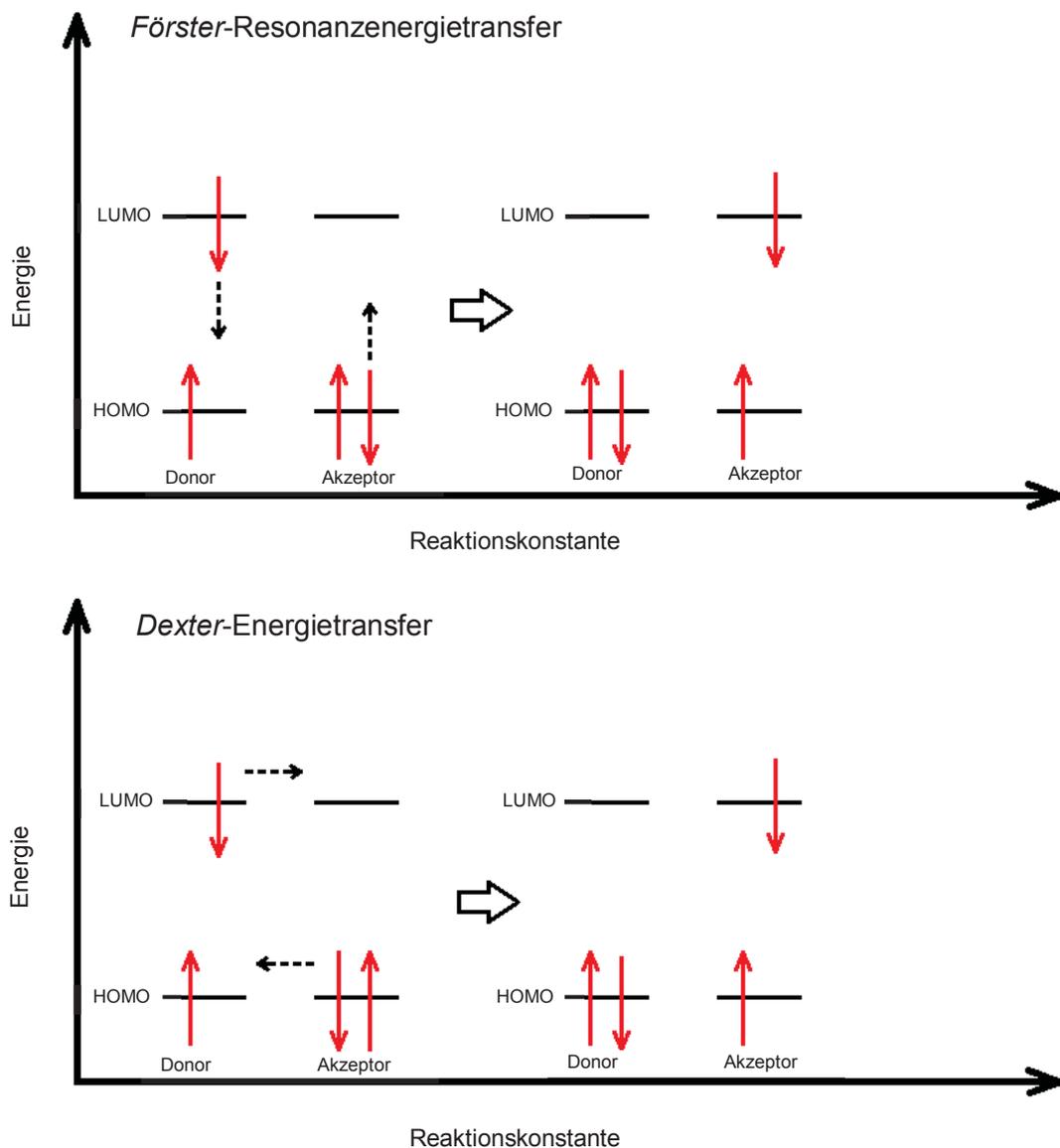


Abbildung 21: Oben: Förster-Resonanzenergietransfer, unten: Dexter-Energietransfer.

4.2.2.1 Messmethode

Alle Quantenausbeuten wurden relativ zu einer Referenz bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf dem „Spectrometer Lambda 19“ der Firma Perkin Elmer und die Emissionsspektren auf dem „Luminescence Spectrometer LS55“ der Firma Perkin Elmer vermessen. Für die Absorptionmessungen wurden eine Spaltbreite von 2 nm benutzt und eine Scanrate von 240 nm/s. Die Emission wurde mit einer Spaltbreite von 10 nm und einer Scanrate von 500 nm/min aufgenommen. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Rechenprogramms Origin-Pro 8.5 durchgeführt. Bei den Messungen wurde sich an die

Vorschriften von *S. Fery-Forgues et al.* orientiert und die Quantenausbeute mit folgender Formel berechnet.^[141]

$$\phi_f(\text{Verbindung}) = \phi_f(\text{Referenz}) \cdot \frac{F_{\text{Verbindung}}}{F_{\text{Referenz}}} \cdot \frac{A_{\text{Referenz}}}{A_{\text{Verbindung}}} \cdot \frac{n^2_{\text{Verbindung}}}{n^2_{\text{Referenz}}} \quad (\text{Gl. 2.0})$$

Die Bestimmung der Quantenausbeute stellt sich immer wieder als schwierig heraus. Viele Parameter bewirken schon bei geringer Abweichung eine starke Änderung in der gemessenen bzw. berechneten Quantenausbeute. Deshalb gibt es in der Literatur teilweise große Unterschiede bei der Messung der Quantenausbeute gleicher Substanzen. Dabei kann man grundsätzlich zwischen systematischen (z.B. Reabsorption, Einwaage, Verdünnung, Handhabung der Küvette, veränderter Brechungsindex, unsymmetrisch veränderte Lampenintensität pro Zeiteinheit und Spaltbreite) und statistischen Fehlern unterscheiden. Um möglichst viele systematische Fehler auszuschließen, wurde die Methode zur Bestimmung der Quantenausbeute optimiert und an einer weiteren Referenzsubstanz überprüft.

Einen großen Einfluss hat die Wahl der Referenz, mit dem die Quantenausbeute der gewünschten Substanz verglichen wird. Es ist wichtig, dass die Absorptions- und die Emissionsbanden möglichst ähnlich zu der messenden Substanz sind, sowie die Quantenausbeute im gleichen Größenbereich liegt. Da es sich bei der oben genannten Gleichung um ein relatives Verfahren handelt, ist eine genaue Einwaage der Substanz irrelevant. Allein die Absorption muss einer bestimmten Konzentration zugeordnet werden können. Da die Reabsorption mit der Konzentration steigt aber die Intensität der Lichtquelle quasi konstant ist, sollte die Absorption im Idealfall um 0.05 liegen. Eine zu kleine Absorption im Spektrometer hat eine höhere Ungenauigkeit zur Folge. Um möglichst keine Fehler bei der Verdünnung während der Absorptionsmessung zu machen, ist es von Vorteil mit einer verdünnten Lösung zu arbeiten, die man ohne weitere Verdünnung vermessen kann. Für die Messung der Emissionsbande ist eine Verdünnung notwendig. Einen weiteren großen Einfluss hat die Position der Küvette im Absorptionsmessgerät (Abbildung 22).

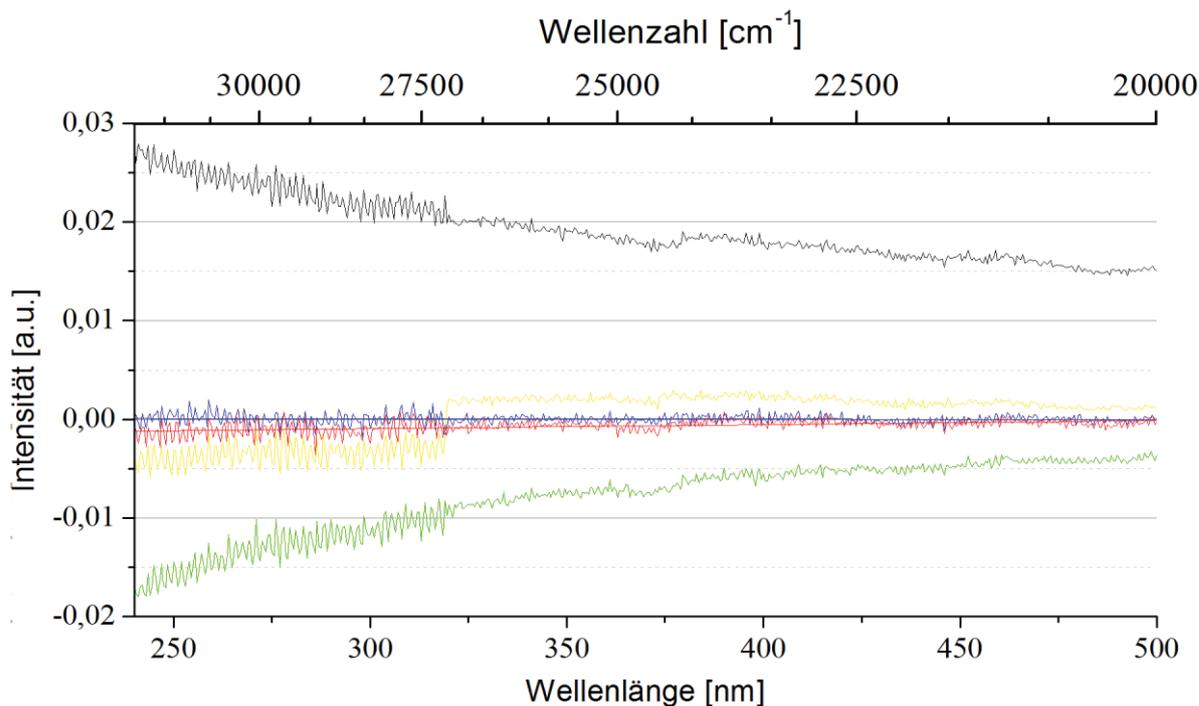


Abbildung 22: Absorptionsspektrum von Cyclohexan und der Einfluss der Küvette auf die Messungen.

Direkt nach der Aufnahme der Basislinie (gegen das Lösemittel zweier Küvetten im Zweistahlspektrometer) wurde nochmals die Absorption des puren Lösemittels vermessen ohne die Küvette zu bewegen (**blaue Linie**), wobei die Gerade um die Basislinie verläuft. Dreht man die Küvette um 180° in der Horizontalen (**gelbe Linie**) verändert sich die Absorption. Sie liegt anfangs über der Basislinie, steigt leicht an und beim Wechseln der Lampe (bei 320 nm) kommt es zu einer deutlichen Absenkung der Intensität. Dreht man die Küvette um 90° (**grüne Linie**) in der Horizontalen, erkennt man einen starken, nichtlinearen Abfall der Linie. Stellt man die Küvette in ihre Ausgangsposition (Winkel 0°) und befindet sich ein Fingerabdruck auf der Küvettenwand (**graue Linie**), ist ein starker Anstieg der Absorption zu erkennen. Stellt man die gesäuberte Küvette nach 12 min erneut in die Ausgangsposition (**rote Linie**), sieht man eine kleine Abnahme der Absorption, die mit höheren Energien zunimmt. Es ist zum einen wichtig, die Küvette immer im gleichen Winkel in die Apparatur zu stellen und zum anderen, dass die Basislinie, selbst nach stundenlanger Benutzung des Spektrometers, kurz vor der Messung erneut bestimmt wird.

4.2.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Messung von Quantenausbeuten

Die nachfolgend vorgestellte Methode besteht durch ihre einfache Durchführung und ihrer Minimierung der systematischen Fehler. Der Nachteile der Messung ist, dass man bei den Emissionsmessungen die Bildung von Aggregaten nicht ausschließen kann. Demnach kann es vorteilhaft sein, dies vorher zu überprüfen und ggf. bei einer geringeren Konzentration das Emissionsspektrum aufzunehmen.

Die gewünschte Substanz (ca. 1 mg) wird zunächst in einen 10 mL Messzylinder überführt und auf 10 mL mit dem entsprechenden Lösemittel aufgefüllt (Abbildung 23). Dabei ist es unerheblich, wieviel Substanz im Kolben gelöst ist. Um direkt das Absorptionsspektrum der Probe zu messen, muss die zuvor erstellte Stammlösung weiter verdünnt werden. Es sollte im Kolben eine solche Konzentration an Chromophor vorliegen, welche es erlaubt, ohne weiteres Verdünnen ein Absorptionsspektrum aufzunehmen. Ist dies geschehen, nimmt man ca. 3 mL aus der verdünnten Lösung und vermisst diese im Absorptionsspektrum. Im Idealfall sollte die Absorption bei der jeweils benötigten Wellenlänge unter 0.05 liegen. Nun hat man den exakten Wert für diese verdünnte Lösung ohne Verdünnungsfehler. Aus dieser verdünnten Lösung nimmt man nun eine entsprechende Menge (z.B. 20 μL) und füllt auf 3 mL mit dem Lösungsmittel auf um ein Emissionsspektrum aufzunehmen. Diesen Vorgang wiederholt man mehrere Male um etwaige Verdünnungsfehler zu beseitigen. Hat man nach dieser Methode den Chromophor und die Referenz bestimmt, kann man nach Gleichung 2.0 die Quantenausbeute gegenüber der Referenz bestimmen.

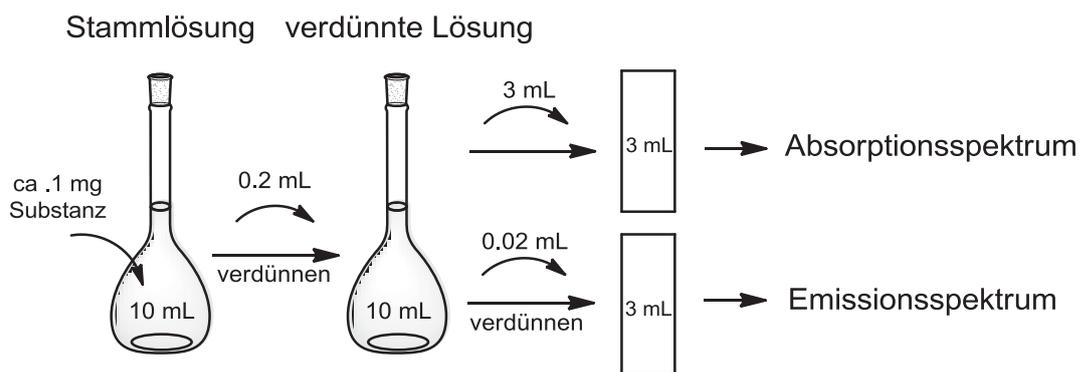


Abbildung 23: Einfache Methode zur Bestimmung von Quantenausbeuten.

4.3 Sonogashira-Glaser-Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen 4

4.3.1 Literaturübersicht zu 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen 4

Thiophene sind elektronenreiche, aromatische Fünf-Ring-Heterocyclen mit einem Dipolmoment von 0.52 D in Richtung des Schwefelatoms (Abbildung 24). Typischerweise reagieren Thiophene in einer elektrophilen Substitution an der 2-Position des Rings.^[142]

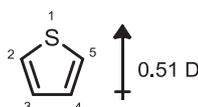
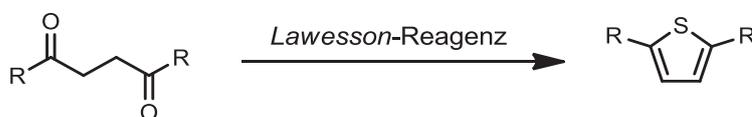


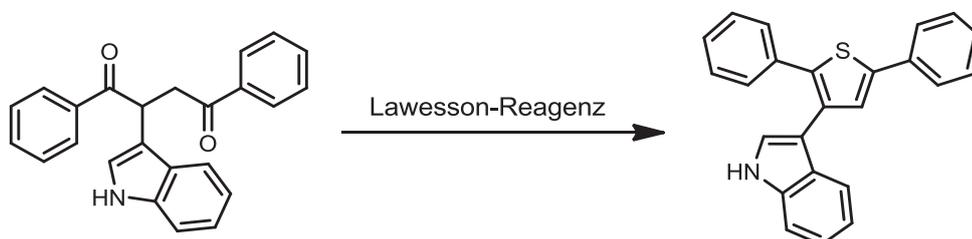
Abbildung 24: Lokantensatz und Dipolmoment des Thiophens.

Die Synthese von Thiophenen erfolgt auf klassischem Weg über eine *Paal-Knorr*-Synthese ausgehend von 1,4-Diketonen (Schema 24). Hierbei kann man das sogenannte *Lawesson*-Reagenz als Schwefelquelle benutzen. Als Reste sind sowohl Alkyl- als auch Aryl-Gruppen möglich.^[143]



Schema 24: Klassische Synthese von Thiophenen.^[143]

Auf diesem Weg können auch 3-substituierte Thiophenderivate hergestellt werden (Schema 25).^[144]

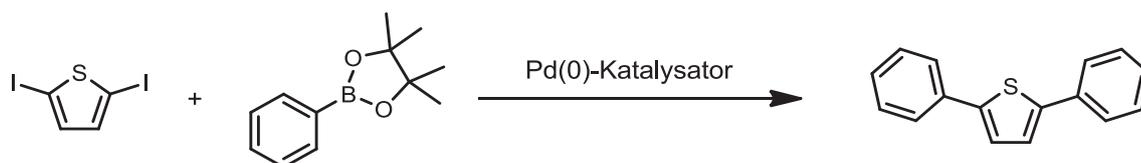


Schema 25: Synthese von 3-substituierten Thiophenen aus 1,4-Ketoverbindungen.^[144]

Die benötigten 1,4-Diketone können z.B. über mehrere Stufen aus einer *Mannich*-Reaktion, gefolgt von einer *Stetter*-Reaktion, gewonnen werden. Alternativ gibt es auch neue elegante

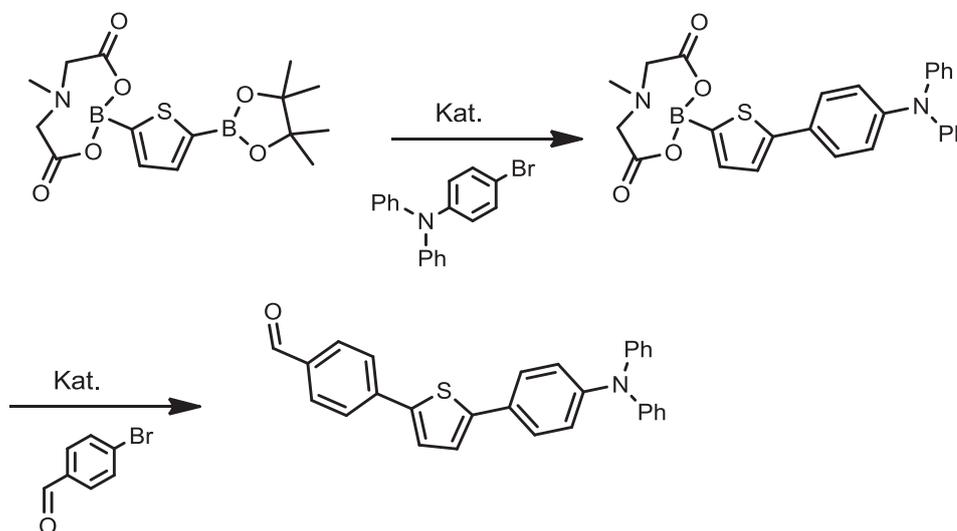
Methoden ausgehend von β -Ketosulfonen über einen photoinduzierten radikalischen Mechanismus.^[145]

Neben der ringaufbauenden Synthese des Thiophens ist die *Suzuki*-Kupplung für die Generierung substituierter Thiophenspezies äußerst weit verbreitet. Für 2,5-disubstituierte Thiophene wird meist ein doppelt halogeniertes Thiophen benötigt um dieses zu arylieren (Schema 26).^[146] Für unsymmetrisch substituierte Thiophene bietet sich hingegen ein Mischhalogenid an. Für diese Methode spricht die relativ hohe Stabilität der halogenierten Thiophene.^[147]



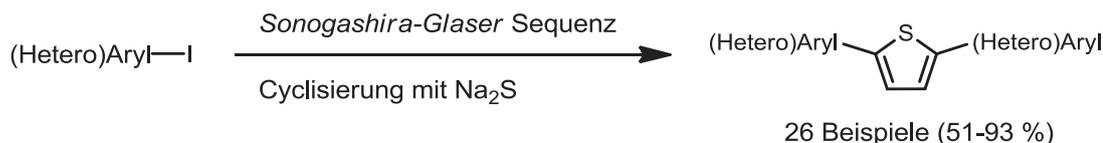
Schema 26: *Suzuki*-Kupplung für die Synthese von substituierten Thiophenen.^[146]

Dahingehend zeigen borylierte Thiophene entweder schlechte Selektivität in Hinblick auf unsymmetrisch substituierte Thiophene oder man muss auf komplexe Borate ausweichen (Schema 27).^[148]



Schema 27: Synthese von unsymmetrisch substituierten Thiophenen.^[148]

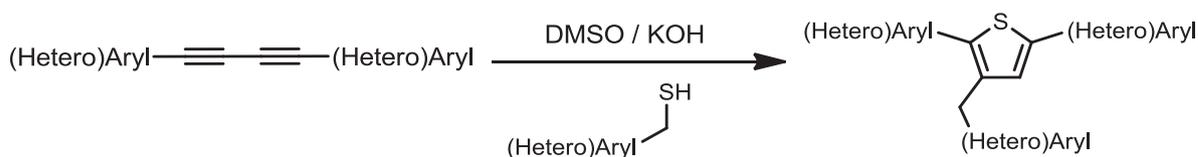
Urselmann et al. entwickelten bereits eine Ein-Topf-Sequenz für symmetrisch 2,5-substituierte Thiophene. So wurde mit der *Sonogashira-Glaser*-Sequenz zunächst das symmetrisch substituierte Butadiin gebildet und im Anschluss konnten mit einer einfachen Sulfidquelle die gewünschten Thiophene in guter Ausbeute isoliert werden (Schema 28).^[89]



Schema 28: Synthese von 2,5-substituierten Thiophenen.^[89]

Um mit metallkatalysierten Kupplungen die 3-Position der Thiophene zugänglich zu machen, benötigt man meist eine weitere funktionelle Gruppe (z.B. ein Bromid). Dabei ist es oft nötig, dass die gewünschte Gruppe vor der eigentlichen Kupplung am Thiophen substituiert wurde.

Freeman zeigte im Jahr 1993, wie man aus Methanthiolen und Butadiinen 2,3,5-substituierte Thiophene herstellt und postulierte den entsprechenden Mechanismus. Er konnte auch zeigen, dass beim Einsatz von unsymmetrisch substituierten Diarylbutadiinen die Addition am Thiol regiospezifisch verläuft.^{[122],[123]}



Schema 29: Synthese von verschiedenen 2,3,5-substituierten Thiophenen.^{[122],[123]}

4.3.1.1 Anwendungsbereiche von (hetero)aryl substituierten Thiophenen 4

Thiophene sind äußerst stabile elektronenreiche Fünf-Ring-Heterocyclen, welche in der Natur weit verbreitet sind. Darunter befinden sich unter anderem Polyacetylen-thiophene,^[149] Terthiophen,^[150] substituierte Terthiophene^[151] und auch 3-substituierte Thiophenderivate (Abbildung 25).^[152]

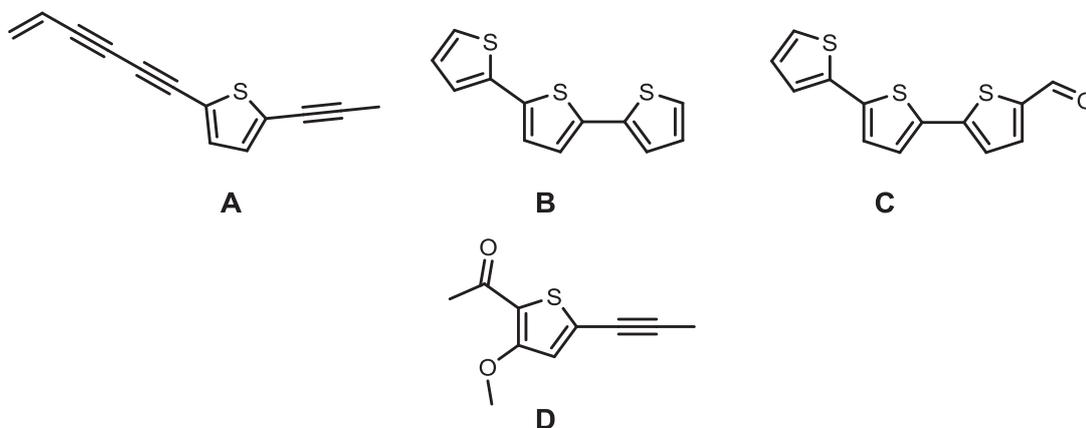


Abbildung 25: Naturstoffe isoliert aus: **A** *Echinops transiliensis*,^[149] **B** *Echinops pappii*,^[150] **C** *Eclipta erecta* L.,^[151] **D** *Artemisia arborescens* L.^[152]

Thiophene haben als potente Heterocyclusen in pharmakologischen Anwendungen eine große Bedeutung.^[153] So wirken Thiophenderivate gegen neurodegenerative Krankheiten wie Parkinson^[154] (**A**, Abbildung 26) oder werden in Medikamenten als lipophilisierende Einheit eingesetzt (**B**, Abbildung 26).

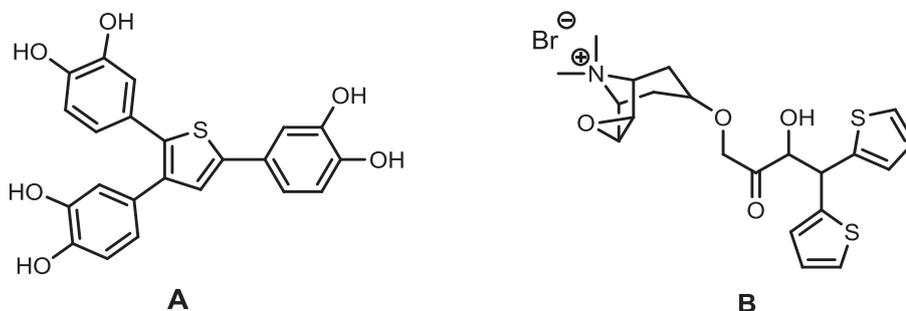


Abbildung 26: (**A**) Thiophenderivat welches Aktivität gegen Parkinson zeigt,^[154] (**B**) Spiriva® von Boehringer Ingelheim/Pfizer

Thiophene konnten sich in letzten Jahrzehnten wegen ihren chemisch inerten Eigenschaften, leichten Oxidierbarkeit und guter Leitfähigkeit als gefragte Materialien für die Organische Elektronik etablieren.^[155] So werden sie in Anwendungen wie der Halbleitertechnik,^[156] Elektrochromie,^[157] als Chemosensoren^[158] oder als molekulare Drähte^[159] verwendet. In der Halbleitertechnik sind Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organische Photovoltaik (OPVs) sowie Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) aussichtsreiche Anwendungen. Thiophene werden dort meist als Lochleiter in den entsprechenden organischen Materialien verarbeitet (Abbildung 27).^{[160],[161],[162]} Die geringen Kosten, das geringe Gewicht und die mechanische Flexibilität der eingesetzten organischen Substanzen sind hierbei generelle Vorteile für die speziellen Anwendungen. Diese Substanzen sind im Gegensatz zu anorganischen Materialien weitaus besser in organischen Lösemitteln löslich, was eine einfachere Verarbeitung zu elektronischen Materialien zulässt (Druckverfahren, „*spin-coating*“: Deutsch: Rotationsbeschichtung).

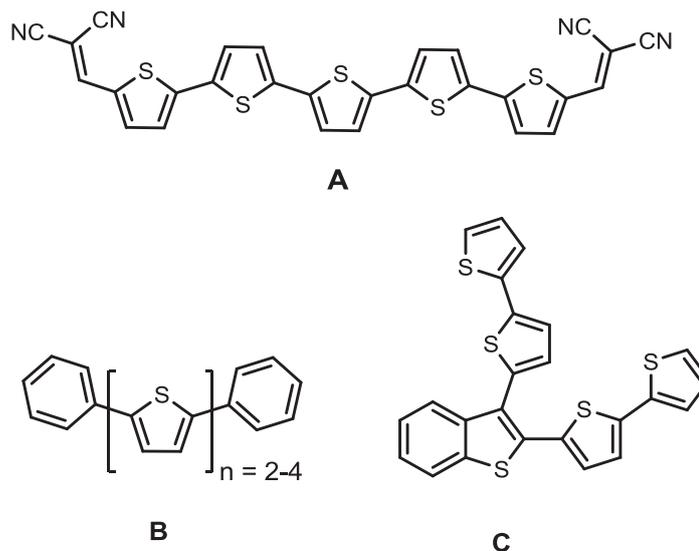


Abbildung 27: (A): Thiophen in OPVs,^[163] (B): Thiophen in OFETs^[164] und (C): Thiophen in OLEDs^[165].

Thiophene kommen in diesen Materialien als sogenannte „*small molecules*“ (deutsch: kleine Moleküle, in OLEDs oft abgekürzt mit SMOLEDs) oder Polymere vor. Das Oxidationspotenzial hängt dabei von der Länge der Thiophenkette ab. Alkylketten an der 3-Position des Thiophens sorgen für eine bessere Löslichkeit, wobei die elektronischen Eigenschaften der Materialien mit denen unsubstituierter Thiophene vergleichbar sind.^[166] Dennoch ist es möglich, die Eigenschaften dieser Polymere für spezielle Anwendungen über die 3-Position der Thiophene anzupassen.^[167] Die sogenannten „*small molecules*“ bieten hier eine Alternative gegenüber den Polymeren, da sie auf eine Oberfläche sublimiert werden können. Dies benötigt zwar z.T. Ultrahochvakuum und ist entsprechend teuer, liefert aber sehr dünne organische Schichten in weit aus höherer Qualität.

Die OLED-Technik ist eines der wichtigsten Teilgebiete der Organischen Elektronik. Der Aufbau einer OLED ist in Abbildung 28 schematisch dargestellt.

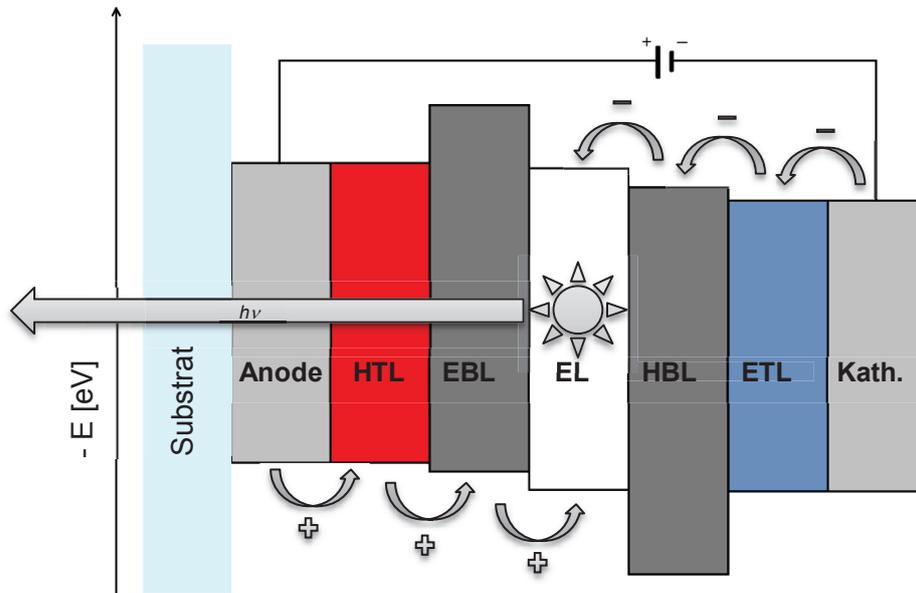


Abbildung 28: Vereinfachter schematischer Aufbau einer Organischen Leuchtdiode mit angedeuteten *Fermi*-Niveaus; **HTL:** Hole Transporting Layer (Deutsch: loch-transportierende Schicht), **EBL:** Electron Blocking Layer (Deutsch: elektronen-blockierende Schicht), **EL:** Emitting Layer (Deutsch: emittierende Schicht), **HBL:** Hole Blocking Layer (Deutsch: loch-blockierende Schicht), **ETL:** Electron Transporting Layer (Deutsch: elektronen-transportierende Schicht).

Legt man an die OLED Gleichspannung, so werden an der Anode sogenannte Löcher und an der Kathode Elektronen injiziert, welche in der Zelle zur entgegengesetzten Elektrode wandern (Abbildung 28). Die Rekombination und die Bildung des sogenannten Excitons geschehen in der emittierenden Schicht (ET), wobei der entsprechende Fluorophor in den angeregten Zustand übergeht (S_1) und die Energie beim Übergang in den Grundzustand (S_0) in Form von Licht abgegeben wird (Vergleich Abbildung 19). Die Balken stellen in Abbildung 28 jeweils die Lagen des HOMO bzw. des LUMO im Vergleich zum Vakuumniveau dar. Daraus folgt, bei nahezu gleichen HOMO- bzw. LUMO-Niveaus, ein schneller Ladungsfluss, wobei die blockierenden Schichten (EBL und ETL) einen vollständigen Ladungsfluss verhindern sollen.

Als Anodenmaterial benutzt man häufig transparentes Indium-Zinn-Oxid (ITO), welches passende elektronische Eigenschaften aufweist. Aber als reines Anodenmaterial besitzt ITO eine geringe Lochinjektions-Effizienz.^[168] Deshalb wird auf dieser Schicht eine sogenannte loch-transportierende Schicht (HTL) aufgetragen, die aus einem p-Halbleiter besteht. Dabei sind Polymere wie PEDOT oder P3HT als p-Halbleiter bzw. Loch-Transportmaterialien etabliert (Abbildung 29).^[155] Abseits der elektronischen Eigenschaften müssen diese

Materialien auch transparent und möglich amorph vorliegen, damit ein flexibles organisches Bauteil entsteht.^[169]

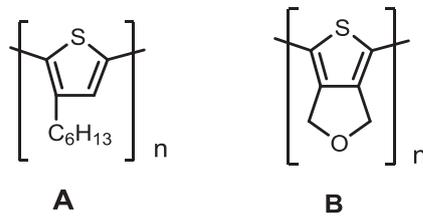


Abbildung 29: Lochleiter Materialien, **(A):** P3HT, **(B):** PEDOT.

Die emittierende Schicht besteht entweder aus einem reinen Fluorophor oder einer Host-Matrix mit einem niedrig konzentrierten Fluorophor. Beispielsweise wird oft Alq_3 als Fluorophor verwendet (Abbildung 30, **A**) und kann mit einem Thiophenderivat (Abbildung 30, **B**) dotiert werden um die elektronischen Eigenschaften anzupassen.^[170] Bei der Bildung des Excitons entstehen 75 % der Zustände spinverboten als Triplets und sind daher für Singulett-Emitter wegen des Spinverbots unbrauchbar. Somit geht ein Großteil der Energie verloren. Deshalb etablieren sich zunehmend Triplett-Emitter (Abbildung 30, **C**).^[171]

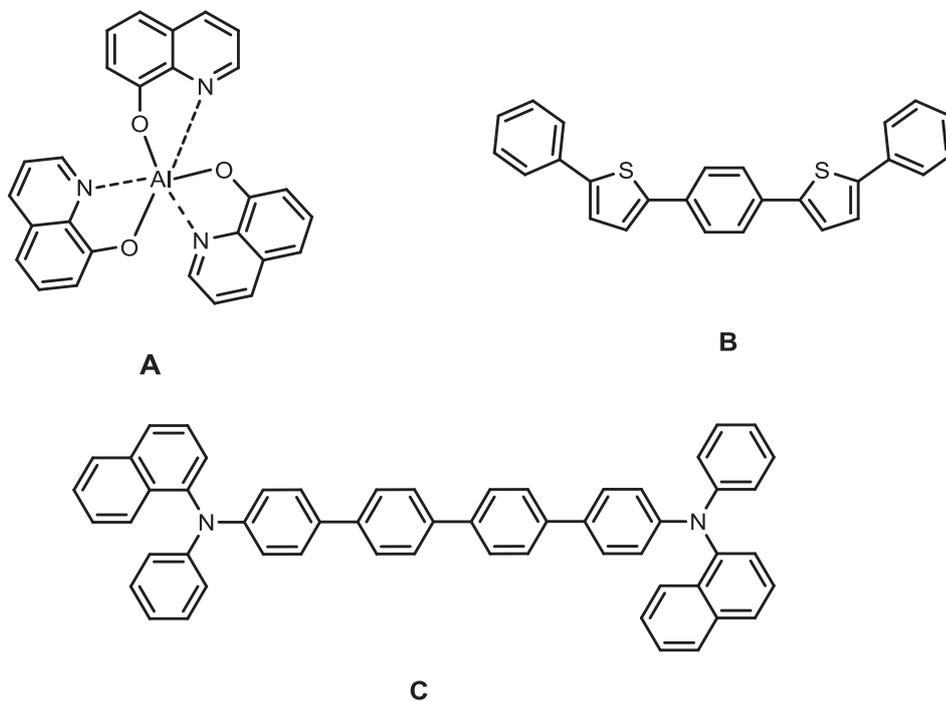


Abbildung 30: Fluorophore und Additive für die emittierende Schicht.^[170]

Eine Host-Matrix hat die Aufgabe als bipolares Material die Balance zwischen dem Elektronen- und dem Loch-Fluss zu steuern (Abbildung 31). Dabei stellten sich z.B.

Carbazole als geeignete Materialien heraus, weil sie eine große Triplett-Energielücke und eine hohe Elektronenloch-Leitfähigkeit besitzen. Oftmals haben Host-Matrizen eine dendrimerartige Struktur.^[172]

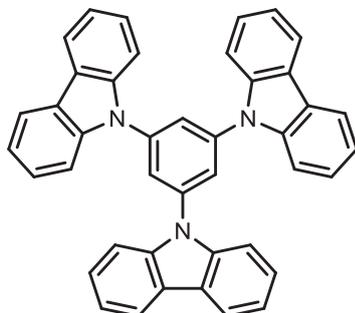


Abbildung 31: Phosphoreszenz Host-Matrix.

Um Weißlicht-emittierende Leuchtdioden herzustellen benutzt man entweder mehrere unterschiedliche Fluorophore in der ETL oder man nutzt eine Tandem-Bauweise. Auch können verschiedene Pixel in einer OLED erzeugt werden, welche bei unterschiedlicher Ansteuerung ihre Farbe in der Gesamtheit variieren können. Das größte Problem bei der Herstellung von OLEDs besteht in der Suche nach geeigneten Chromophoren. Dadurch, dass die OLEDs im Gegensatz zu den üblichen LCDs (Englisch: „Liquid Crystal Display“, deutsch: Flüssigkristall Bildschirm) das Licht direkt in der Komponente erzeugen, ist die Ansteuerung der einzelnen Pixel weitaus komplizierter. Da sich die Lebensdauern der unterschiedlichen organischen Fluorophore unterscheiden, kommt es zu einer Farbverschiebung im Material, was z.T. auf elektronischem Weg ausgeglichen werden kann.^{[170],[173]}

Für die ETL ist hingegen ein n-Halbleiter erforderlich. Hierfür kann man ebenso Thiophene einsetzen. Diese benötigen aber starke elektronenziehende Gruppen, um ihre Elektronenaffinität zu erhöhen. Thiophen-S-Dioxide als Bestandteile der Thiophenderivate konnten sich als n-Halbleiter etablieren. (Abbildung 32).^{[174],[167]}

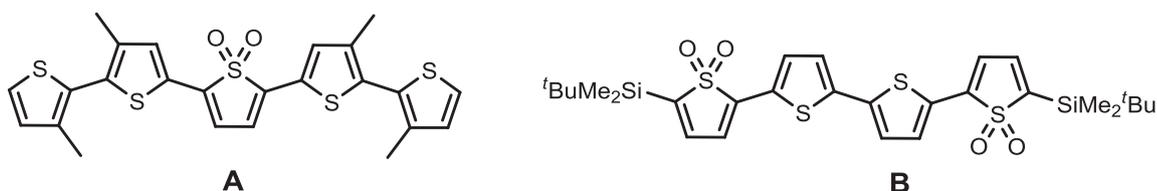


Abbildung 32: **A:** Lochleitendes Thiophen, **B:** Elektronenleitendes Thiophen.^[174]

Verzweigte 3-dimensionale Oligothiophene wurden bereits für zahlreiche Applikationen entwickelt.^[175] Dabei sticht, im Unterschied zu Polymeren, die wohl definierte Struktur dieser

Verbindungen hervor. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Synthese und der Aufklärung der elektronischen Struktur dieser Verbindungen (Abbildung 33).^{[176],[177],[178]}

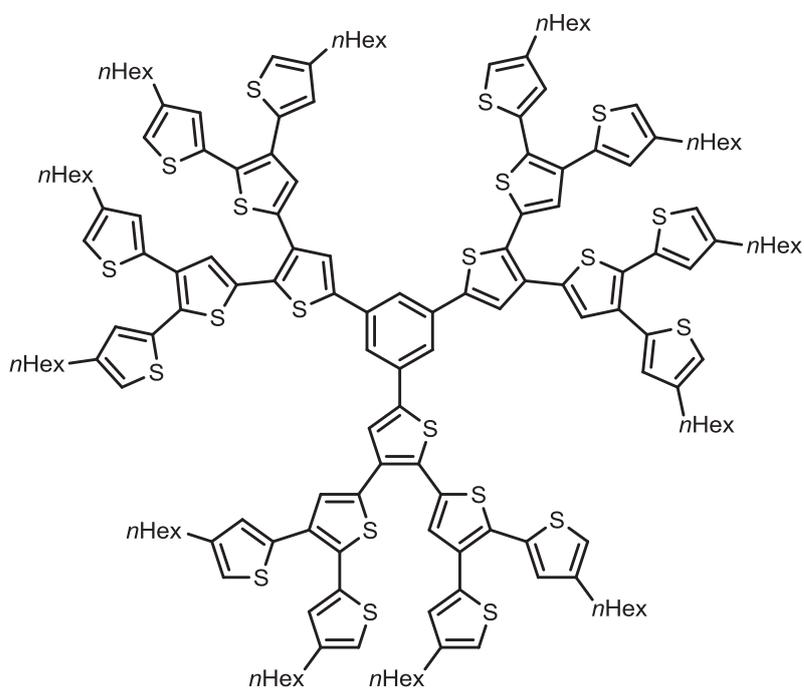


Abbildung 33: Dreidimensionales konjugiertes Thiophensystem von *Mori et al.*^[176]

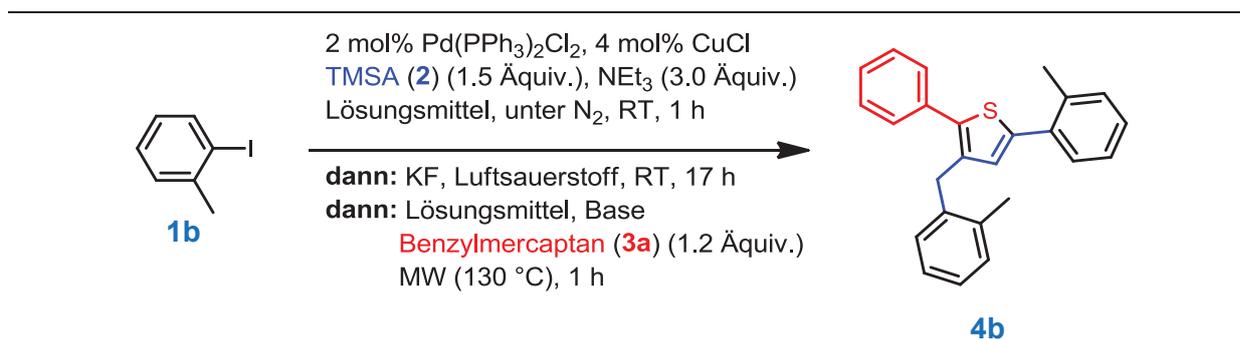
4.3.2 Synthese von 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4** aus (Hetero)Aryliodiden **1**

Die Synthesen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit *J. Perkampus* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt und publiziert.^{[179],[180]}

Ausgehend von den Ergebnissen meiner Diplomarbeit sollte die Entwicklung an den 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4** im Rahmen dieser Arbeit weitergeführt werden.^[75] Die Beweggründe für eine veränderte Reaktionsführung waren die teilweise geringen Ausbeuten die einer vollständigen analytischen Auswertung der Substanzen im Wege standen. Außerdem sollte die Reaktionstemperatur im Mikrowellenreaktor optimiert werden, da der Mikrowellenreaktor in den ursprünglichen Versuchsbedingungen die Temperatur nicht konstant halten konnte.

Die Ergebnisse von *D. Urselmann* waren Anlass, die Arbeiten an den 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4** durchzuführen.^[181] Die nachfolgend vorgestellte Synthese baut auf der *Sonogashira-Glaser*-Sequenz von *Merkul* und *Urselmann* auf.^[30] Diese Sequenz wurde an die nötigen Bedingungen angepasst (Lösemittel, Entschützung) und schrittweise die Addition und schließlich die Cyclisierung zum korrespondierenden Thiophen im Ein-Topf-Verfahren entwickelt. Die Reaktionsführung wurde sehr einfach gehalten, wobei darauf geachtet wurde nur leicht verfügbare Chemikalien einzusetzen. Mit dieser Reaktionsführung wurde der eigentliche Nachteil der *Sonogashira-Glaser*-Sequenz, die Synthese von ausschließlich symmetrisch substituierten 1,3-Butadiinen, durch eine elegante Cyclisierung am benzylständigen Kohlenstoff umgangen, um unsymmetrisch substituierte Thiophene zu generieren.

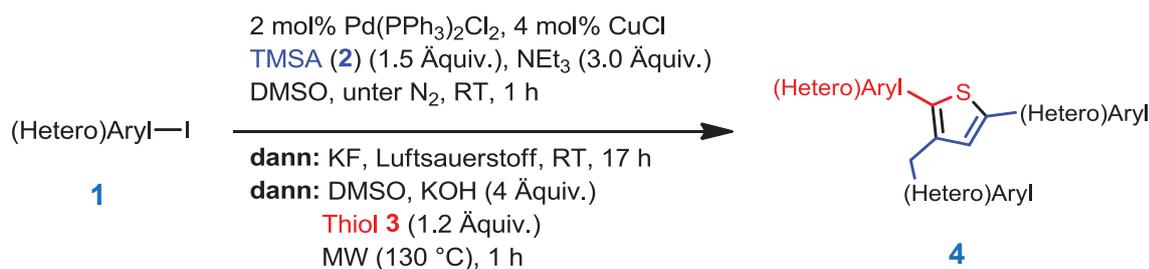
Im ersten Eintrag von Tabelle 1 ist die ursprüngliche Synthese aus meiner Diplomarbeit wiedergegeben.^[75] Die Ansatzgröße mit 1.00 mmol des 2-Iodtoluols (**1b**) lieferte eine Ausbeute von 76 %. Während der Cyclisierung konnte die Temperatur nicht konstant gehalten werden.^[75] Die Ansatzgröße wurde von 1.00 auf 2.00 mmol erhöht und die Reaktionstemperatur konstant auf 100 °C gehalten. Dies führte zu einer geringeren Ausbeute (Tabelle 1, Eintrag 2). Ein Wechsel zu einer schwächeren Base und zu THF als Lösemittel verminderte ebenfalls die Ausbeute, stellt aber eine alternative, mildere Reaktionsführung dar (Tabelle 1, Eintrag 3). Eine ähnliche Ausbeute wie bei den ursprünglichen Synthesebedingungen konnte bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C erreicht werden (Tabelle 1, Eintrag 4).

Tabelle 1: Zusammenfassung der Optimierung der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**.

Eintrag	Lösemittel	Glaser-Kupplung	Cyclisierung	Ausbeute ^[a]
1 ^[b]	DMSO	KF, RT, 17 h Luftsauerstoff	KOH, DMSO MW (ca. 100 °C) ^[c]	76 %
2	DMSO	KF, RT, 17 h Luftsauerstoff	KOH, DMSO MW (100 °C)	69 %
3	THF	KF, RT, 17 h Luftsauerstoff MeOH	Kalium-tert-Butanolat MW (80 °C)	44 %
4	DMSO	KF, RT, 17 h Luftsauerstoff	KOH, DMSO MW (130 °C)	75 %

[a] Isolierte Ausbeute. [b] Ursprüngliche Synthese aus der Diplomarbeit von F. Klukas. [c] Starke Temperaturschwankungen bis 140 °C.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Substrate für die Ein-Topf-Synthese getestet (Schema 30). Wie in meiner Diplomarbeit gezeigt, ist es wichtig den Durchtritt von Sauerstoff während der Glaser-Kupplung zu ermöglichen, weshalb die Rührgeschwindigkeit stark erhöht wurde.^[75] Die Entschätzung mit Kaliumfluorid kann in DMSO ohne Zugabe eines protischen Lösemittel erfolgen. Wahrscheinlich liefern Reste von Wasser die nötigen Protonen für die Entschätzung.



Schema 30: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von (Hetero)Aryliodiden **1** zu den korrespondierenden 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4**.

Die Ergebnisse der Ein-Topf-Synthese sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Insgesamt konnten 15 Verbindungen erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert werden. Alle Ausbeuten beziehen sich auf eine Ansatzgröße von 1.00 mmol. Die Cyclisierung im Mikrowellenreaktor erfordert keine inerten Reaktionsbedingungen.

Für die Aufarbeitung der Produkte wurde das Reaktionsgemisch an Celite® adsorbiert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Verbliebene Reste des Lösungsmittels wurden im Hochvakuum bei leicht erhöhter Temperatur entfernt. Andere Methoden zur Entfernung von DMSO, wie Extrahieren oder mittels Druckluft das Lösemittel zu entfernen, führten zu ähnlichen Erfolgen. Standardmäßig wurde eine ca. 20 cm hohe und 2,5 cm im Durchmesser große Säule mit Kieselgel gepackt und die Produkte bei 1.5 bar über Normaldruck eluiert. Andere Methoden zur Isolierung der Verbindungen wie präparative Dünnschichtchromatographie konnten auch verwendet werden. Alle Produkte zeigten intensive Lumineszenz und konnten mittels einer UV-Lampe während der Säulenchromatographie sehr einfach von Nebenprodukten unterschieden und abgetrennt werden.

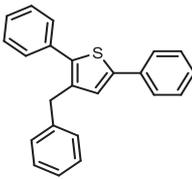
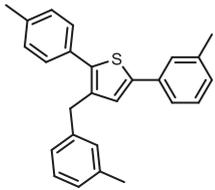
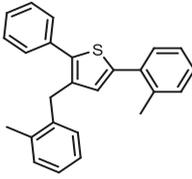
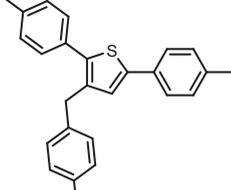
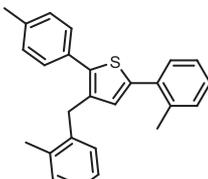
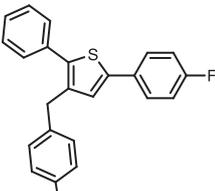
Es werden elektroneutrale (Hetero)Aryliodide **1** (Tabelle 2, Eintrag 1), elektronenreiche (Hetero)Aryliodide **1** (Tabelle 2, Einträge 2-5, 7, 9-13, 15) sowie elektronenarme (Hetero)Aryliodide **1** (Tabelle 2, Einträge 6, 8, 14) toleriert. Auch konnten erfolgreich elektroneutrale (Tabelle 2, Einträge 1, 2, 6, 8, 9, 13, 14) (Hetero)Arylmethanthiole **3**, elektronenreiche (Tabelle 2, Einträge 3-5, 10-12, 15) (Hetero)Arylmethanthiole **3** sowie elektronenarme (Hetero)Arylmethanthiole **3** (Tabelle 2, Einträge 7) eingesetzt werden. Substituenten an den (Hetero)Aryliodiden **1** werden in *ortho*- (Tabelle 2, Einträge 2, 3, 7, 11), *meta*- (Tabelle 2, Einträge 4, 12, 13) sowie *para*-Position (Tabelle 2, Einträge 5, 6, 8) toleriert. Die isolierten Ausbeuten liegen zwischen 23 und 84 %. Es ist keine klare Korrelation der Ausbeute mit zunehmendem elektronenreichen Charakter des Substrats zu erkennen.

Bei der Synthese der Substanzen **4i** und **4i** verlief die *Glaser*-Kupplung nicht vollständig. Die Reaktionslösung wurde stets sehr heiß und wurde aus diesem Grund in ein Wasserbad bei

RT gestellt. Alternativ kann man diese Verbindungen mit der Reaktionsvorschrift im Eintrag 3 der Tabelle 2 synthetisieren.

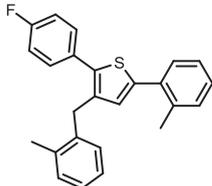
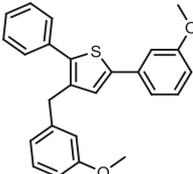
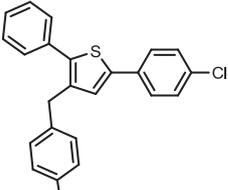
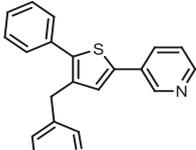
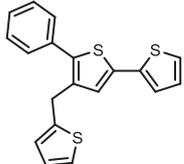
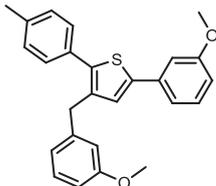
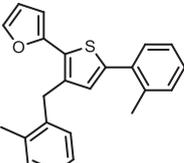
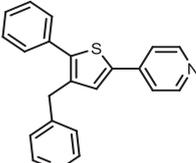
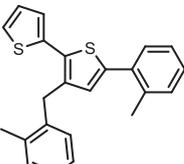
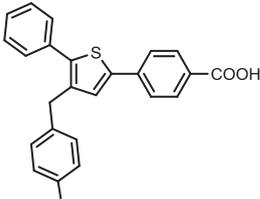
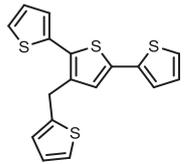
Versuche, andere Thiole einzusetzen, führten nicht zum gewünschten Produkt (Tabelle 2, Einträge 18-19). Bei dem Versuch 1-Hexanthiol einzusetzen (Tabelle 2, Eintrag 18) sah man mehrere Spots auf dem DC. Vermutlich erkennt man die Additions- bzw. die Mehrfachadditionprodukte des Thiols am Butadiensystem, da man bei der Erhöhung der Temperatur im Mikrowellenreaktor die Bildung des 2,5-substituierten Thiophens im GC-MS beobachten konnte.

Tabelle 2: Zusammenfassung der optimierten Sequenz für die Herstellung der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**.

Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]
1	 4a (67 %)	4	 4d (33 %)
2	 4b (75 %)	5	 4e (41 %)
3	 4c (84 %)	6	 4f (58 %)

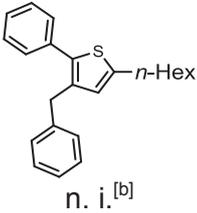
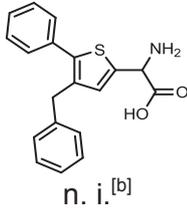
[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 2 mmol (Hetero)Aryliodid **1**.

Fortsetzung der Tabelle 2: Zusammenfassung der optimierten Sequenz für die Herstellung der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**.

Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]
7	 <p>4g (70 %)</p>	13	 <p>4m (70 %)</p>
8	 <p>4h (30 %)</p>	14	 <p>4n (34 %)</p>
9	 <p>4i (37 %)</p>	15	 <p>4o (52 %)</p>
10	 <p>4j (64 %)</p>	16	 <p>n. i.^[b]</p>
11	 <p>4k (28 %)</p>	17	 <p>n. i.^[b]</p>
12	 <p>4l (23 %)</p>		

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 2 mmol (Hetero)Aryliodid **1**. [b] Die Substanz konnte nicht nachgewiesen werden.

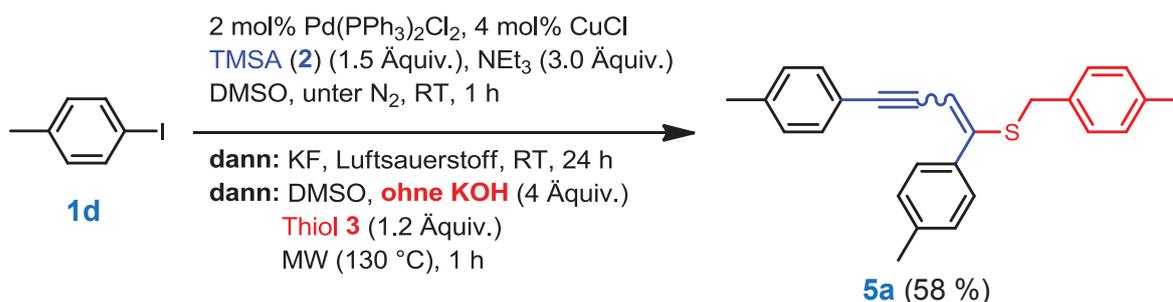
Fortsetzung Tabelle 2: Zusammenfassung der optimierten Sequenz für die Herstellung der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**.

Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]
18	 n. i. ^[b]	19	 n. i. ^[b]

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 2 mmol (Hetero)Aryliodid **1**. [b] Die Substanz konnte nicht nachgewiesen werden.

Sämtliche Verbindungen wurden mittels Massenspektrometrie, NMR (¹H-NMR, ¹³C-NMR und DEPT-135) sowie IR-Spektroskopie in ihrer Struktur aufgeklärt. Mit Ausnahme der Verbindungen **4n** und **4o** konnten von allen Verbindungen **4** korrekte Elementaranalysen erhalten werden. Von der Verbindung **4n** wurde ein korrektes hochaufgelöstes Massenspektrum erhalten.

Freeman et al. postulierten einen Reaktionsmechanismus für die Cyclisierung zum Thiophen, wobei die Addition des Thiols am äußeren Kohlenstoffatom des Butadiensystems stattfindet (vgl. Schema 33).^{[122],[123]} In diesem Zuge sollte getestet werden, ob das Thiol stereospezifisch an das Butadiensystem addiert (Schema 31).



Schema 31: Synthese des Additionsprodukts ohne anschließende Cyclisierung.

Das Additionsprodukt konnte in einer Ausbeute von 58 % als brauner Feststoff isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs zeigt einen doppelten Singalsatz aller vorhandenen Protonenkerne. Exemplarisch ist ein Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrum von dem Produktgemisch **5a** abgebildet (Abbildung 34). Zu erkennen ist der doppelte Signalsatz des olefinischen Protons bei δ 5.91 und δ 6.04 (A, blau, Abbildung 34), der

benzylicchen Protonen jeweils bei δ 3.85 und δ 3.88 (B, rot, Abbildung 34) und jeweils drei Singulets der Methylgruppe bei δ 2.32, 2.33, 2.41 und δ 2.30, 2.37, 2.39 (C, grün, Abbildung 34). Es handelt sich demnach um ein *E/Z*-Gemisch des isolierten Feststoffs welches ein undefiniertes Verhältnis von 2:1 besitzt.

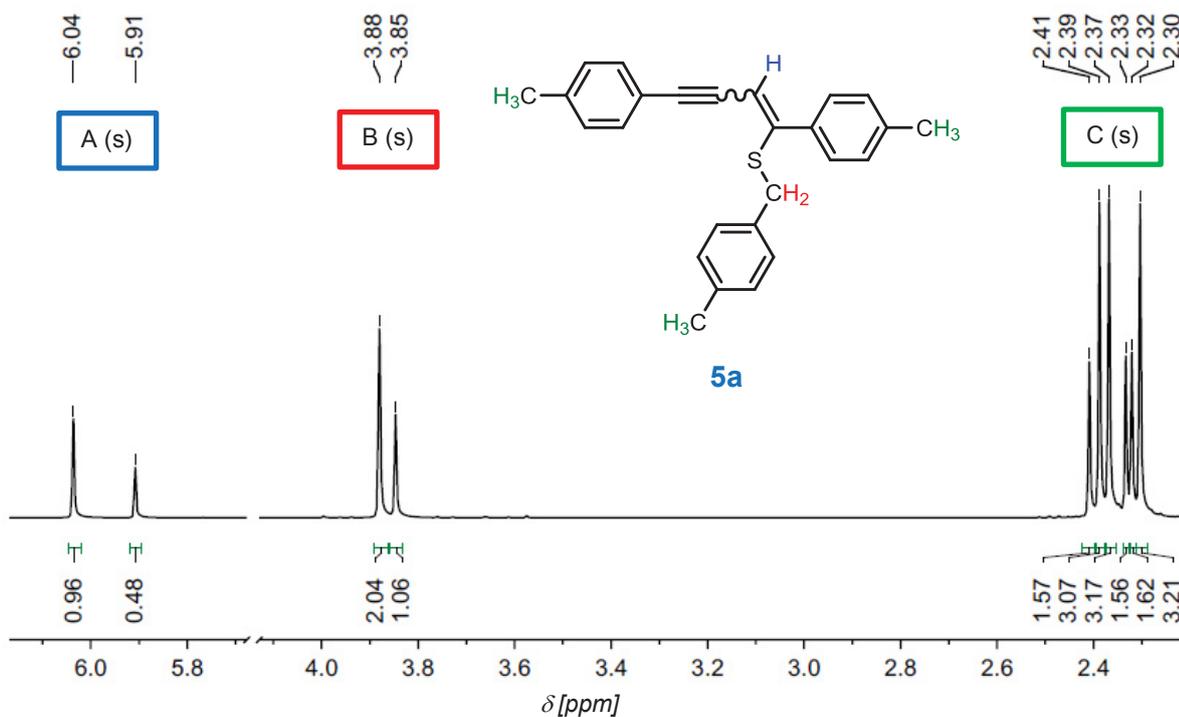
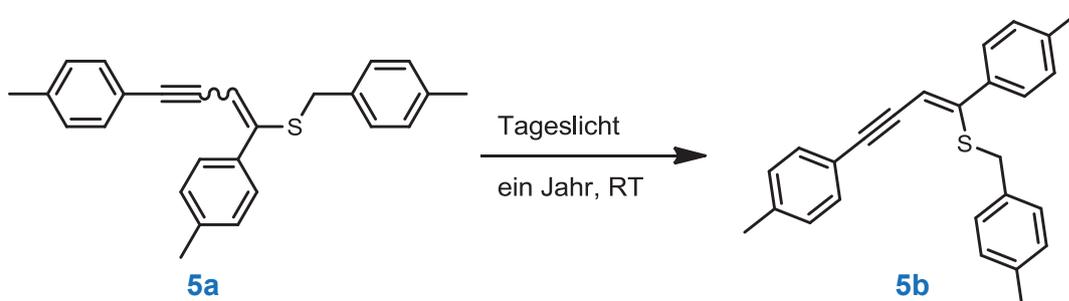


Abbildung 34: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ der Verbindungen **5a** in CDCl_3 bei $T = 298\text{ K}$ (600 MHz).

Der Feststoff **5a** wurde ein Jahr lang dem Tageslicht ausgesetzt (Schema 32). Man erkennt im Spektrum nur noch einen Signalsatz und es gibt keinen Hinweis auf eine Zersetzung der Isomere **5a**. Daraus lässt sich schließen, dass eine vollständige Isomerisierung der Verbindung unter Tageslicht stattgefunden hat (Abbildung 35).



Schema 32: Isomerisierung des *E/Z*-Gemischs zur *Z*-konfigurierten Verbindung **5b**.

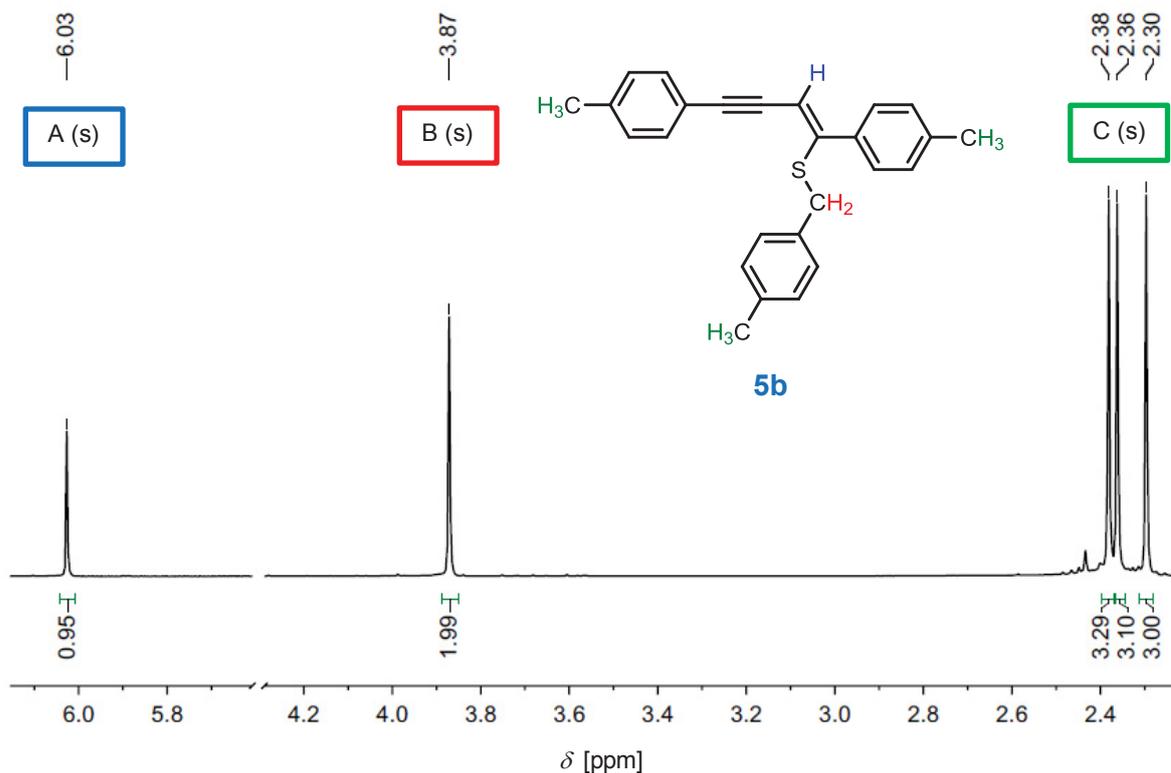


Abbildung 35: Ausschnitt aus dem ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **5b** in CDCl_3 bei $T = 298\text{ K}$ (600 MHz).

Um herauszufinden um welches der beiden Isomere es sich handelt, wurde ein NOESY Experiment durchgeführt (Abbildung 36). Ein Cross-Peak bei δ 5.960, 7.305 zeigt eindeutig, dass es sich um das Z-Isomer handelt. Der Peak δ 5.960 kann dem olefinischen Proton und der Peak δ 7.305 einem aromatischen Proton zugeordnet werden. Dieses Isomer ist vermutlich auch jenes, welches fähig ist die Cyclisierung zum korrespondierenden Thiophen einzugehen. Demnach war auch das Verhältnis nach der Isolierung des Additionsprodukts 1:2 (E/Z).

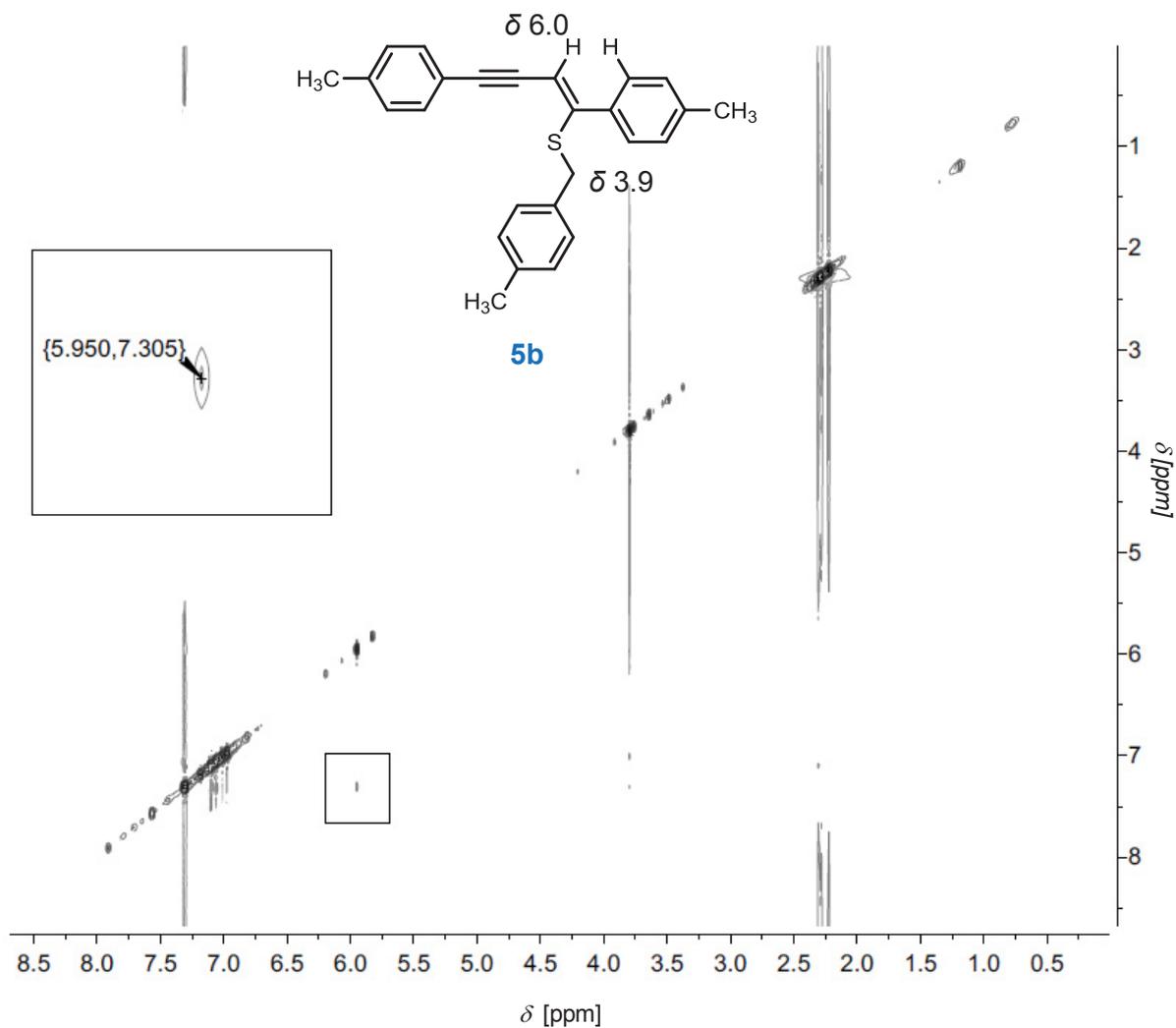
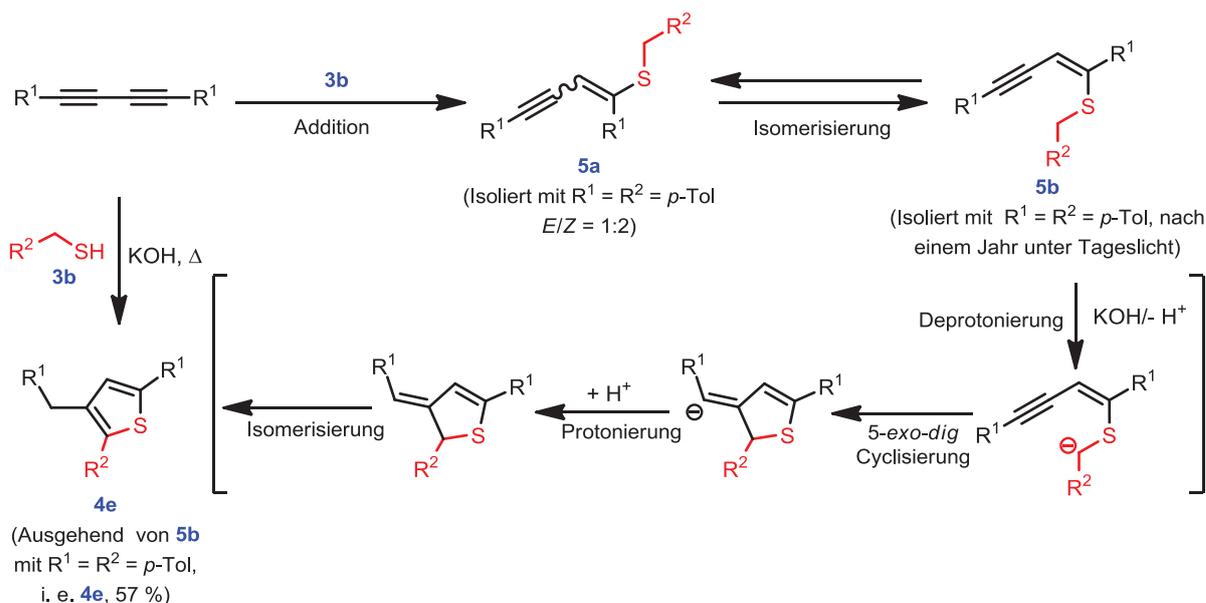


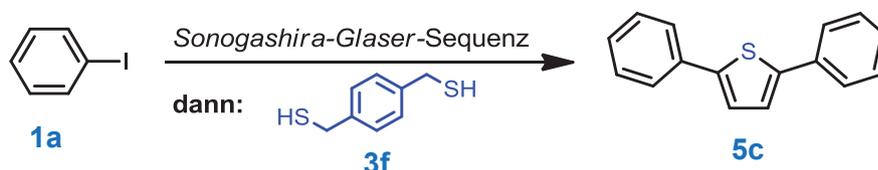
Abbildung 36: Ausschnitt aus dem NOESY-NMR von **5b** in CDCl_3 bei $T = 298 \text{ K}$ (600 MHz).

Auf Basis des schon postulierten Mechanismus der Cyclisierung von *Freeman et al.* kann nun ein leicht abgewandelter Mechanismus vorgeschlagen werden (Schema 33).^{[122],[123]} Nach der Addition des entsprechenden Thiols an das Butadiinsystem entsteht ein *E/Z*-Gemisch, das während der Reaktion isomerisiert und von dem Superbasen-System DMSO/KOH deprotoniert wird. Die Cyclisierung und Isomerisierung zum Thiophen kann aus stereoelektronischen Gründen nur vom *Z*-Isomer erfolgen.



Schema 33: Überarbeiteter Mechanismus der Thiophensynthese mittels Arylmethanthiolen.

Zusätzlich zu den (Hetero)Arylmethanthiolen **3** sollten Aryldi(methanthiole) **3f-i**, im Hinblick auf die Möglichkeit zu verzweigten Molekülen zu gelangen, umgesetzt werden. In den ersten Versuchen sollte *p*-Di(methanthiol)benzol **3f** in die Sequenz implementiert werden (Schema 34). Bei zahlreichen Versuchen konnte lediglich das korrespondierende 2,5-Diphenylthiophen isoliert werden.



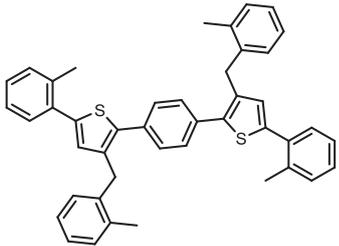
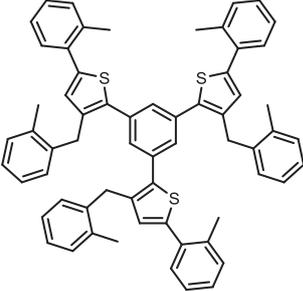
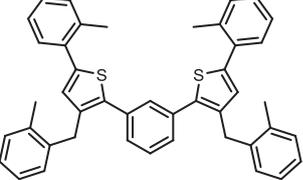
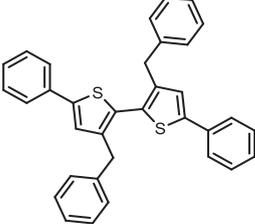
Schema 34: Erster Versuch Aryldi(methanthiole) **3f** einzusetzen.

Vermutlich wird ein benzylständige Proton deprotoniert, wobei sich ein chinodimethiolartiges System bildet und der *para*-ständige Schwefel wird eliminiert. Die dabei entstehende Schwefelwasserstoff-Spezies steht dann der Reaktion zu dem entsprechenden 2,5-disubstituierten Thiophen **5c** zur Verfügung.^[89]

Um solch eine Zersetzung des Dithiols zu verhindern, könnte man die Position der Methanthiole zueinander verändern. Wie in der Tabelle 3 zusammengefasst, konnten *meta*-substituierte Dimethanthiole erfolgreich in die Synthese implementiert werden, wobei die Isolierung mit zunehmender Größe komplizierter wurde. Die Dithiole wurden im leichten Überschuss zugegeben. Die Ausbeuten beziehen sich auf eine Ansatzgröße von 1.00 mmol.

Ethandithiol konnte dabei nicht erfolgreich in die bestehende Sequenz eingesetzt werden (Tabelle 3, Eintrag 4). Es konnte das korrespondierende 2,5-Diphenylthiophen **5c** mit einer Ausbeute von 68 % isoliert werden.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Synthese von verzweigten Thiophenen.

Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]
1	 n. i. ^[b]	3	 4q (46 %)
2	 4p (32 %)	4	 n. i. ^[b]

[a] Isolierte Ausbeuten. [b] Die Substanz konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Verbindungen **4p** und **4q** wurden mittels Massenspektrometrie, NMR (¹H-NMR, ¹³C-NMR und DEPT-135), IR-Spektroskopie sowie hochauflöster Massenspektrometrie in ihrer Struktur aufgeklärt.

4.3.3 Charakterisierung der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene 4

Da es sich bei den 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen um keine spiegelsymmetrischen Strukturen handelt (Ausnahme verzweigte Thiophene **4p** und **4q**), kommen komplexere NMR-Spektren zustande. Deshalb wurde ein vereinfachter Lokantensatz der wichtigsten Signale angefertigt (Abbildung 37).

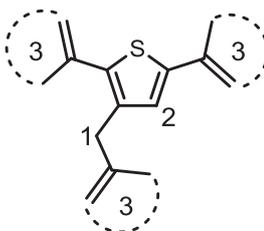


Abbildung 37: Vereinfachter Lokantensatz der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4** verursachen die Protonen an C^1 die markantesten Signale, welche zwischen $\delta 3.89$ und 4.70 liegen. Oft liegt das Singulett des aromatischen Protons (C^2) zwischen $\delta 6.60$ und 7.13 , wenn es nicht von den Multipletts der aromatischen Protonen (3, Abbildung 37) überlagert ist, die im Bereich zwischen $\delta 6.95$ und 7.62 auftreten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, mit einem überlagerten DEPT-135-Spektrum, kann man das Signal der Kohlenstoffkerne der CH_2 -Gruppen (C^1) erkennen, welche beim DEPT-135 eine negative Intensität aufweisen und zwischen $\delta 29.4$ und 34.9 liegen.

Beispielhaft ist ein Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit überlagertem DEPT-135-Spektrum von Verbindung **4a** abgebildet (Abbildung 38). Zu erwarten sind sechs quartäre Kohlenstoffkerne, vier aromatischen Methinkerne sowie sechs arylische CH-Kohlenstoffkerne mit doppelter Intensität sowie ein Methylenkern. Dem Spektrum zu entnehmen sind sechs Signale von quartären Kohlenstoffkernen zwischen $\delta 134.3$ und 142.96 (A, blau, Abbildung 38), vier CH-Kohlenstoffkerne zwischen $\delta 126.5$ und 127.7 (B, rot, Abbildung 38) sowie sechs CH-Kohlenstoffkerne mit doppelter Intensität zwischen $\delta 125.7$ und 129.3 (B, rot, Abbildung 38). Der Kohlenstoffkern der CH_2 -Gruppe liegt bei $\delta 34.9$ (C, grün, Abbildung 38).

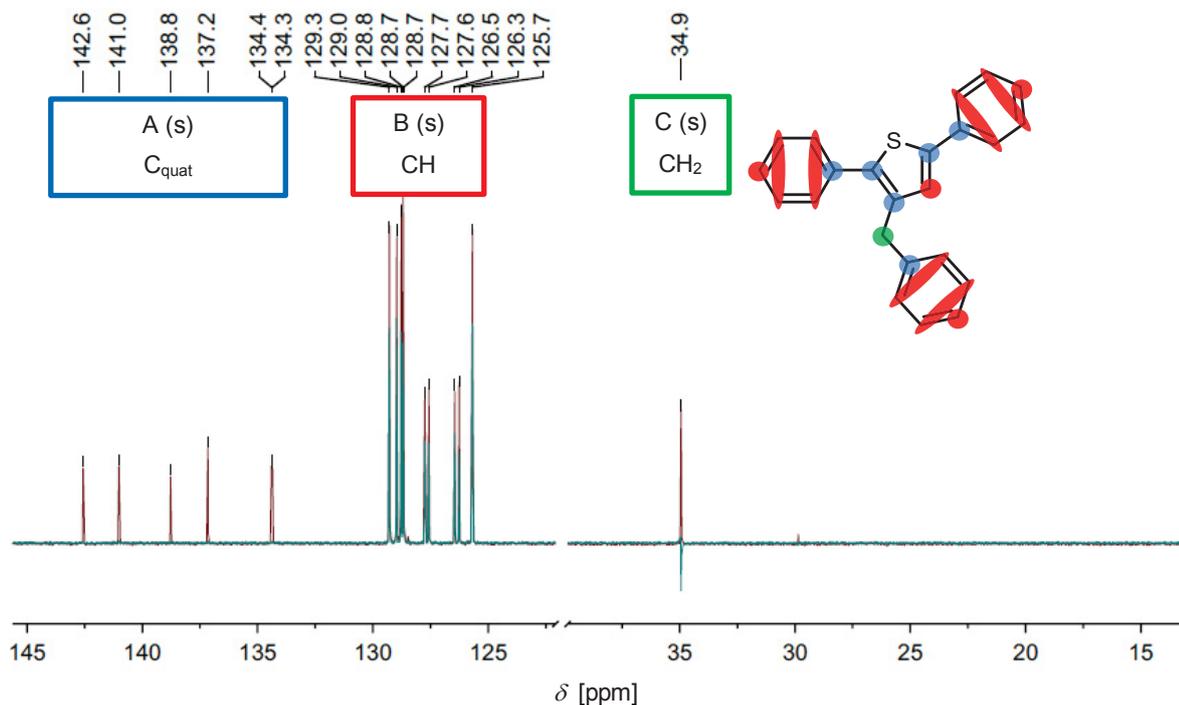


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (dunkelrot) der Verbindung **4a** mit überlagertem DEPT-135-Spektrum (dunkelgrün) in CDCl_3 bei $T = 298\text{ K}$ (150 MHz).

Die Fragmentierung der Thiophene in der Massenspektrometrie ist äußerst komplex und wurde schon intensiv erforscht. Man geht davon aus, dass bei einer bestimmten Energie die Thiophenionen zur Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts neigen. Beschrieben wird es häufig mit einem quadratischpyramidalen Intermediat, wobei der Schwefel an der Spitze sitzt. Diese Gleichgewichtsreaktion muss vor der Fragmentierung stattfinden und somit findet man eine Vielzahl weiterer Fragmente im Spektrum.^[182] In der folgenden Tabelle (Tabelle 4) sind die charakteristischen Signale der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4** aufgelistet und den einzelnen Fragmenten zugeordnet (Tabelle 4). Bei allen Spektren konnten die wichtigsten Fragmente zugeordnet werden und unterstützen allesamt die vermutete Struktur der vorgestellten Thiophene.

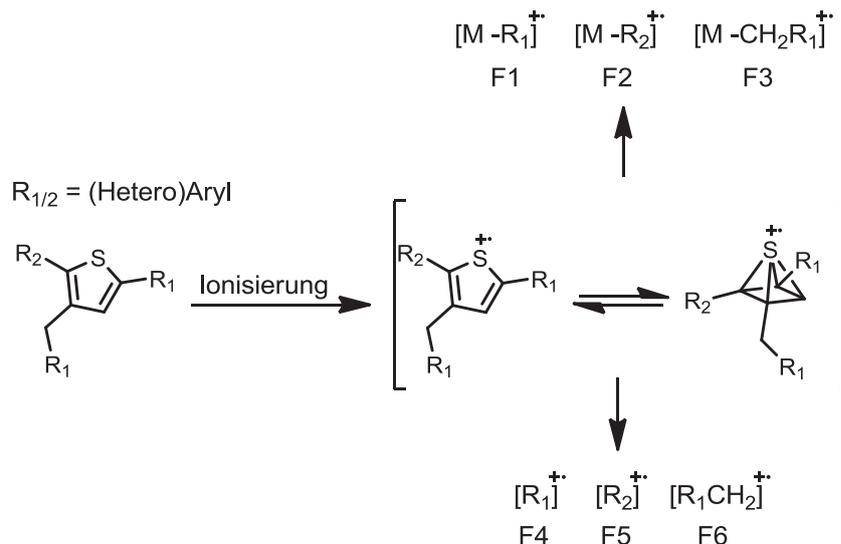


Abbildung 39: Fragmentierungsmuster der Thiophene **4**.

Tabelle 4: Fragmentierungsmuster der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**. Dargestellt ist das Masse zu Ladung-Verhältnis mit der dem Signal entsprechenden Intensität in Klammern.

Verb.	M	F1	F2	F3	F4	F5	F6
4a	326 (100)	249 (46)		-		77 (3)	91 (6)
4b	354 (100)	263 (16)	277 (2)	250 (29)	77 (4)	91 (12)	105 (5)
4c	368 (41)	277 (6)		264 (13)		91 (7)	105 (100)
4d	368 (4)	277 (1)		-		91 (3)	105 (100)
4e	368 (1)	277 (0)		-		91 (2)	105 (100)
4f	362 (100)	267 (40)	285 (13)	-	96 (67)	77 (41)	109 (39)
4g	372 (85)	281 (14)	277 (3)	268 (32)	91 (100)	95 (9)	105 (28)
4h	394 (6)	283 (3)	318 (3)	270 (5)	111 (3)	77 (5)	125 (6)

Fortsetzung Tabelle 4: Fragmentierungsmuster der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**. Dargestellt ist das Masse zu Ladung-Verhältnis mit der dem Signal entsprechenden Intensität in Klammern.

Verb.	M	F1	F2	F3	F4	F5	F6
4i	338 (100)	-	261 (15)	-	84 (46)	77 (29)	97 (40)
4j	344 (100)	253 (11)	278 (4)	240 (28)	91 (9)	105 (12)	-
4k	360 (100)	269 (14)	-	256 (26)	91 (17)	-	105 (10)
4l	344 (100)	-	-	-	-	97 (18)	-
4m	386 (85)	279 (22)	309 (6)	266 (100)	107 (7)	77 (11)	121 (19)
4n	328 (100)	250 (29)	251 (10)	237 (11)	-	77 (3)	-
4o	400 (28)	294 (100)	-	121 (3)	107 (4)	91 (3)	-
4p	630 (10)	-	277 (4)	526 (3)	91 (5)	-	105 (17)
4q	907 (100)	815 (5)	277 (13)	802 (16)	91 (29)	-	105 (70)

4.3.4 Photophysikalische Eigenschaften der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4**

Alle Thiophene zeigten bereits während der Aufarbeitung eine Fluoreszenz in Lösung. Daher wurden die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **4a**, **4b**, **4i**, **4j** und **4q** untersucht und die Spektren in Abbildung 40 zusammengefasst.

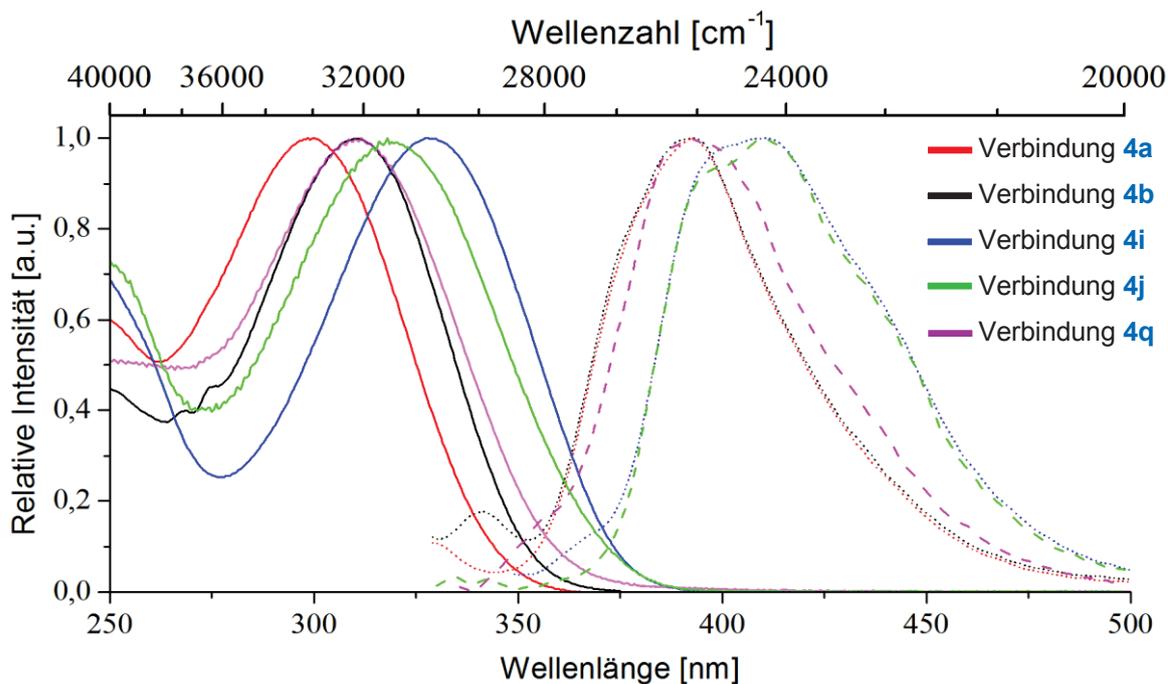


Abbildung 40: UV-Spektrum und Emissionsspektrum ausgewählter Thiophene **4** in Dichlormethan bei RT.

Wie der Abbildung 40 zu entnehmen, zeigen die Verbindungen **4a**, **4b**, **4i**, **4j** und **4q** jeweils eine intensive Absorptionsbande in einem engen Bereich von 298 bis 328 nm. Wie zu erwarten, sieht man eine zunehmende bathochrome Verschiebung bei zunehmender Elektronendichte. Bei Verbindung **4b** nimmt die Elektronendichte im Aromaten zu, wobei die Absorptionsbande hypsochrom verschoben ist. Wahrscheinlich ist dies die Folge der stärkeren Verdrehung des *ortho*-Tolylsubstituenten **4b**, im Gegensatz zum phenylsubstituierten **4a**. DFT-Rechnungen der Strukturen **4a** und **4b** zeigen eine deutlich stärkere Verdrehung des *ortho*-tolylsubstituierten Thiophens im Gegensatz zum phenylsubstituierten Thiophen (Abbildung 41).

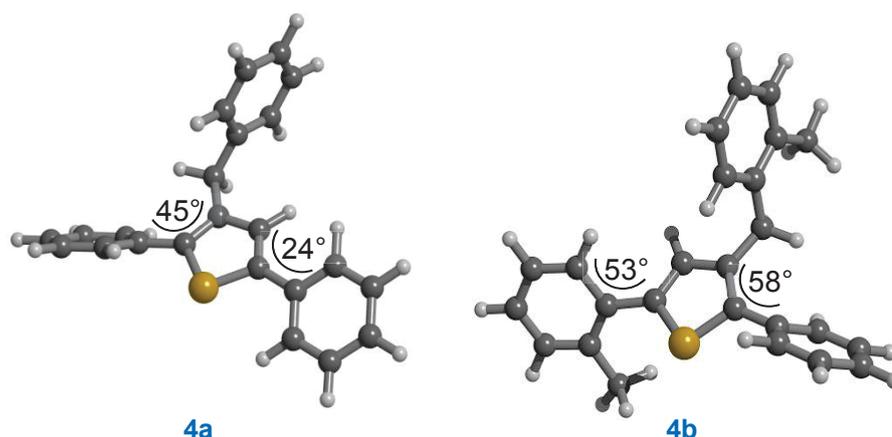


Abbildung 41: DFT-Rechnung der Struktur **4a** und **4b** mit Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM Lösemittel: Dichlormethan.

Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen liegen zwischen 17000 und 48000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vergleicht man die Extinktionskoeffizienten der Verbindung **4b** mit dem verzweigten Thiophen **4q** zeigt sich eine ungefähre Verdopplung des Extinktionskoeffizienten, was durch das größere π -Systems zu erklären ist.

Die Emissionsbanden wurden bei einer Anregungswellenlänge von 290 nm aufgenommen. Sie liegen in einem schmalen Bereich von 392 bis 411 nm und die errechneten Stokes-Verschiebungen liegen zwischen 6100 und 7300 cm^{-1} . Die Emissionsmaxima der Verbindungen **4a** und **4b** liegen bei 392 nm, was auf eine ähnliche Geometrie im angeregten Zustand deutet.

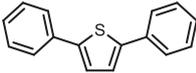
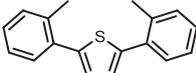
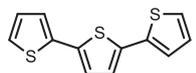
Tabelle 5: Absorptions- und Emissionsmessungen ausgewählter 2,3,5-trisubstituierter Thiophene **4**.

Verb.	Absorption ^[a] λ_{max} [nm]	Emission ^[a] λ_{max} [nm]	Extinktionskoeffizient ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Stokes-Versch. $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
4a	310	392	18000	7300
4b	298	392	21000	6900
4i	328	411	22000	6100
4j	318	410	17000	7000
4q	312	392	48000	6600

[a] Absorptionsmessungen und Emissionsmessungen wurden in Dichlormethan bei RT aufgenommen.

Die Spektren weisen, im Unterschied zu den in Kapitel 4.4.4, vorgestellten 2,5-disubstituierten Furanen **6** bzw. den von *D. Urselmann* synthetisierten 2,5-disubstituierten Thiophenen, keine Schultern auf.^[181] Die Absorptionsbanden einiger ausgewählter 2,5-disubstituierter Thiophene liegen zwischen 326 nm und 354 nm und die Emissionsbanden zwischen 369 nm und 410 nm (Tabelle 6). Demnach sind die 2,3,5-trisubstituierten **4** gegenüber den 2,5-disubstituierten Thiophene hypsochrom verschoben. Dies deckt sich mit der Erkenntnis, dass die π -Systeme der unsymmetrisch substituierten Thiophene schlechter überlappen. Die höhere Stokes-Verschiebung resultiert aus der größeren geometrischen Änderung welche die 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4** im angeregten Zustand erfahren.

Tabelle 6: Absorptions- und Emissionsmessungen von 2,5-disubstituierten Thiophenen aus der Dissertation von *D. Urselmann*.^[181]

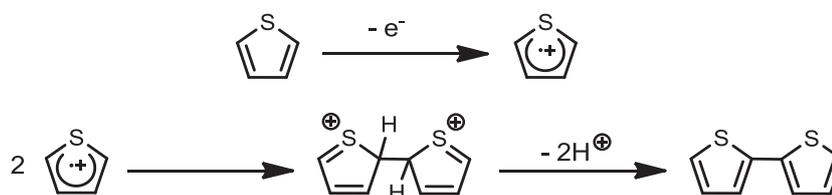
Eintrag	Verb.	Absorption ^[a] λ_{\max} [nm]	Emission ^[a] λ_{\max} [nm]	Stokes-Versch. $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
1		326	369	3600
2		298	367	6300
3		354	410	3900

[a] Absorptionsmessungen und Emissionsmessungen wurden in Dichlormethan bei RT aufgenommen.

4.3.5 Elektropolymerisation von 3'-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,2':5',2''-terthiophen (**4I**)

Die Elektropolymerisation ist neben metallkatalysierten Varianten eine einzigartige Methode um Polythiophene zu erhalten.^[183] Der Mechanismus dieser Polymerisation ist in Schema 35 dargestellt. Zunächst wird das Thiophen zum Radikalkation oxidiert, wobei die Konzentration an der Elektrode sehr hoch ist, da die Oxidation weitaus schneller als die Diffusion abläuft. Mit zunehmenden Monomereinheiten sinkt das Oxidationspotenzial was dazu führt, dass das Dimer mit dem nächsten Monomer reagiert. Bei der Elektropolymerisation von Thiophenen spielen viele Parameter wie Lösemittel, Konzentration der Reaktanden, Temperatur, Zellgeometrie und elektrochemische Bedingungen eine wichtige Rolle. Diese vielen Parameter haben Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften des gebildeten Polymers. Üblicherweise benutzt man 1.4-2.3 V (vs SCE) je nach Art des Monomers. So wurde

berichtet, dass nur unter Elektropolymerisationsbedingungen bestimmte helikale Strukturen gebildet werden.^[184]



Schema 35: Vermuteter Mechanismus der Elektropolymerisation.^[184]

Da das Thiophen **4I** sehr elektronenreich ist, wurde dieses elektropolymerisiert. Das Cyclovoltammogramm dieser Verbindung zeigt einen irreversiblen Prozess, wobei die Oxidationswelle stetig abnimmt (Abbildung 42, links). Bei einer konstanten Spannung von 2 Volt kann man an der Elektrode eine deutliche Reaktion erkennen (Abbildung 42, rechts). Nach Beendigung des Versuches, sieht man einen schwarzen Rückstand auf der Anode.

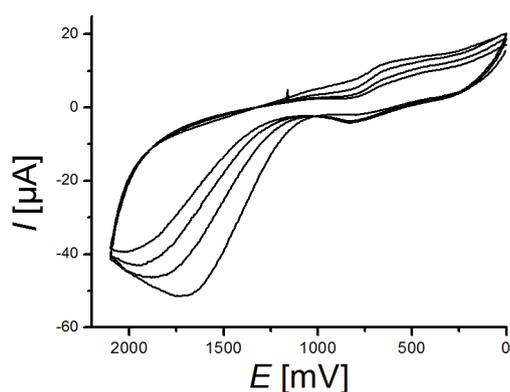


Abbildung 42: Links: Cyclovoltammogramm der Verbindung **4I** ($v = 100 \text{ mV/s}$). Rechts: Foto der Cyclovoltammeriezelle bei einer konstanten Spannung von 2 V in Dichlormethan bei RT.

Um einen Film von diesem möglichen Polymer zu erhalten wurde in die Zelle ein Metallspatel anstelle der Pt-Elektrode eingesetzt und bei einer konstanten Spannung von 3 V eine dünne Schicht aufgetragen (Abbildung 43, links). Die Polymerisation setzte spontan ein und verlief über einen Zeitraum von einer halben Minute. Der Film wurde schließlich mit einem Stück Klebefolie aufgenommen (Abbildung 43, rechts).



Abbildung 43: Links: Foto vom Spatel mit einer Schicht des Polymers. Rechts: Foto von einem dünnen Film auf einer Klebefolie (Bild leicht bearbeitet).

Es wurde ein weiterer Spatel mit einem Polymerfilm unter denselben Bedingungen angefertigt, welcher anschließend mehrere Tage lang in eine Toluollösung gestellt wurde. Diese Lösung wurde dann mittels MALDI-Massenspektrometrie untersucht (Abbildung 44).

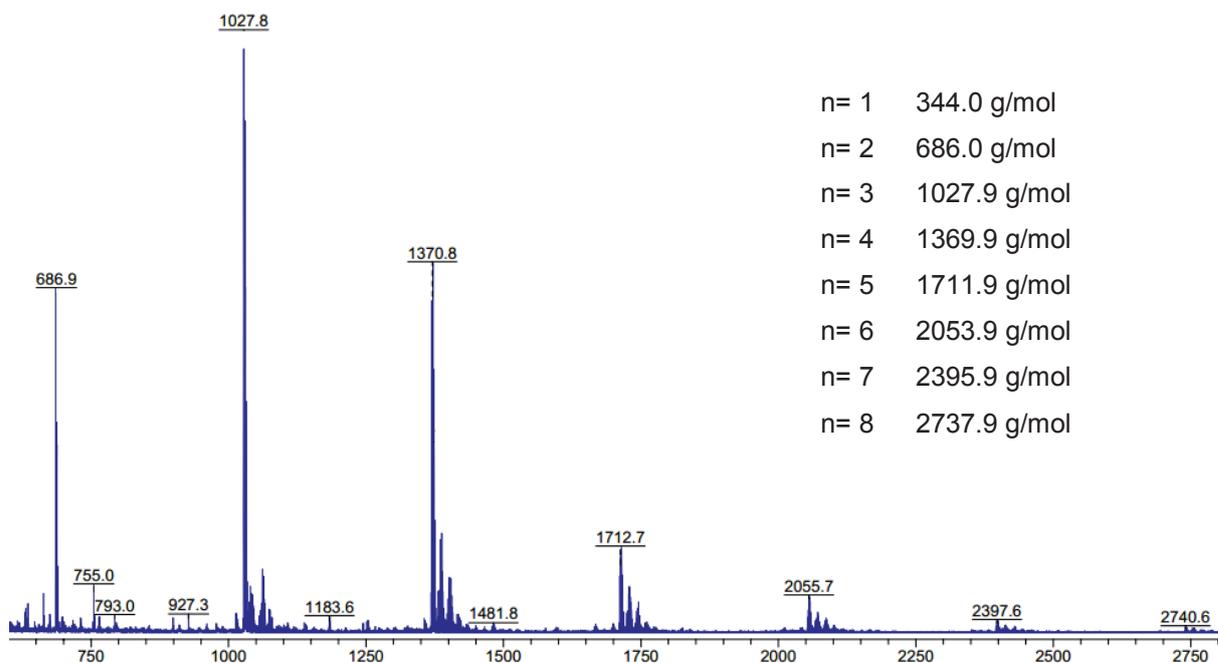


Abbildung 44: MALDI-Spektrum der gelösten Oligomere in Toluol bei RT (In der Legende sind die berechneten exakten Massen der jeweiligen Oligomere abgebildet).

Zu bedenken ist, dass das erhaltende Spektrum nur die in Toluol löslichen Oligomere widerspiegelt und nicht die Massenverteilung der Oligomere. Zu erkennen sind acyclische Oligomere mit bis zu acht Monomereinheiten. Ab neun Monomereinheiten ist scheinbar das Oligomer nicht mehr löslich. Da das Terthiophen-Gerüst im Monomer wesentlich leichter zu oxidieren ist als das entsprechende Thiophen in der Seitenkette, kann man folgende Struktur vermuten (Abbildung 45).^[185]

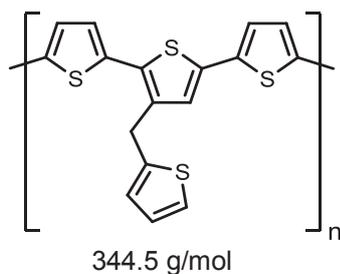


Abbildung 45: Vermutete Struktur der Oligomere.

4.4 Sonogashira-Glaser-Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 2,5-disubstituierten Furanen 6

4.4.1 Literaturübersicht zu 2,5-disubstituierten Furanen 6

Furane sind aromatische Fünf-Ring-Heterocylen mit einem Dipolmoment in Richtung des Sauerstoffatoms (Abbildung 46).^[142] Furane lassen sich z.B. mit 3-Chlorbenzoesäure spalten,^{[147],[186]} was sich mit dem schwächeren aromatischen Charakter des Rings erklären lässt, der aus der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms resultiert. Dementsprechend kann man Furane als maskierte Dicarbonylverbindungen ansehen.^[187] Es besteht immer noch ein großes Bestreben substituierte Furane effizient und ökonomisch zu synthetisieren. Überraschenderweise sind die 2,5-disubstituierten Furane nicht systematisch auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht worden.^{[188],[189],[190]}

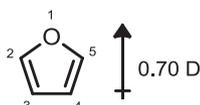


Abbildung 46: Lokantensatz und Dipolmoment des Furans.

Entsprechend den Thiophenen können diese ebenfalls über eine *Paal-Knorr*-Synthese aus 1,4-Dicarbonylverbindungen hergestellt werden.^[191] Dies geschieht säurekatalysiert, z.B. mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH) bei moderaten Temperaturen (Abbildung 47).^[192]

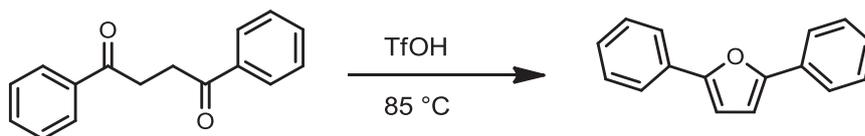
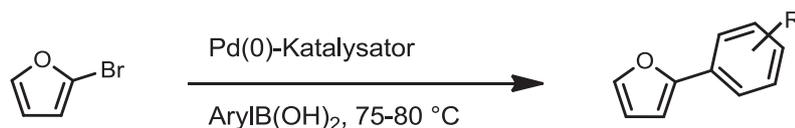


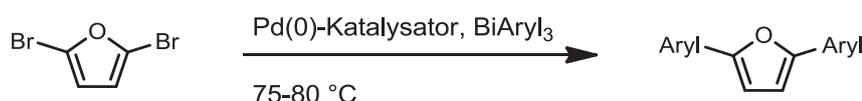
Abbildung 47: Synthese von Furanen aus Dicarbonylverbindungen.^[192]

Halogenierte Furane eignen sich nur bedingt als Ausgangsprodukte, da sie relativ instabil sind und meist frisch präpariert werden müssen.^{[193],[194]} Wegen der eher labilen Eigenschaften der Furane sind die metallkatalysierten Kupplungsreaktionen an Furanen schwierig. Zwar gibt es vereinzelte Berichte über die Monokupplung zu einfach arylierten Furanen, diese liefern aber wegen der geringen Stabilität teilweise schlechte Ausbeuten.^[195] Dennoch entwickelten *Haner et al.* eine Kupplung ausgehend von Bromfuran und mit der Verwendung von Arylboronaten, eine palladium- bzw. eisenkatalysierte Kreuzkupplung, welche Ausbeuten von 53 bis 97 % liefert (Schema 36).^[196]



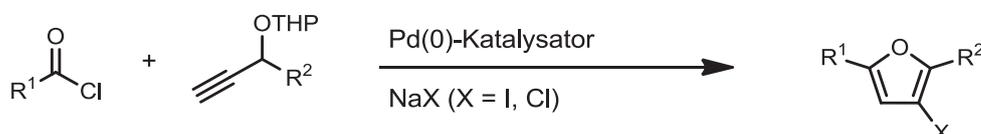
Schema 36: Suzuki-Kupplung zu einfach substituierten Furanen.^[196]

Rao et al. konnten Triarylbi-muth-Verbindungen einsetzen, um symmetrisch substituierte Furane zu synthetisieren. Dies ist aber limitiert auf die Herstellung der speziellen Bi-mutharyle (Schema 37).^[197]



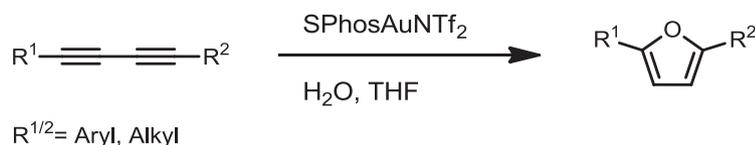
Schema 37: Synthese von 2,5-Diarylfuranen aus 2,5-Dibromfuranen.^[197]

Eine weitere Möglichkeit bietet der direkte Aufbau des Furanrings. Um eine möglichst hohe Diversität zu erreichen bieten sich Alkinone als Syntheseäquivalent an. Hier konnten *Karpov et al.* eine Methode vorstellen, welche aus Säurechloriden und einem Propagylalkohol unsymmetrisch substituierte Furane liefert (Schema 38).^{[198],[22]}



Schema 38: Synthese von unsymmetrischen Furanen.^{[198],[22]}

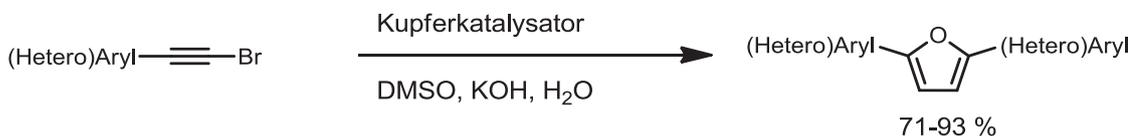
2010 veröffentlichten *Kramer et al.* eine Synthese von Furanen und Pyrrolen mittels eines komplexen Goldkatalysators.^[199] Gerade Pyrrole sind meist nur in purem Amin aus Butadiinen herzustellen (Schema 39). Demnach ist dies ein eleganter Zugang zu den entsprechenden Heterocyclen.



Schema 39: Synthese von Furanen mit einem Goldkomplex.^[199]

Neue Publikationen, die während der vorliegenden Arbeiten an den Furanen veröffentlicht wurden, beschreiben die Kupplung ausgehend von halogenierten Alkinen über eine oxidative Homokupplung mit einer anschließenden Cyclisierung zu den entsprechenden Furanen in

dem Superbasen-System KOH/DMSO (Schema 40).^[200] Dabei soll das Kupfer einen Effekt auf die Ausbeute der Furane haben, die aber in einer anderen Veröffentlichung nicht nachvollzogen werden konnte.^[201] Die hohen Ausbeuten dieser Reaktion sind mit Vorsicht zu betrachten, da die Stöchiometrie in beiden Arbeiten durchaus fehlerbehaftet sind.^{[200],[201]}



Schema 40: Synthese von Di(Hetero)arylfuranen.^[200]

4.4.1.1 Anwendungsbereiche von 2,5-Di(hetero)arylfuranen 6

Furane sind in der Natur allgegenwärtig und kommen als Strukturelement häufig in Terpenen vor und besitzen verblüffende pharmazeutische Eigenschaften.^[202] Sie wirken z.B. antifungal^[203] und selbst 2,5-Diphenylfuran (**6a**) und einige einfachen Derivate zeigen eine hohe Potenz gegen Krebszellen.^[204] 2,5-Diphenylfuran (**6a**) zeigt außerdem eine hohe photochemische Stabilität und ist als UV Laserfarbstoff etabliert (Abbildung 48).^{[205],[206]}

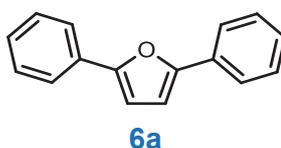


Abbildung 48: Furan **6a** als Laserfarbstoff.^{[205],[206]}

M. Masood et al. konnten 1980 ein Diarylfuran **6h** aus den Berberitzengewächsen (*Beris umhellata*) in kleinen Mengen isolieren.^[207] Das erhaltende 2,5-bis-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)-furan (**6h**) wurde kurz zuvor von *Majumder* und *Saha* beschrieben, wobei es keine Anhaltspunkte für eine biologische Wirkung dieser Verbindung gibt (Abbildung 49).^[208]

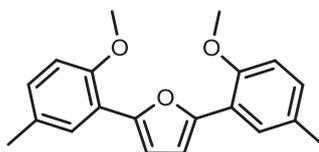


Abbildung 49: Der Naturstoff 2,5-bis-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)-furan (**6h**).^{[208],[207]}

Furanderivate wirken unter anderem als Inhibitor gegen das Enzym PDE4 (Abbildung 50). PDE4-Inhibitoren werden als potenzielle Medikamente für die Behandlung von Asthma entwickelt.^[209]

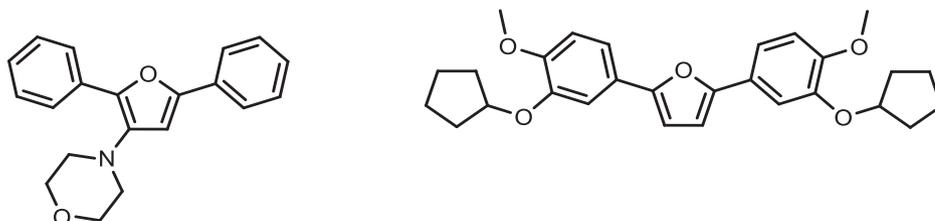


Abbildung 50: Furanderivate als PDE4 Inhibitor.^[209]

2,5-Bis(4-amidinphenyl)furan (Furamidin (DB75)) bzw. Pafuramidin (als „*prodrug*“) kann gegen die afrikanische Schlafkrankheit (Human African Trypanosomiasis) sowie Malaria eingesetzt werden. Während den klinischen Tests in Phase III wurden weitere Entwicklungen wegen Nephrotoxizität abgebrochen (Abbildung 51).^{[210],[211],[212]} Es ist nicht bekannt; welche Metaboliten toxisch sind. Andere Arbeitsgruppen konnten zeigen, dass Derivate des Amidins vor allem gegen Lungenkrebs und Brustkrebs wirksam sind.^[213]

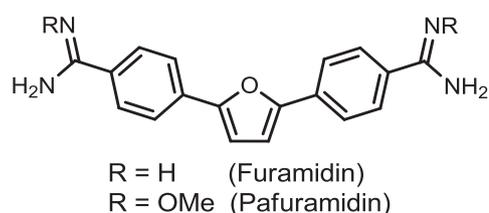


Abbildung 51: Furamidin (DB75) und Pafuramidin (DB289).^{[210],[211],[212]}

MDM-2 ist ein negativer Regulator für das p53-Protein, welches den Zelltod herbeiführen kann. In Tumorzellen wird MDM-2 überexprimiert und 2,5-Bis(5-hydroxymethyl-2-thienyl)furan (NSC 652287) kann die Bindung zwischen p53 und HDM-2 inhibieren, was schlussendlich zum Zelltod führt (Abbildung 51).^{[214],[215]}

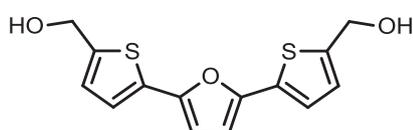


Abbildung 52: Zytostatikum 2,5-Bis(5-hydroxymethyl-2-thienyl)furan (NSC 652287).^{[214],[215]}

Oligofurane sind von aktuellem Interesse in der Organischen Elektronik. Zwar sind Oligothiophene die meist verbreiteten Vertreter für molekulare Halbleiter, weisen jedoch einige Nachteile auf. So sind die α -Thiophen-Einheiten meist um ca. 20-35° verdreht und haben somit keine optimale π -Überlappung, wobei dieser Effekt bei 3-substituierten Thiophenen noch verstärkt ist. Auch sind unsubstituierte Furane weitaus besser löslich als ihre entsprechenden Thiophenanaloga. Unsubstituierte Thiophene mit mehr als acht Einheiten konnten aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit noch nicht isoliert werden. Der

Einsatz von kurzkettigen Furanderivaten ist hierbei allerdings eingeschränkt, da üblicherweise der HOMO-LUMO Abstand über 3 eV liegt und diese dementsprechend schlecht Ladungen transportieren (HOMO-LUMO Energieunterschied ab sechs Furaneinheiten bei 3 eV).^[25]

Bercaw et al. synthetisierten 2008 eine Reihe von 2,5-disubstituierten Heterocyclen mit Alkoholgruppen in der *ortho*-Stellung der Substituenten (Abbildung 53). Diese wurden als mögliche Katalysatoren für die Polymerisation von Propylen entwickelt, wobei Tantal-, Zirconium- und Titan-Komplexe gebildet wurden.^{[216],[217]}

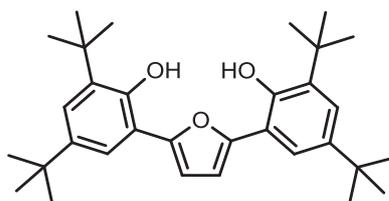
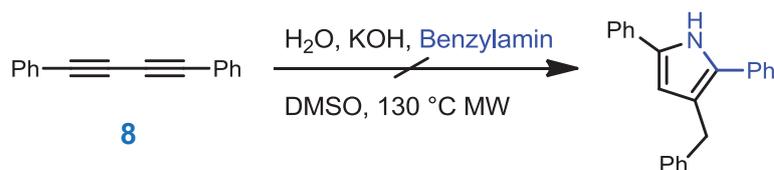


Abbildung 53: Furan als Ligand diverser Metalle.^{[216],[217]}

4.4.2 Synthese von 2,5-Di(hetero)arylfuranen **6** aus (Hetero)Aryliodiden **1**

Die Synthesen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit *A. Grunwald* sowie *F. Menschel* im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten durchgeführt und publiziert.^{[218],[219],[220]}

Bei Betrachtung der Synthese von Thiophenen stellte sich die Frage, ob Furane und Pyrrole mit dem gleichen Katalysatorsystem synthetisierbar sind. Da die bekannten Synthesemethoden von Pyrrolen ausgehend von Butadiinen, nicht ohne weiteres in eine Eintopf-Sequenz umsetzbar sind, wurde versucht die Cyclisierung nicht wie üblich über das Stickstoffatom direkt ablaufen zu lassen, sondern über das deprotonierte, benzylständige Kohlenstoffatom (analog zur Thiophensynthese). Zunächst wurde versucht das Diphenylbutadiin in KOH/DMSO bei 130 °C umzusetzen. Es konnte jedoch weder das Additionsprodukt noch das Cyclisierungsprodukt isoliert bzw. nachgewiesen werden (Schema 41).



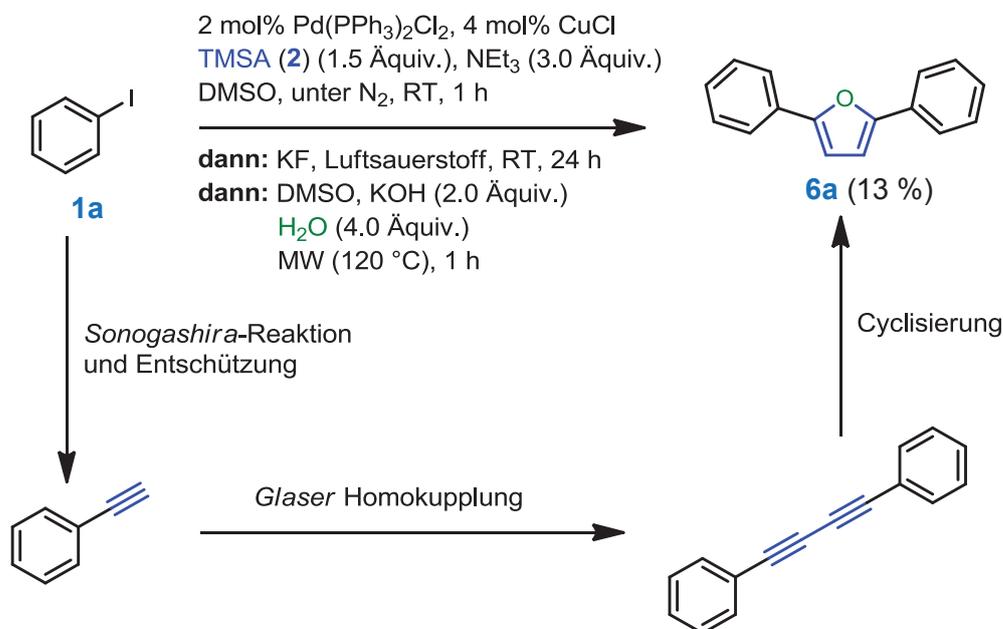
Schema 41: Syntheserversuch für Pyrrole.

In einem weiteren Versuch wurde Diphenylbutadiin mit KOH/DMSO und wässrigem Ammoniak im Mikrowellenreaktor 1 h lang erhitzt und man erhielt einen farblosen Feststoff in geringer Ausbeute. Es handelte sich dabei um das korrespondierende Furan **6a** (Schema 42).



Schema 42: Erster Syntheseversuch zur Herstellung von Pyrrolen.

Zu diesem Zeitpunkt war diese Syntheseroute völlig unbekannt und es wurde begonnen die benötigten Bedingungen in eine Ein-Topf-Sequenz zu übertragen. Die erste Übertragung auf eine Ein-Topf-Sequenz lieferte nur eine sehr geringe Ausbeute von 13 % (Schema 43).



Schema 43: Erste Ein-Topf-Sequenz für 2,5-disubstituierte Furane **6**.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte untersucht werden, ob es gelingt die Ausbeute der Synthese zu steigern. Zunächst wurde die Temperatur im Mikrowellenreaktor optimiert (Tabelle 17). Bei 130 °C im Mikrowellenreaktor war die isolierte Ausbeute mit 53 % am höchsten (Tabelle 17, Eintrag 3). Es zeigte sich, dass konventionelles Heizen eine wesentlich schlechtere Ausbeute lieferte und wurde deshalb als Methode verworfen (Tabelle 17, Eintrag 6).

Tabelle 7: Zusammenfassung der Optimierung der Reaktionstemperatur.

Eintrag	Temperatur	Sonstiges	Ausbeute ^{[a],[b]}
1	90 °C	Mikrowellenreaktor, 1 h	17 %
2	100 °C	Mikrowellenreaktor, 1 h	14 %
3	130 °C	Mikrowellenreaktor, 1 h	53 %
4	160 °C	Mikrowellenreaktor, 1 h	45 %
5	190 °C	Mikrowellenreaktor, 1 h	43 %
6	160 °C	Ölbad, 23 h	17 %

[a] Ausgehend von Diphenylbutadiin **8** (0.50 mmol) mit 2.00 Äquiv. H₂O, 2.00 Äquiv. KOH und 4 mL DMSO. [b] Isolierte Ausbeute

Mit diesen Erkenntnissen wurden weitere Parameter wie Konzentration des Wassers, des Superbasen-System KOH/DMSO und Reaktionszeit optimiert (Tabelle 8). Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 3 h führte zu einer wesentlich geringeren Ausbeute (Tabelle 8, Eintrag 2). Eine größere Menge Wasser verursachte Probleme mit der Löslichkeit der Edukte und verringerte somit ebenfalls die isolierte Ausbeute (Tabelle 8, Eintrag 3). Ein Palladiumkatalysator könnte bei der Addition des Alkohols an das Alkin, ähnlich wie bei einer sogenannten *Anti-Wacker-Oxidation*, helfen.^[221] Außerdem ist es möglich, mit Hilfe eines Palladiumkomplexes ein Dialkohol in ein Furan zu überführen.^{[222],[223]} Die Anwesenheit einer Palladium(II)-Spezies führte jedoch zu einer geringeren Ausbeute (Tabelle 8, Eintrag 3). Der Einfluss von Kupfer mit einem elektronenreichen bzw. elektronenarmen Liganden zeigte keinen begünstigenden Einfluss auf die isolierte Ausbeute. Bei diesen Versuchen fiel ein unlöslicher schwarzer Feststoff am Rand des Reaktionsgefäßes auf, welcher vom Kupfer oder einem möglichen Polymer stammen könnte (Tabelle 8, Einträge 5-7).

Tabelle 8: Zusammenfassung der Optimierung der 2,5-substituierten Furane **6**.

Eintrag	H ₂ O [Äquiv.]	KOH [Äquiv.]	DMSO [mL/mmol]	Zeit [h]	Ausbeute ^[a] [%]
1	2	2	4	1	53
2	2	2	4	3	24
3	10	2	4	1	25
4	2	2	4	1	34 ^[b]
5	2	2	4	1	36 ^[c]
6	16	10	4	1	50 ^[c]
7	8	10	4	1	40 ^[d]
8	2	2	8	1	58
9	4	4	8	1	64
10	2	8	16	1	13
11	8	8	16	1	84
12	12	12	16	1	79
13	8	10	4	6	43 ^{[d],[e]}

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 0.50 mmol Diphenylbutadiin. [b] In Anwesenheit von 2 mol% PdCl₂(PPh₃)₂.

[c] In Anwesenheit von 5 mol% CuI und 15 mol% DMEDA. [d] In Anwesenheit von 5 mol% CuI, 15 mol% 1,10-Phenanthrolin, unter Stickstoff. [e] Konventionelles Erhitzen (Ölbad 80 °C).

Die Ausbeute konnte bis zu diesem Zeitpunkt nicht über ca. 50 % gesteigert werden. Wegen des jeweils vollständigen Umsatzes dieser Reaktion wurden die Nebenprodukte untersucht. Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen gemäß Tabelle 8, Eintrag 1 wiederholt und das Produkt als schwarzer Feststoff nach der Extraktion des Reaktionsgemisches mit einer Ausbeute von 90 % erhalten. Die Elementaranalyse ergab eine Verhältnisformel entsprechend der des 2,5-Diphenylfurans **6a**. Der Feststoff wurde dann versucht in Aceton zu lösen, wobei ein unlöslicher schwarzer Feststoff zurück blieb. Dieser wurde in einem

MALDI-TOF Experiment untersucht und zeigte die Bildung verschiedener Oligomere (Abbildung 54).

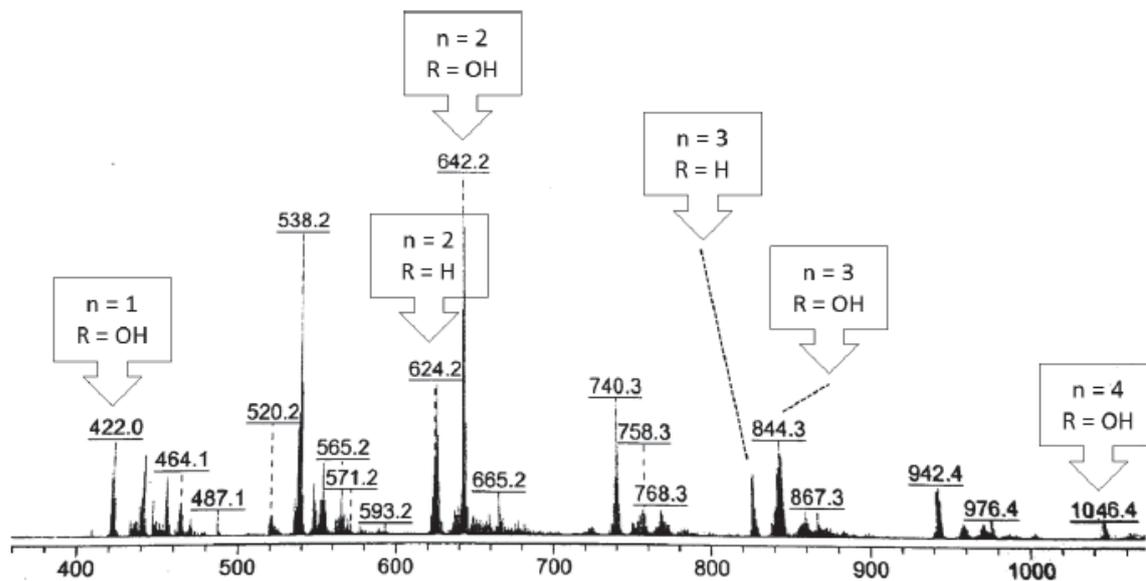


Abbildung 54: MALDI-TOF Experiment der gebildeten Oligomere bei der Furansynthese (siehe Abbildung 55).

Der untersuchte schwarze Rückstand zeigt im MALDI-TOF Experiment Oligomere mit bis zu vier Monomereinheiten. Einige davon können der vermuteten Struktur in Abbildung 55 zugeordnet werden.

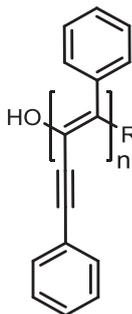
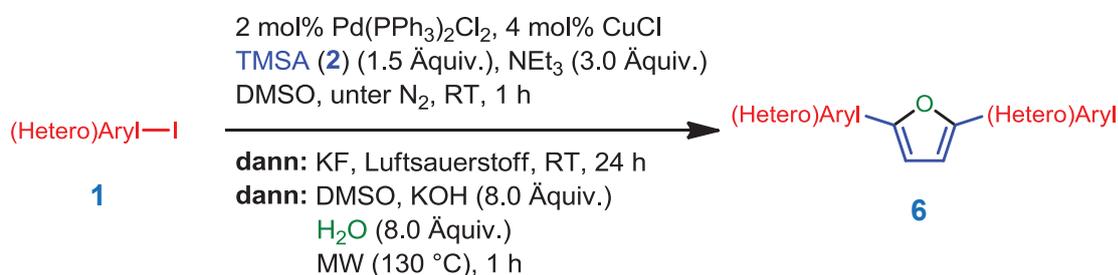


Abbildung 55: Vermutete Struktur des Oligomers bei der Furansynthese.

Um die Polymerisation zu unterdrücken wurde versucht die Konzentration des Butadiins **8** zu verringern. Die Verdopplung der Lösemittelmenge mit angepasster Katalysatorkonzentration führte bereits zu einer höheren isolierten Ausbeute (Tabelle 8, Eintrag 8). Verdoppelt man die Konzentration der Superbase DMSO/KOH erhält man eine weitere Steigerung der Ausbeute (Tabelle 8, Eintrag 9). Eine weitere Verringerung der Konzentration des Butadiins

8 sowie des Wassers, führte zu einem starken Abfall der Ausbeute (Tabelle 8, Eintrag 10). Die optimalen Bedingungen für die Cyclisierung sind in Tabelle 8, Eintrag 11 dargestellt und führten zu einer Ausbeute von 84 % welche nicht weiter gesteigert werden konnte (Tabelle 8, Eintrag 12). Die Ausbeuten von *Jiang et al.* konnten nicht reproduziert werden (Tabelle 8, Eintrag 13).

Diese optimierten Reaktionsbedingungen wurden in der bereits entwickelten Synthese der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **6** eingesetzt (Schema 44). Während der Sequenz ist der exakte Anteil an Wasser nicht steuerbar, da nach der *Glaser*-Kupplung das DMSO mit Wasser aus der Atmosphäre angereichert ist. Die Cyclisierung im Mikrowellenreaktor erfordert keine inerten Reaktionsbedingungen.



Schema 44: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von (Hetero)Aryliodiden **1** zu den korrespondierenden 2,5-substituierten Furanen **6**.

Mit dieser Sequenz konnten insgesamt 15 Verbindungen in guten Ausbeuten zwischen 20 und 67 % isoliert und vollständig charakterisiert werden (Tabelle 9).

Für die Aufarbeitung der Produkte wurde das Reaktionsgemisch an Celite® adsorbiert und das Lösemittel zunächst am Rotationsverdampfer abdestilliert und die Reste der Lösemittel im Hochvakuum bei leicht erhöhter Temperatur entfernt. Standardmäßig wurde eine ca. 20 cm hohe und 2,5 cm im Durchmesser große Säule mit Kieselgel gepackt und die Reaktionsmischung bei 1.5 bar über Normaldruck eluiert. Alle Produkte zeigten intensive Lumineszenz und konnten mittels einer UV-Lampe während der Säulenchromatographie sehr einfach identifiziert und von Nebenprodukten abgetrennt werden (Abbildung 56).



Abbildung 56: Fotografie der säulenchromatographischen Aufreinigung von Verbindung **4a** (unter UV-Lampe $\lambda = 365 \text{ nm}$).

Es können elektroneutrale (Hetero)Aryliodide **1** (Tabelle 9, Eintrag 1), elektronenarme (Hetero)Aryliodide **1** (Tabelle 9, Einträge 15) und elektronenreiche (Hetero)Aryliodide **1** (Tabelle 9, Eintrag 2-14) eingesetzt werden. Die Ausbeuten stehen in keiner Korrelation mit den elektronischen Eigenschaften der (Hetero)Aryliodide **1**. Es werden außerdem *ortho*- (Tabelle 9, Einträge 2 und 8), *meta*- (Tabelle 9, Einträge 3, 5-8 und 11) und *para*-substituierte (Tabelle 9, Einträge 4, 7 und 15) Arylsubstituenten toleriert. Vermutlich ist ein Grund für die niedrigeren Ausbeuten der Verbindungen **6d** und **6o** die schlechte Löslichkeit des nach der *Glaser*-Kupplung entstehenden Butadiins (Tabelle 9, Einträge 4 und 15).

Die Verbindung **6k** wurde aus dem THP-geschützten Alkohol **26** hergestellt, um unerwünschte Nebenprodukte zu vermeiden (Tabelle 9, Eintrag 11). Wider Erwarten konnte das korrespondierende Thiophen nicht als Edukt eingesetzt werden (Tabelle 9, Eintrag 19).

Der Naturstoff **6h** konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 42 % isoliert werden. Außerdem gelang es die Verbindung **6g** zu synthetisieren welche eng mit biologisch aktiven Stoffen verwandt ist (Abbildung 57).^[224]

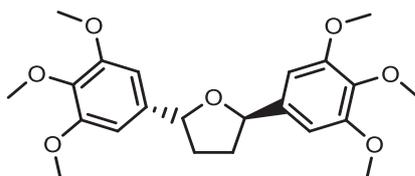


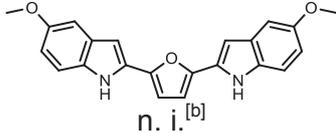
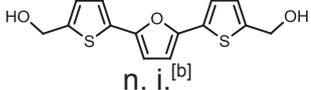
Abbildung 57: Platelet activating factor (PAF) antagonists (L-652,731).^[224]#

Tabelle 9: Zusammenfassung der Synthese von 2,5-substituierten Furanen **6**.

Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]
1	 6a (67 %)	10	 6j (21 %)
2	 6b (51 %)	11	 6k (43 %) ^[c]
3	 6c (65 %)	12	 6l (31 %)
4	 6d (40 %)	13	 6m (20 %)
5	 6e (22 %)	14	 6n (51 %)
6	 6f (39 %)	15	 6o (25 %)
7	 6g (27 %)	16	 n. i. ^[b]
8	 6h (42 %)	17	 n. i. ^[b]
9	 6i (60 %)		

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 2 mmol (Hetero)Aryliodid **1**. [b] Die Substanz konnte nicht nachgewiesen werden. [c] Die Substanz wurde aus dem THP-geschützten Alkohol **26** hergestellt.

Fortsetzung Tabelle 9: Zusammenfassung der Synthese von 2,5-substituierten Furanen **6**.

Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	Thiophen (Ausbeute) ^[a]
18		19	

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 2 mmol (Hetero)Aryliodid **1**. [b] Die Substanz konnte nicht nachgewiesen werden. [c] Die Substanz wurde aus dem THP-geschützten Alkohol **26** hergestellt.

Sämtliche Verbindungen wurden mittels Massenspektrometrie, NMR- (¹H-NMR, ¹³C-NMR und DEPT-135) sowie IR-Spektroskopie in ihrer Struktur zugeordnet. Mit Ausnahme der Verbindungen **6j** und **6m** konnten von allen Verbindungen **6** eine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. Stattdessen konnte von den Verbindungen **6j**, **6m** ein korrektes hochaufgelöstes Massenspektrum erhalten werden.

4.4.3 Charakterisierung von 2,5-Di(hetero)arylfuranen **6**

Die 2,5-Di(hetero)arylfurane **6** besitzen eine Spiegelebene, welche das ¹H-NMR- sowie das ¹³C-NMR-Spektrum vereinfachen (Abbildung 58).

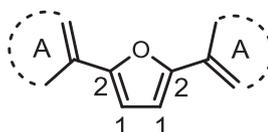


Abbildung 58: Lokantensatz der 2,5-Di(hetero)arylfuranen **6**.

Im ¹H-NMR-Spektrum der 2,5-Di(hetero)arylfurane **6** verursachen die Methinkerne (C¹) ein markantes Signal, welches zwischen δ 6.82 und 7.21 liegt. Im ¹³C-NMR-Spektrum kann man deutlich den Peak der Kohlenstoffkerne der CH-Gruppen (C¹) erkennen, welche typisch für Furane hochfeldverschoben (im Vergleich zu Benzol) zwischen δ 107.1 und 112.4 liegt. Die quartären Kohlenstoffkerne am C², liegen dagegen tieffeldverschoben (im Vergleich zu Benzol) zwischen δ 147.9 und 153.2.

Beispielhaft ist ein Ausschnitt aus dem ¹H-NMR- (Abbildung 59) sowie dem ¹³C-NMR- mit überlagertem DEPT-135-Spektrum (Abbildung 60) von Verbindung **6a** abgebildet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind wegen der Spiegelsymmetrieebene vier unterschiedliche Peaks der arylische Protonenkerne zu erwarten. Im Spektrum erkennt man zunächst ein Singulett vom C^1 mit doppelter Intensität bei $\delta 7.08$ (A, blau, Abbildung 59), welches hochfeldverschoben gegenüber den Phenylprotonen ist. Bei $\delta 7.31$ ist ein Triplett (B, grün, Abbildung 59) mit doppelter Intensität zu erkennen, welches den *para*-ständigen Protonen der Phenylringe zuzuordnen ist. In braun, bei $\delta 7.45$ (C, Abbildung 59) ist ein Triplett mit vierfacher Intensität zuerkennen, welches mit dem Kopplungskonstanten der beiden benachbarten Protonen übereinstimmt. Das Dublett bei $\delta 7.82$ (D, rot, Abbildung 59) hat ebenso eine vierfache Intensität und ist tieffeldverschoben.

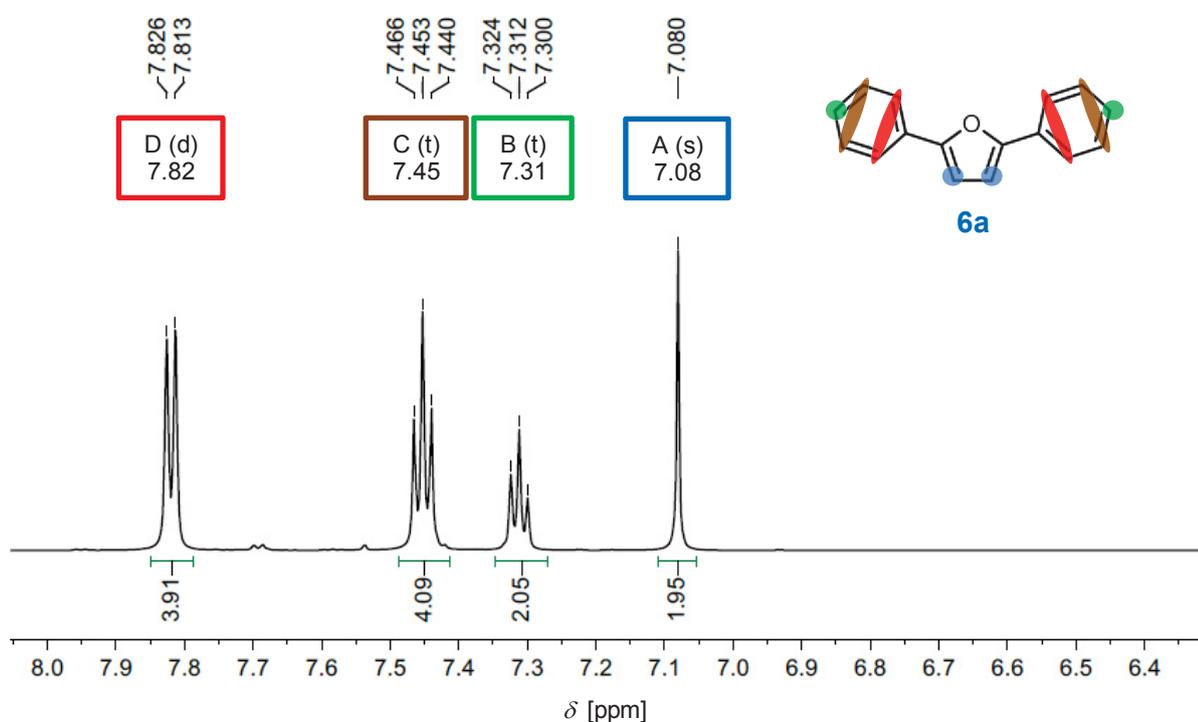


Abbildung 59: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **6a** in d_6 -DMSO bei $T = 298\text{ K}$ (600 Mhz).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind, wegen der Spiegelsymmetrieachse, vier Peaks für die Methinkerne mit zu erwarten und zwei Peaks für die quartären Kohlenstoffkerne. Die Signale der CH-Kohlenstoffkerne liegen zwischen $\delta 108.2$ und 128.9 (A-D, rot, Abbildung 60), wobei, wie zu erwarten, der Kohlenstoffkern C^1 bei $\delta 108.2$ elektronenreich (abgeschirmt) und somit stark hochfeldverschoben ist. Im Vergleich dazu ist das Signal des quartäre Kohlenstoffkern C^2 bei $\delta 152.6$ (F, blau, Abbildung 60) elektronenärmer und stark tieffeldverschoben.

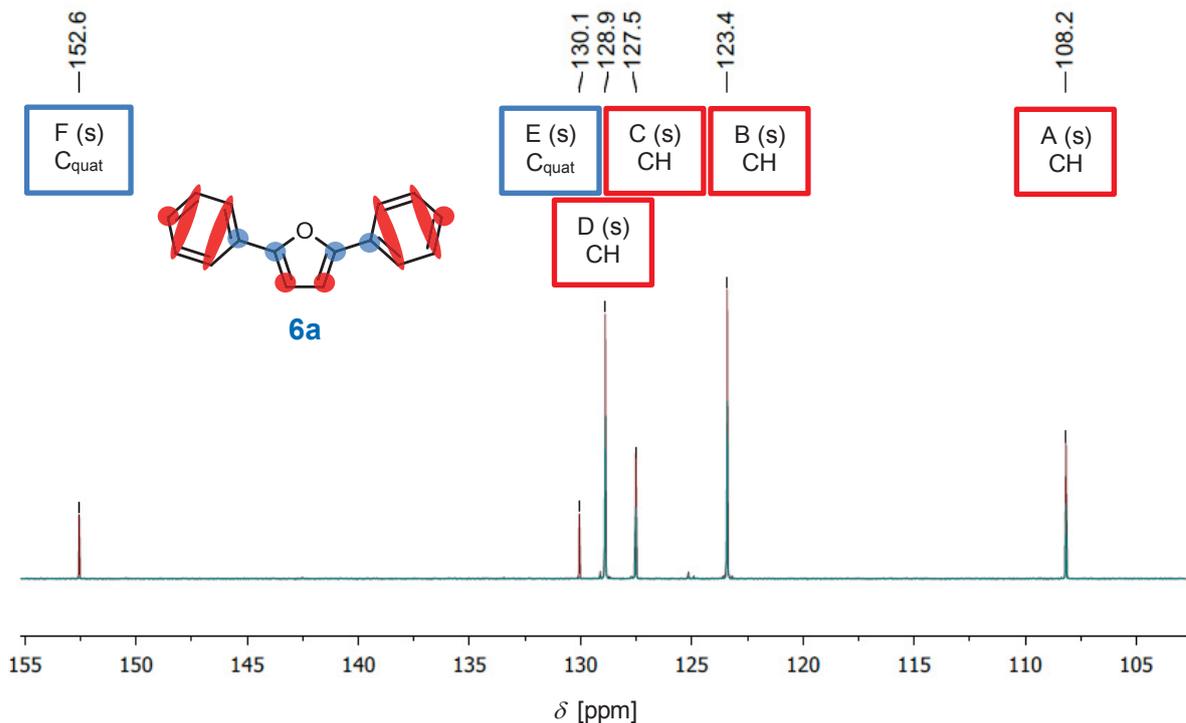
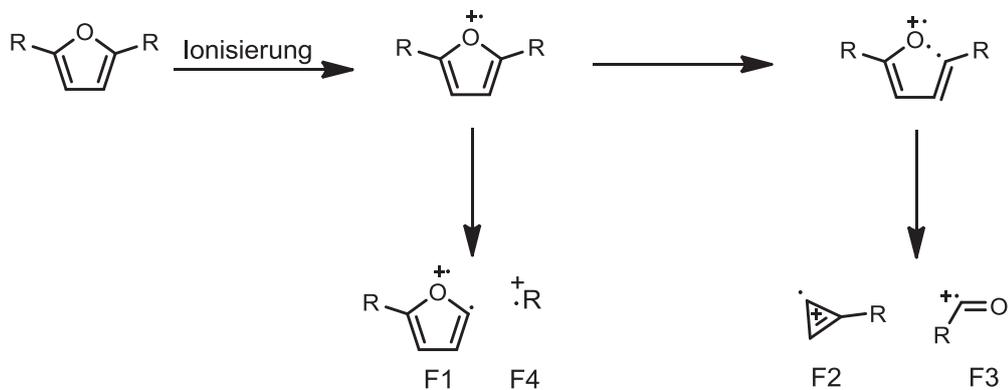


Abbildung 60: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (dunkelrot) der Verbindung **6a** mit überlagertem DEPT-135-Spektrum (dunkelgrün) in d_6 -DMSO bei $T = 298\text{ K}$ (150 Mhz).

Das Fragmentierungsmuster der Furane **6** ist dem der Thiophene **4** sehr ähnlich und wegen der vorhandenen Spiegelsymmetrie der Verbindungen leicht zu analysieren (Schema 45). Das Fragment 1 ist nicht zu finden, wobei Fragment 4 bei allen Furanen **6** zu erkennen ist. Fragment 2 und 3 entstehen bei der Spaltung des Furans und anschließender Isomerisierung, welches bei jedem der untersuchten Furane zu finden war.

R = (Hetero)Aryl



Schema 45: Fragmentierungsmuster der 2,5-disubstituierten Furane **6**.

Tabelle 10: Zusammenfassung Fragmentierungsmuster der 2,5-disubstituierten Furane **6**.
Dargestellt ist das Masse zu Ladung-Verhältnis mit der dem Signal entsprechenden Intensität in Klammern.

Verb.	M	F1	F2	F3	F4
6a	220 (100)	-	115 (41)	105 (22)	77 (51)
6b	248 (100)	-	128 (40)	-	91 (71)
6c	248 (100)	-	128 (20)	-	91 (36)
6d	248 (100)	-	129 (15)	109 (11)	91 (24)
6e	276 (100)	-	143 (11)	-	105 (11)
6f	280 (100)	-	145 (9)	-	-
6g	400 (4)	-	-	195 (3)	167 (19)
6h	308 (100)	-	-	149 (23)	-
6i	320 (100)	-	165 (30)	-	127 (57)
6j	320 (100)	-	165 (16)	-	127 (18)
6j	320 (100)	-	165 (16)	-	127 (18)
6k	280 (100)	-	145 (11)	135 (7)	107 (4)
6l	232 (100)	-	121 (26)	111 (34)	83 (12)

Fortsetzung Tabelle 10: Zusammenfassung Fragmentierungsmuster der 2,5-disubstituierten Furane **6**. Dargestellt ist das Masse zu Ladung-Verhältnis mit der dem Signal entsprechenden Intensität in Klammern.

Verb.	M	F1	F2	F3	F4
6m	232 (100)	-	121 (21)	111 (25)	83 (11)
6n	420 (100)	-	215 (22)	205 (14)	177 (21)
6o	256 (100)	-	133 (22)	123 (18)	95 (16)

4.4.4 Photophysikalische Eigenschaften der 2,5-Di(hetero)arylfurane **6**

Während der Isolierung der 2,5-disubstituierten Furane **6** fiel die sehr starke Fluoreszenz dieser Moleküle auf. Daher wurden sämtliche Furane **6** mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. In fast allen Spektren zeigte sich eine starke Absorptionsbande mit einer Schulter, welche im Fluoreszenzspektrum gespiegelt ist. Die in Abbildung 62 und Abbildung 63 dargestellten Intensitäten sind jeweils auf eins normiert. Die Extinktionskoeffizienten liegen zwischen 23000 und 35000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ und die Stokes-Verschiebung liegt zwischen 3500 und 5900 cm⁻¹.

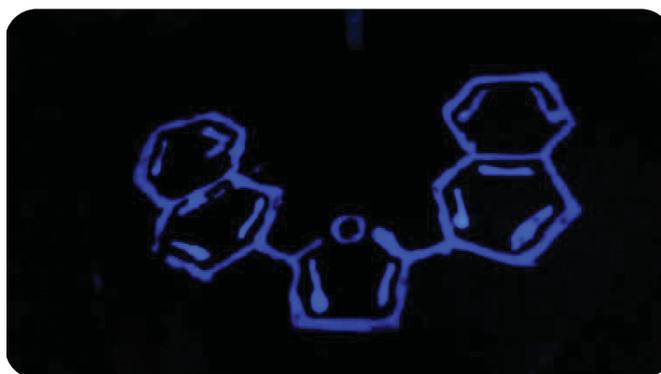


Abbildung 61: Verbindung **6j** in DMSO gelöst und gezeichnet (unter UV-Lampe $\lambda = 365$ nm).

Die Absorptionsbanden liegen im Bereich zwischen 314 und 358 nm, welche naturgemäß mit steigendem Elektronenreichtum des konjugierten π -Systems bathochrom verschoben sind (Abbildung 62). Die Banden der Furane **6a-6f** liegen in einem engen Bereich von 327 bis 331 nm. Die nahezu identischen Absorptionsbanden deuten auf einen geringen Einfluss der

Elektronendichte im Grundzustand hin. Die Banden der Verbindung **6b** sind deutlich hypsochrom verschoben, was wie zuvor bei den Thiophenen diskutiert, aus dem *ortho*-Toluol-Substituenten resultiert, welcher zum Furanring verdreht ist und somit keine optimale Überlappung der Orbitale zulässt.

Der *meta*-Anisol-Substituent der Verbindung **6f** hat nur einen geringen Einfluss auf die Absorptionsbande, welche bei 331 nm liegt. Bei Verbindung **6g** sieht man hingegen schon eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande. Vergleicht man das *meta*-substituierte Anisol **6f** mit dem *ortho*-substituierten Derivat **6h**, beobachtet man wie erwartet, eine bathochrome Verschiebung.

Die längstwellige Absorptionsbande (353 nm) weist die Verbindung **6i** auf, was auf die erhöhte Elektronendichte des Thiophens zurückzuführen ist.

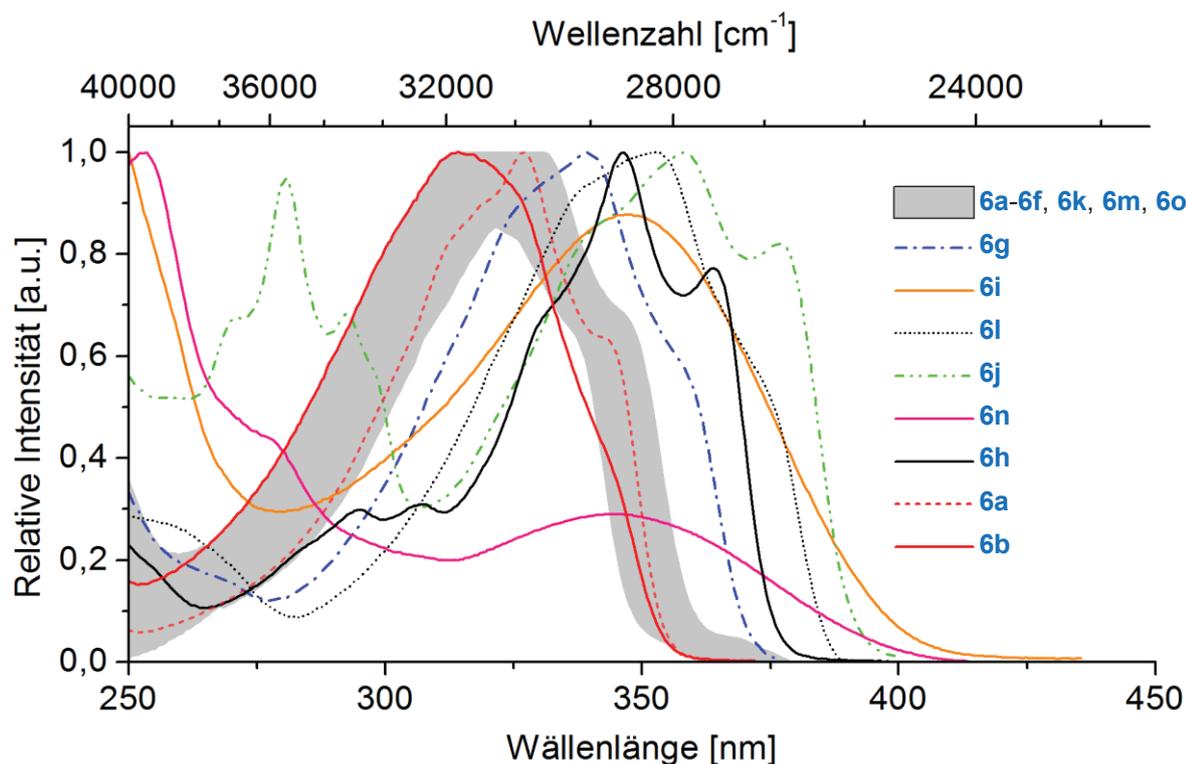


Abbildung 62: In ihrer Intensität auf eins normierte Absorptionsbanden der Furane **6** in Dichlormethan bei RT.

Die Emissionsspektren liegen im Bereich von 351 bis 424 nm, welche wie bei den Absorptionsbanden mit steigender Elektronendichte im π -System bathochrom verschoben sind (Abbildung 63).

In einem sehr engen Emissionsbereich von 358 bis 362 nm liegen die Banden der Verbindungen **6a** bis **6f**. Man erkennt eine leichte bathochrome Verschiebung mit

zunehmender Elektronendichte. Die Bande der *ortho*-toluol-substituierten Verbindung **6b** ist, nicht wie bei der Absorption, hypsochrom verschoben (Vergleich 2,5-Diphenylfuran (**6a**)), sondern leicht bathochrom. Die große Stokes-Verschiebung von 5200 cm^{-1} resultiert wahrscheinlich aus der größeren Geometrieänderung im angeregten Zustand. Diese große Stokes-Verschiebung erkennt man auch bei den Verbindungen **6i** und **6n**. Vergleicht man das Absorptions- und das Emissionsspektrum von Verbindung **6j** so erkennt man, dass der Peak bei ca. 36000 cm^{-1} vermutlich den Übergang in den S_2 Zustand (oder höher) widerspiegelt, welcher wegen der schnellen Deaktivierung mittels „*intersystem crossing*“ zum S_1 -Zustand, nicht im Emissionsspektrum zu sehen ist.

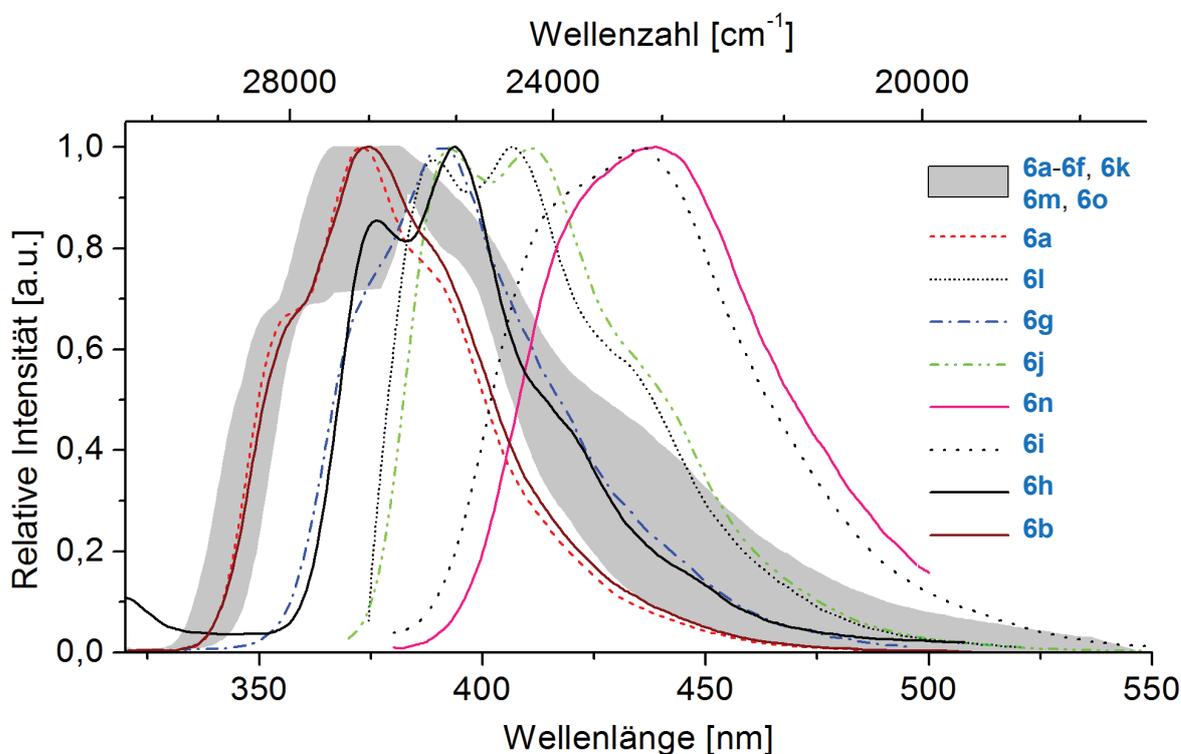


Abbildung 63: In ihrer Intensität auf eins normierte Emissionsbanden der Furane **6** in Dichlormethan bei RT.

Die synthetisierten Furane **6** zeigen sowohl im Festkörper (Abbildung 64) als auch in Lösung (Abbildung 65) eine starke Fluoreszenz.

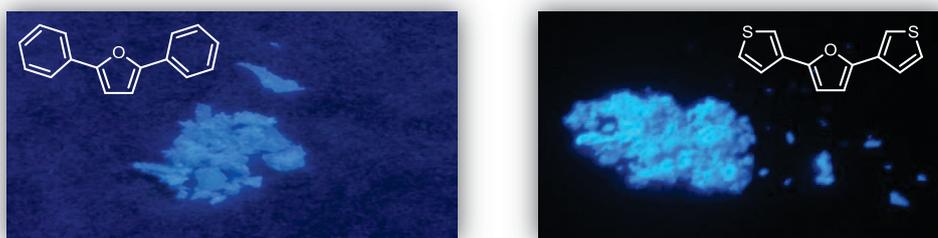


Abbildung 64: Links: Feststoff von Verbindung **6a**. Rechts: Feststoff der Verbindung **6m**. (unter UV-Lampe $\lambda = 365$ nm)

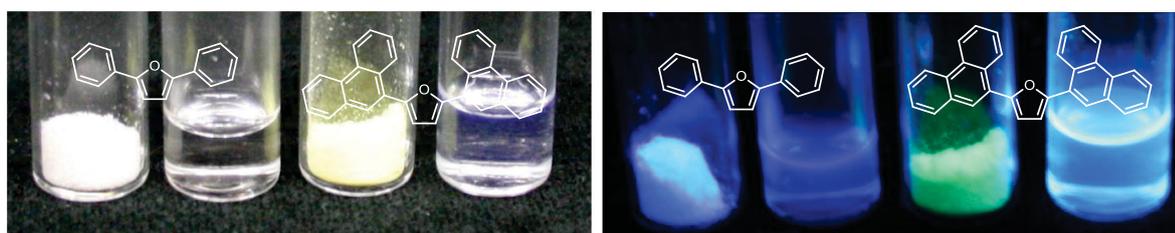


Abbildung 65: Rechtes Bild jeweils: Links: Feststoff von **6a** und **6i**, rechts: Lösung in THF von **6a** und **6i**. Linkes Bild jeweils: Links Feststoff von **6a** und **6i**, rechts: Lösung in THF von **6a** und **6i** unter UV-Licht ($\lambda_{max,exc} = 366$ nm).

Um diese Eigenschaft zu quantifizieren wurden von allen Furanen **6** die Quantenausbeuten bestimmt (siehe Kapitel 4.2.2.1). Zunächst wurde *p*-Terphenyl als Referenzprobe mit Diphenylanthracen vermessen. Diese Messung ergab eine Quantenausbeute von 97 %. Der Literaturwert der Quantenausbeute ist mit 97 ± 0.03 % angegeben (in Cyclohexan).^[225]

Die Ergebnisse der photophysikalischen Messungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Insgesamt zeigen alle Furanderivate eine sehr hohe Quantenausbeute, die in einem Bereich von 29 bis 100 % liegen. Aufgrund der großen Ungenauigkeit der Fluoreszenzmessung sollen diese Messungen lediglich eine Tendenz aufzeigen und die bestehende Lücke systematischer Messungen der 2,5-Di(hetero)furane **6** füllen.

Die Verbindungen **6i** und **6j**, welche sich in der Position des Naphthyl-Substituenten unterscheiden, zeigen interessante Eigenschaften. Die Quantenausbeute der Verbindung **6j** ist mit 100 % am höchsten und wurde mehrere Male vermessen. Vergleicht man das Absorption- mit dem Emissionsspektrum ist zu erkennen, dass die Absorptionsbande von **6i** hypsochrom verschoben ist, aber die Emission eine starke Rotverschiebung zeigt. Durch die Verdrillung des Substituenten zum Furan (siehe Kapitel 4.4.5, Tabelle 13) ergibt sich die hypsochrome Verschiebung in der Absorption (Abbildung 66). In der Emission hingegen weiten sich die Bindungslängen auf, wodurch das Molekül vermutlich planarisiert wird und

eine große Stokes-Verschiebung von 5900 cm^{-1} resultiert. Dies hat vermutlich auch eine Auswirkung auf die Quantenausbeute, welche mit der Verdrillung des Substituenten zum Furanring sowie dem weniger ausgedehnten konjugierten longitudinalen π -System zusammenhängt.

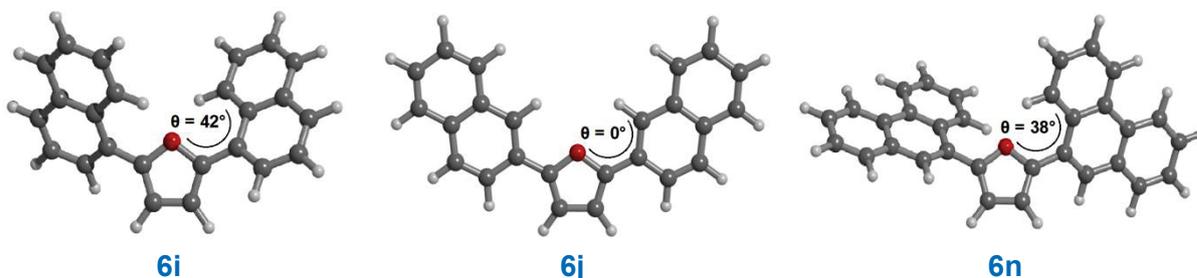


Abbildung 66: DFT-Rechnungen mit Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM Lösemittel: Dichlormethan (siehe Kapitel 4.4.5).

Dieser Effekt stimmt mit den Beobachtungen am 1-Phenylnaphthalen und 2-Phenylnaphthalen, wie sie von *H. H. Jaffé* und *M. Orchin* beschrieben wurden, überein.^[226] Das β -substituierte Phenyl am Naphthalen hat hier einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Rotverschiebung als das α -substituierte Naphthalen. Dies hängt aber nicht nur mit der Geometrie des Systems zusammen, sondern auch mit einem ausgedehnteren konjugierten π -System in der longitudinalen Richtung (Abbildung 67).

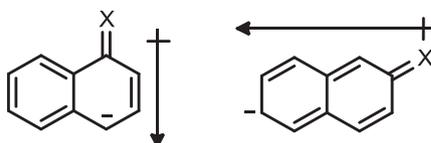


Abbildung 67: Polarisierung unterschiedlich substituierter Naphthalene.

Einen ähnlichen Effekt haben die monosubstituierten Thiophenderivate die von der Arbeitsgruppe um *Wynberg et. al* untersucht wurden (Abbildung 68).^[227] Auch hier ist das Absorptionsmaximum der α -substituierten im Gegensatz zur β -substituierten Naphthylverbindung hypsochrom verschoben.

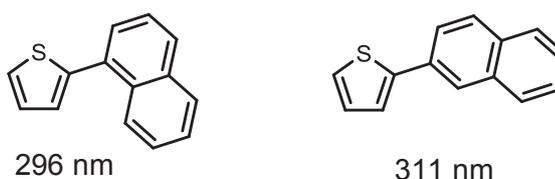


Abbildung 68: Absorptionsmaxima zweier Naphthalenderivate.

Tabelle 11: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der Furane **6** in Dichlormethan bei RT.

Verb.	λ_{\max} , Abs. [nm] ^[a] (ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	λ_{\max} , Em. [nm] ^[a]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[b]	Φ_f [%]
6a	327 (35000), 342 sh	358 sh, 373	3800	83 ^[c]
6b	314 (23000), 342 sh	359 sh, 375	5200	59 ^[c]
6c	329 (33000), 344 sh	360 sh, 376	3800	72 ^[c]
6d	331 (33000), 348 sh	360 sh, 379	3800	64 ^[c]
6e	331 (28000), 347 sh	362 sh, 379	3800	55 ^[c]
6f	331 (29000), 347 sh	362 sh, 381	4000	95 ^[c]
6g	340 (33000), 356 sh	378 sh, 391	3800	80 ^[c]
6h	347 (33000), 364 sh	377 sh, 395	3500	47 ^[c]
6i	347 (29000)	424 sh, 436	5900	75 ^[d]
6j	358 (26000), 377 sh	393 sh, 411	3600	100 ^[d]
6k	329 (32000), 345 sh	362 sh, 377	3900	80 ^[c]
6l	353 (24000), 371 sh	389 sh, 407	3800	42 ^{[c],[e]}
6m	321 (23000), 336 sh	351 sh, 367	3900	29 ^[c]
6n	343 (23000)	439	6400	69 ^[d]
6o	323 (21000), 338 sh	353 sh, 368	3800	76 ^[c]

[a] sh = Schulter. [b] Die dickgedruckten Absorptions- und Emissionsmaximas wurden benutzt um die Stokes-Verschiebung zu berechnen. [c] *p*-Terphenyl (Φ_f = 93 % in Cyclohexan) als Referenz ^[228]. [d] Coumarin 1 (Φ_f = 73 % in EtOH) als Referenz ^[229]. [e] Ref ^[230]: Φ_f = 33 % in Acetonitril.

4.4.5 Cyclovoltammetrie und theoretische Berechnungen

Eine Übersicht zum Hintergrund der Cyclovoltammetrie ist in der Dissertation von *C. Krämer* zu finden.^[231] Einige Übersichtsartikel zu diesem Thema wurden von *Heinze* veröffentlicht.^{[232],[233]}

Die elektronischen Eigenschaften der Furane **6** wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht und mit DFT-Rechnungen unterstützt, um sie für potenzielle Materialien in der Organischen Elektronik zu testen.

Von den Furanen **6a-e**, **6h-k**, **6n** sowie **6o** konnten die entsprechenden Cyclovoltammogramme aufgenommen werden und zeigten stets reversible Oxidationen. Man erkennt eine Oxidationswelle, die mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems zu niedrigeren Potenzialen verschoben ist. Beispielhaft sind die Furane **6a** und **6n** abgebildet (Abbildung 69). Die Verbindungen **6f**, **6g**, **6l** und **6m** konnten nicht vermessen werden (Tabelle 12).

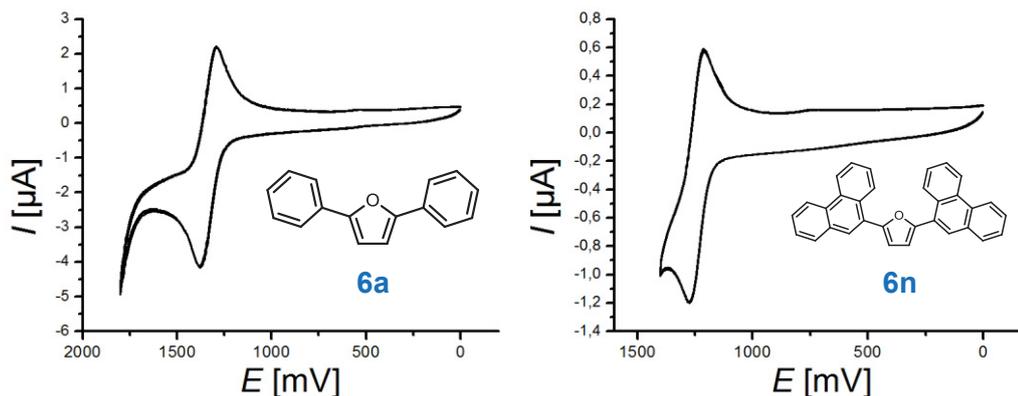


Abbildung 69: Cyclovoltammogramm von: Links: **6a**, rechts: **6n** in Dichlormethan bei RT ($v = 100$ mV/s).

Das Oxidationspotenzial $E_{1/2}^{0/+1}$ wurde gegen die „normal hydrogen elektrode“ (NHE) mit folgender Formel berechnet:

$$E_{1/2} = E_0 + NHE \text{ (mit NHE (3 M KCl Ag/Ag}^+)) \quad (\text{Gl. 3.0})$$

Das Reduktionspotenzial wurde berechnet aus der Differenz der S_1 - S_0 Zustände (in eV) vom ersten Oxidationspotenzial $E_{1/2}^{0/+1}$. Die S_1 - S_0 Differenz wurde aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Emissionsspektrum abgelesen (Gl. 3.1).

$$E_{1/2}^{0/-1} = E_{1/2} - \frac{h\nu}{\lambda_{cross}} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Wegen der fehlenden Oxidationspotenziale der Verbindungen **6f**, **6g**, **6l** und **6m** wurden die HOMO- und LUMO Energien mittels DFT-Rechnungen bestimmt. Hierfür wurden die Geometrien im Grundzustand der entsprechenden Verbindungen mit Hilfe von Gaussian09^[234] auf DFT Level (B3LYP functional^{[235],[236],[237],[238]} und Pople 6-311G(d,p) Basissatz^[239]) optimiert. Die Rechnungen beinhalteten das „Polarizable Continuum Model“ (PCM) für Dichlormethan als Solvens.^[240] Alle Minima wurden durch eine analytische Frequenzoptimierung bestätigt. Um die Rechnungen und die Messungen zu vergleichen

wurden die Oxidations- und Reduktionspotenziale in korrespondierende HOMO- und LUMO-Energien umgerechnet (Gleichungen 3.2 und 3.3). Der Summand 4.6 eV ist die Ferrocen HOMO-Energie im Vakuum.^[241]

$$E_{HOMO} = - \left(E_{\frac{1}{2}}(Ox 1) - E_{\frac{Fc}{Fc+}} \right) - 4.6 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$$E_{LUMO} = - \left(E_{0-0} - E_{\frac{Fc}{Fc+}} \right) - 4.6 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die gemessenen HOMO-Energien passen mit den Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen überein und haben eine mittlere Abweichung von 0.05 eV. Die LUMO-Energien haben dagegen eine mittlere Abweichung von 0.51 eV im Bezug auf die berechneten Werte. Dies resultiert vermutlich aus den experimentell bestimmten LUMO-Energien, welche über den Schnittpunkt aus dem Absorptions- und Emissionsspektrum gewonnen wurden. Die HOMO-LUMO-Lücken weisen demnach eine ähnlich hohe mittlere Abweichung von 0.53 eV auf.

Tabelle 12: Elektronische Eigenschaften^[a] der Furane **6** sowie theoretische Berechnungen^[b].

Verb.	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[c]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [V] vs. NHE ^[c]	$E_{1/2}^{0/-1}$ [V] vs. NHE ^[d]	HOMO [eV]		LUMO [eV]		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	
				exp. ^[e]	ber. ^[d]	exp. ^[f]	ber.	exp.	ber.
6a	1.25	1.45	-2.11	-5.60	-5.57	-2.04	-1.60	3.56	3.97
6b	1.19	1.39	-2.18	-5.54	-5.59	-1.97	-1.51	3.57	4.08
6c	1.19	1.39	-2.15	-5.54	-5.50	-2.00	-1.57	3.54	3.93
6d	1.09	1.29	-2.22	-5.44	-5.41	-1.93	-1.49	3.51	3.92
6e	1.06	1.26	-2.24	-5.41	-5.46	-1.91	-1.51	3.50	3.95
6f	-	-	-	-	-5.55	-	-1.57	-	3.98
6g	-	-	-	-	-5.44	-	-1.58	-	3.86
6h	0.95	1.14	-2.46	-5.29	-5.41	-2.47	-1.16	2.83	4.25
6i	1.15	1.35	-1.81	-5.50	-5.54	-2.34	-1.81	3.16	3.73
6j	1.10	1.30	-1.94	-5.45	-5.46	-2.21	-1.93	3.24	3.53
6k	1.16	1.36	-2.17	-5.51	-5.53	-1.98	-1.56	3.53	3.97
6l	-	-	-	-	-5.37	-	-1.70	-	3.67
6m	-	-	-	-	-5.44	-	-1.38	-	4.06
6n	1.14	1.34	-1.82	-5.49	-5.59	-2.33	-1.81	3.16	3.78
6o	1.24	1.44	-2.17	-5.59	-5.57	-1.98	-1.60	3.61	3.97

[a] 0.1 M Electrolyt: [Bu₄N][PF₆] (120 mg in 3 mL Dichlormethan), Pt Arbeitselektrode, Pt Gegenelektrode, Ag/AgCl (in KCl) Referenzelektrode. [b] Berechnet mit Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p). [c] $E_{1/2} = E_0 + NHE$ (with NHE (3 M KCl Ag/Ag⁺) = 0.198 V). [d] $E_{1/2}^{0/-1} = E_{1/2} - \frac{hv}{\lambda_{\text{cross}}}$ (mit dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionskurve).

[e] $E_{\text{HOMO}} = -\left(E_{\frac{1}{2}}(\text{Ox } 1) - E_{\frac{\text{Fc}}{\text{Fc}^+}}\right) - 4.6 \text{ eV}$. [f] $E_{\text{LUMO}} = -\left(E_{0-0} - E_{\frac{\text{Fc}}{\text{Fc}^+}}\right) - 4.6 \text{ eV}$.

Die DFT-Rechnungen zeigen außerdem eine deutliche Verdrillung der Substituenten bei den Furanen **6b**, **6h**, **6i** und **6n** (Tabelle 13). Dies hängt mit dem deutlich größeren sterischen Anspruch der entsprechenden Substituenten zusammen.

Tabelle 13: DFT-Berechnung der Dihedralwinkel der 2,5-di(hetero)arylsubstituierten Furane **6**.

Verb.	θ	Verb.	θ
6a	1°	6i	42°
6b	35°	6j	0°
6c	0°	6k	0°
6d	0°	6l	0°
6e	0°	6m	0°
6f	0°	6n	38°
6g	2°	6o	0°
6h	38°		

Die Betrachtung der *Kohn-Sham*-Grenzorbitale der Verbindungen **6i**, **6j** und **6n** zeigt, dass sowohl im HOMO als auch im LUMO die Koeffizientendichte im gesamten Molekül **6j** verteilt ist, während die Orbitale bei **6i** und **6n** einen hohen Koeffizienten auf der transversalen Ebene besitzen (Abbildung 70). Dies bedeutet für **6j** einen hohen Extinktionskoeffizienten der längstwelligsten Absorptionsbande, während für **6i** und **6n** der höchste Extinktionskoeffizient nicht bei der längstwelligsten Absorptionsbande zu finden sein sollte (Abbildung 62). Bei Verbindung **6n** sieht man deutlich, dass der Phenanthren-Substituent nur in der transversalen Ebene einen hohen Koeffizienten der Wellenfunktion aufweist (Abbildung 62).

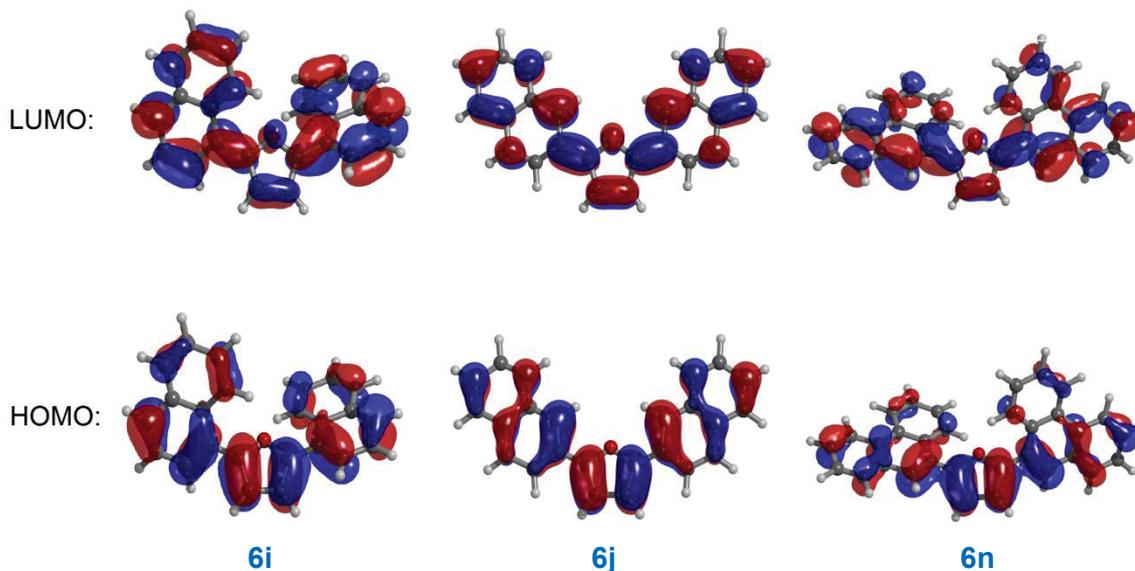


Abbildung 70: DFT-Rechnungen mit Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM Lösemittel: Dichlormethan.

4.4.6 Untersuchung der Halochromie von 2,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)furan (**6h**)

4.4.6.1 Theorie der Fluoreszenzlöschung

Eine Reihe unterschiedlicher Mechanismen kann zur Löschung von Fluoreszenz führen. Dazu zählen u.a. die Komplexierung im Grundzustand (statische Löschung), Komplexierung im angeregten Zustand („*sphere of action*“ Löschung) oder Löschung durch Stöße (dynamische Löschung).

Die dynamische sowie die statische Löschung können mit dem *Stern-Volmer*-Plot beschrieben werden:

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K * [Q] \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Hierbei ist F die Fluoreszenzintensität des Fluorophors ohne Löscher, $[Q]$ die Konzentration des Löschers und K die *Stern-Volmer* Löscher-Konstante. Bei einer dynamischen Löschung verwendet man K_D als Konstante und bei einer statischen Löschung K_{SV} . Beide Mechanismen sind linear und ohne weiteres nicht zu unterscheiden. Bei erhöhter Temperatur ändert sich die Steigung dieser Prozesse invers zueinander. Die höhere Temperatur führt zu einer schnelleren Bewegung der Teilchen und hat eine größere Steigung (von K_D) im *Stern-Volmer*-Plot zur Folge, wenn es sich um eine dynamische

Löschung handelt. Hingegen ist bei der statischen Löschung die Wahrscheinlichkeit höher die labilen Komplexe von Löscher und Fluorophor aufzulösen, was eine Verringerung der Steigung (von K_{SV}) zur Folge hat. Ein typischer dynamischer Prozess ist die Löschung des Fluorophors mit Sauerstoff. Es ist bekannt, dass Sauerstoff nahezu jeden Fluorophor zu löschen vermag.

In vielen Fällen handelt sich es aber um eine Mischung dieser beiden Prozesse. Das hat eine Reaktion 2. Ordnung in Bezug auf den Löscher zur Folge. Dies wird mit folgender Formel beschrieben:

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K_{app} * [Q] \quad (\text{Gl. 3.5})$$

$$K_{app} = \left[\frac{F_0}{F} - 1 \right] \frac{1}{Q} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Ein weiterer Prozess der Fluoreszenzlöschung ist die Komplexierung im angeregten Zustand. Dieser liegt vor, wenn ein sehr großer Überschuss an Löscher benötigt wird. Im Moment der Absorption muss ein Löschermolekül in der Sphäre des Fluorophors sein, wobei sich ein Fluorophor-Löscher-Komplex bildet, welcher im Grundzustand sofort dissoziiert. Dies wird mit folgender Formel beschrieben:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D [Q]) e^{\left(\frac{[Q]VN}{1000} \right)} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Hierbei ist V das Volumen der Sphäre um den Fluorophor. In diesem Volumen muss sich der Löscher befinden um eine Löschung hervorzurufen.

Die Fluoreszenzlöschung ist immer ein Prozess bei dem der Löscher Q mit dem Fluorophor Wechselwirkungen eingeht. Prozesse wie z.B. Oxidation gehören nicht zu solchen Prozessen. Die dynamischen Prozesse wie die der Komplexierung im angeregten Zustand und der dynamischen Löschung hängen eng mit der Konzentration des Löschers zusammen. Diese dynamischen Prozesse sind sehr langsam und können nicht in der UV/Vis-Spektroskopie dedektiert werden.

4.4.6.2 Chemische Sensoren / Halochromie

Metallionen spielen eine fundamentale Rolle in biochemischen Prozessen. So kann z.B. eine zu hohe Metallionenkonzentration Pflanzen schädigen. Eine hohe Eisenkonzentration („*hypoferremia*“) führt beim Menschen zur Erzeugung von reaktiven Sauerstoffspezies, die zu irreversiblen Schäden in den Organen führen können.^[242] Das Aufspüren von Metall- bzw. Schwermetallionen spielt also eine wichtige Rolle. Insbesondere in der Erforschung von

biochemischen Prozessen können diese Eigenschaften von Nutzen sein. Das Langzeit-Ziel ist aber die Messung von physiologischen Parametern im Menschen. Der limitierende Faktor ist dabei nicht die technische Realisierung, sondern die Entwicklung geeigneter Sensoren, welche unabhängig von der Konzentration des Sensors ist. Ein Sensor besteht grundlegend aus einer Fluorophoreinheit und einem Rezeptor für das entsprechende Substrat (Abbildung 71). Dabei kann es mit der Bindung eines solchen Substrats zu einer „turn-ON“ Fluoreszenz (**A**, Abbildung 71) oder zu einer „turn-OFF“ Fluoreszenz (**B**, Abbildung 71) kommen. Die Verschiebung der Emissionsbande bei Anwesenheit einer Substanz kann ebenso detektiert werden (**C**, Abbildung 71). Aus diesem Verhältnis kann man nun die Konzentration der Substanz bestimmen.^[243] Ein Chemodosimeter ist ein Sensor, der durch einen irreversiblen Prozess sein Fluoreszenzverhalten ändert (**D**, Abbildung 71), wobei der Vorteil in der hoch selektive Detektierung des Analyten liegt.^[244]

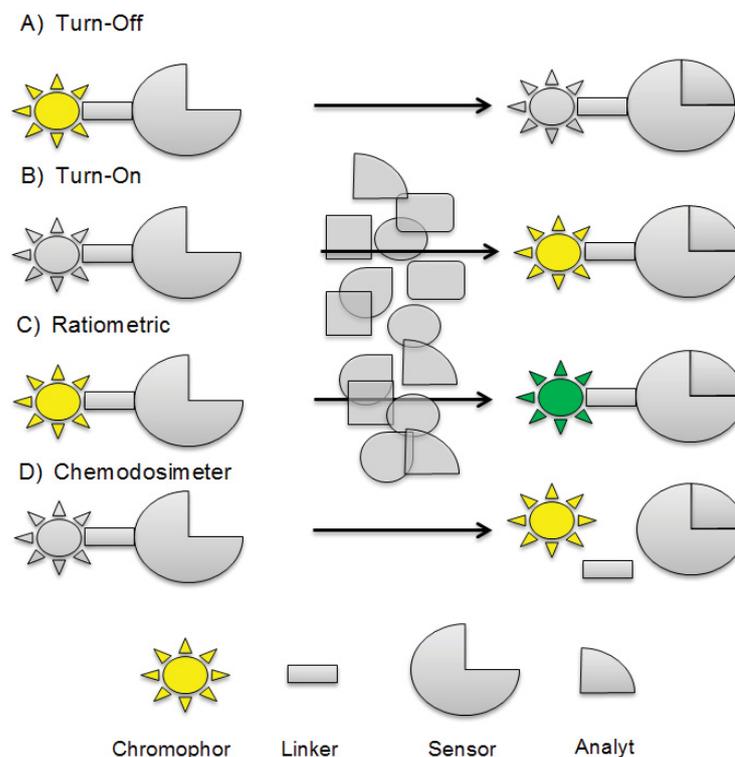


Abbildung 71: Unterschiedliche Mechanismen eines Fluoreszenzlöscher.^[244]

Die Vorteile eines Fluoreszenzsensors liegen in der Messung von sehr geringen Konzentrationen des entsprechenden Analyten und der räumlichen und zeitaufgelösten Detektion. Insbesondere für Eisenionen werden Sensoren gesucht.^[244] Einschaltende Eisen(II)-Sensoren sind wegen den überwiegend paramagnetischen Komplexen (Ausnahme d^6 *low spin*) selten und können nicht in lebenden Zellen eingesetzt werden, während eine Reihe von ausschaltenden Eisen(III)-Sensoren zur Verfügung stehen.^[245] Typischerweise

wird Eisen durch Amine oder Alkohole chelatisiert. Einige Beispiele sind in Abbildung 72 dargestellt.

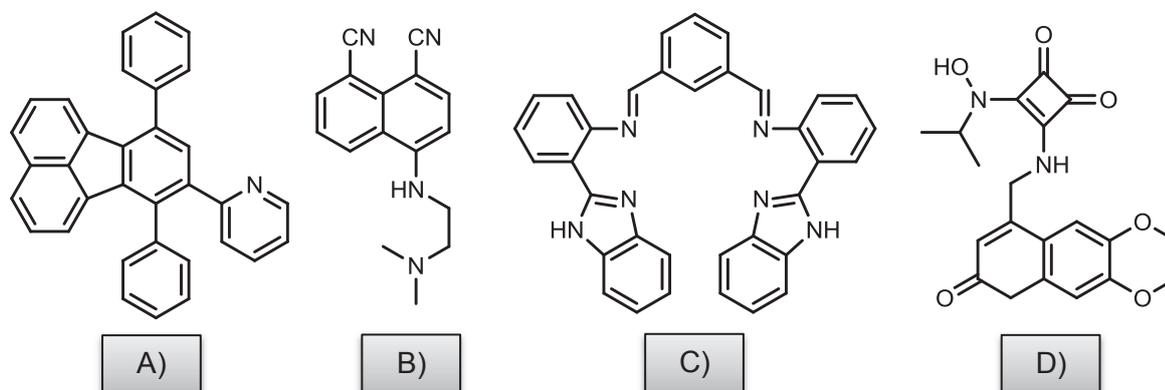


Abbildung 72: A) Turn-OFF für Fe^{3+} ^[246] B) Turn-ON Cr^{3+} / Fe^{3+} ^[247] C) Ratiometric Sensor für Fe^{3+} ^[248] D) Chemodosimeter für Fe^{3+} ^[249].

In der Natur kommen komplexierende Eisenverbindungen in Pflanzen als sogenannte Siderophore vor. Da sich Pflanzen nur schlecht mit Eisen versorgen können, benötigen sie spezielle Moleküle um die schlecht löslichen Eisensalze in ihre Zellen zu transportieren. Immer mehr dieser sogenannten Siderophore werden in Pflanzen entdeckt, wobei nur einige von ihnen fluoreszieren.^[244] Das Enterobactin ist ein Beispiel für einen Siderophore, welches aus *S. typhimurium* gewonnen wurde (Abbildung 73).^[250]

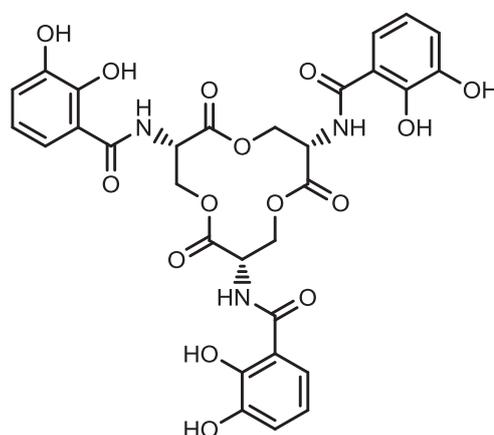


Abbildung 73: Enterobactin aus *Salmonella typhimurium*.^[250]

4.4.6.3 Screening verschiedener Metalle und Lösemitteln

Die Messungen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit *S. Boden* im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt.^[251]

Bei den DFT-Rechnungen der 2,5-disubstituierten Furane **6** fiel beim Naturstoff **6h** eine mögliche Chelatfunktionalität der drei Sauerstoffatome auf (Abbildung 74). In einem ersten

Test wurde Eisen(III)-chlorid in eine Lösung aus Dichlormethan mit Fluorophor **6h** gegeben und es konnte das Verschwinden der Fluoreszenz beobachtet werden. Dies war der Anlass, die Eigenschaften dieser Verbindung auf einen möglichen Einsatz als Metallsensor zu untersuchen.

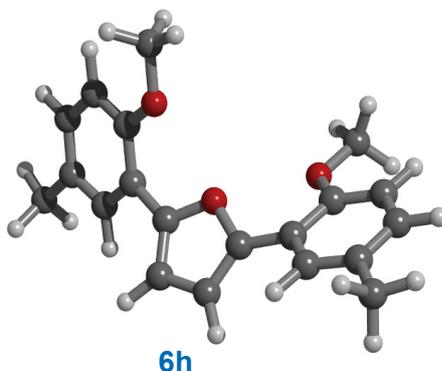


Abbildung 74: DFT-Rechnungen mit Gaussian09, B3LYP/6-311G(d,p), SCRF PCM Lösemittel: Dichlormethan.

Um einen Überblick über die Halochromie des Fluorophors **6h** zu erhalten, wurde zunächst ein Metallscreening verschiedener Ionen in Dichlormethan durchgeführt (A-E, Abbildung 75). Jeweils eine kleine Menge des Salzes wurde in eine Lösung des Fluorophors und dem entsprechenden Lösemittel gegeben und bei Tageslicht sowie bei UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) fotografiert. Zu beachten ist, dass nicht von allen Metallen das lösliche Trifatsalz vorhanden war und somit einige Salze schlecht löslich waren.

Man erkennt bei der Betrachtung der Messzellen eine Löschung der Fluoreszenz mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (B), AuCl (E), HAuCl_4 (E) und TiCl_4 (E) (Abbildung 75). Bei der Zugabe von Eisen(II)sulfat in DMSO zeigt sich bei der visuellen Betrachtung eine Löschung der Fluoreszenz, weshalb die Löslichkeit von Eisen(II)sulfat scheinbar nicht ausreicht um eine Löschung in Dichlormethan zu beobachten. Bei der Zugabe von Titanchlorid handelt es sich vermutlich nicht um eine Fluoreszenzlöschung, sondern um eine chemische Reaktion. Eisen(III)-Ionen, welche ein Potenzial von 0.77 V (gegen NHE) besitzen sollten das Furan **6h**, mit einem Potenzial von 1.14 V (siehe Tabelle 12), nicht oxidieren können. Gold(II)-Ionen haben dagegen ein Potenzial von 1.40 V und Gold(III)-Ionen ein Potenzial von 1.50 V, welche möglicherweise den Fluorophor oxidieren. Vergleicht man das Potenzial von Sauerstoff (1.23 V) mit dem des Furans **6h** kann man vermuten, dass selbst Singulett-Sauerstoff die Verbindung oxidieren kann.

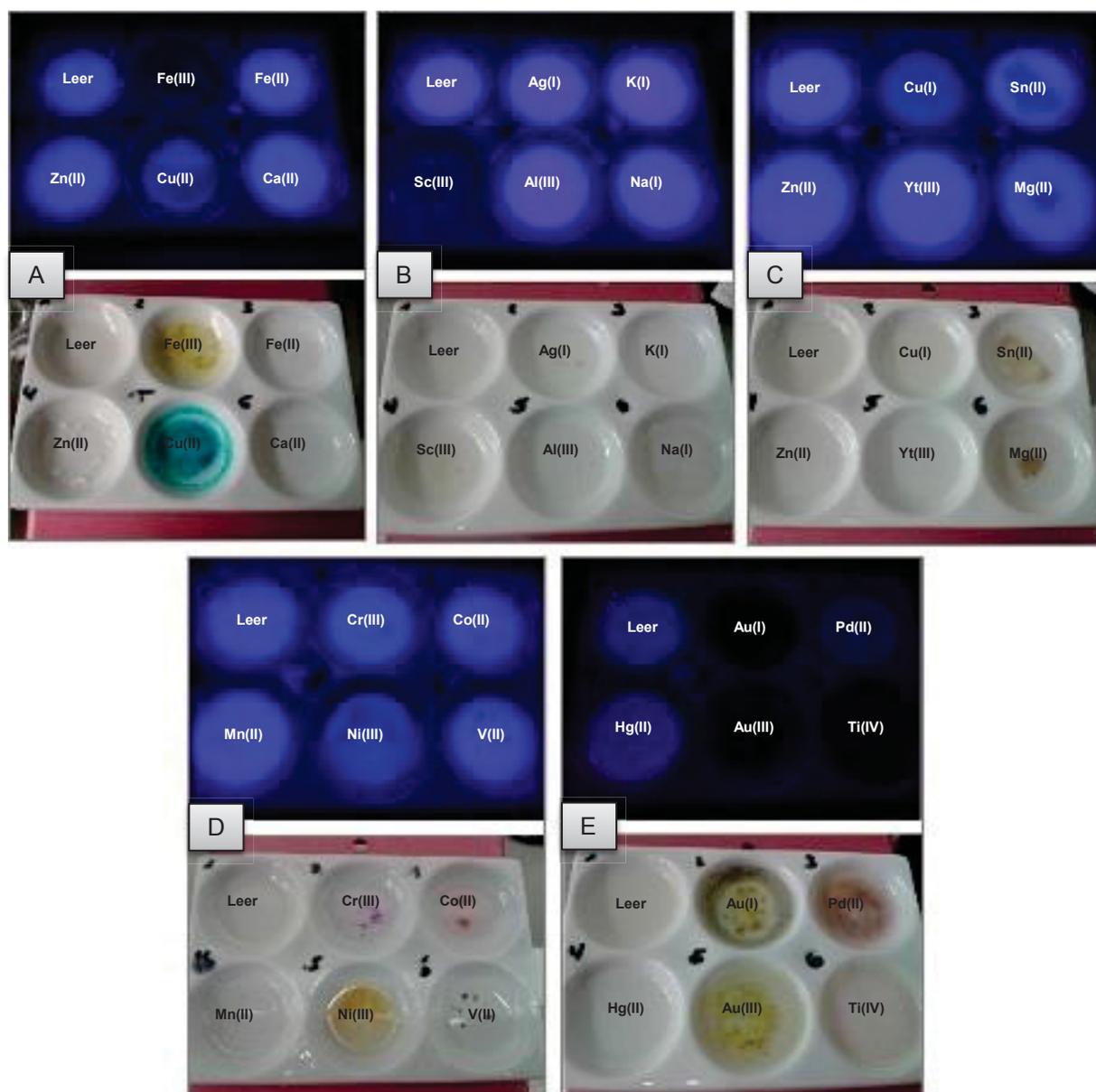


Abbildung 75: Screening unterschiedlicher Metallionen in einer Lösung aus 2,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)furan (**6h**) in Dichloromethan bei RT. Jeweils oben, unter UV-Licht bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ und unten, bei Tageslicht. Von links oben nach rechts unten: A) Blindprobe, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CuC}_4\text{O}_4\text{H}_6$, $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, B) Blindprobe, AgCF_3SO_4 , KSO_3CF_3 , $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, NaCF_3SO_3 , C) Blindprobe, CuI , $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{Yt}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, D) Blindprobe, CrCl_3 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 , VCl_2 , E) Blindprobe, AuCl , PdCl_2 , HgCl_2 , $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 .

Zugleich wurde THF als Lösemittel getestet und die vielversprechendsten Metalle weiter untersucht (Abbildung 76). Eisen(III)chlorid und Gold(I)- sowie Gold(III)ionen scheinen die Fluoreszenz zu löschen aber überraschenderweise trifft das nicht auf Sc(III)ionen zu. Dies

könnte auf eine nur schwache Komplexierung des Furans **6h** mit den Sc(III)ionen zurückzuführen sein.

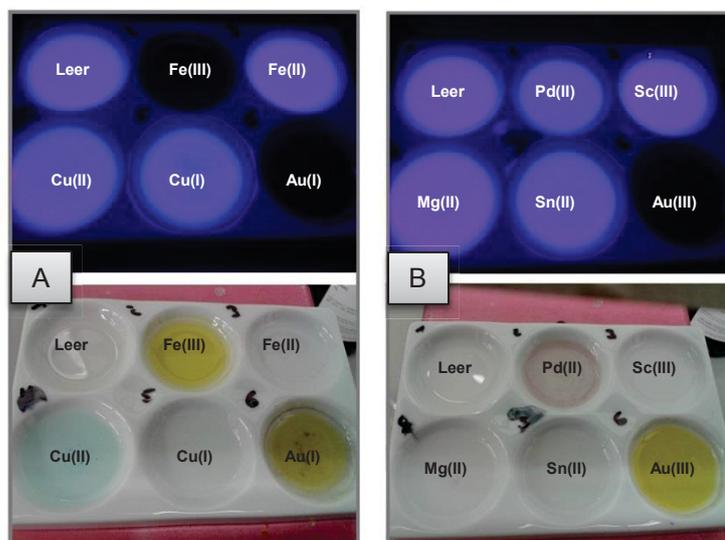


Abbildung 76: Screening unterschiedlicher Metallionen in einer Lösung aus 2,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)furan (**6h**) in THF bei RT. Jeweils oben, unter UV-Licht bei $\lambda = 365$ nm und unten, bei Tageslicht. Von links oben nach rechts unten: A) Blindprobe, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_4\text{O}_4\text{H}_6$, CuI , AuCl b) Blindprobe, PdCl_2 , $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

THF und Dichlormethan wurden gegenübergestellt um diesen Effekt noch einmal zu überprüfen (Abbildung 77). Es ist deutlich zu erkennen, dass es bei Sc(III)ionen in Dichlormethan zu einer Löschung der Fluoreszenz kommt, dass aber dies in THF nicht beobachtet wird.

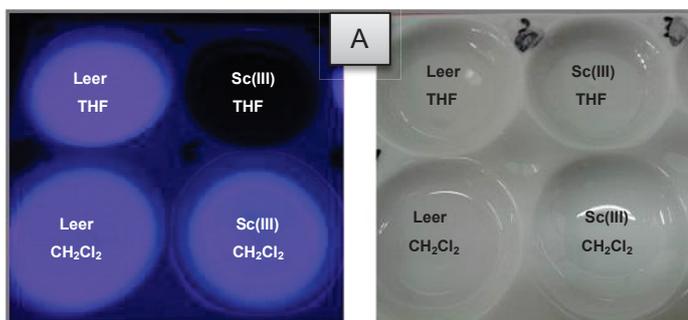


Abbildung 77: Vergleich der Fluoreszenzlöschung aus 2,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)furan (**6h**) in THF (oben) und in Dichlormethan (unten) von Scandium(III)triflat bei RT. (links UV-Licht bei $\lambda = 365$ nm, rechts bei Tageslicht)

Um diese ersten Ergebnisse zu quantifizieren wurden UV/Vis- sowie Fluoreszenzspektren aufgenommen. Zunächst wurde geprüft wie sich die Absorption bei unterschiedlichen Konzentrationen des jeweiligen Metallsalzes verändern. Überraschenderweise zeigte sich jedoch keine Änderung der Absorption bei Zugabe von Eisen(II)-, Eisen(III)-, Au(I)-, Au(III)- oder Sc(III)-Salz. Beispielhaft ist in der Abbildung 78 die Absorptionsbande des Fluorophors in DMSO bei unterschiedlichen Eisen(III)chlorid Konzentrationen abgebildet. Da Eisen(III)chlorid im Messbereich absorbiert, wurde eine Basislinie mit der jeweiligen Eisen(III)chlorid Konzentration den eigentlichen Messungen abgezogen. Die blaue Linie repräsentiert den Fluorophor bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L ohne die Zugabe von Eisen-Ionen (Abbildung 78). Bei einer stöchiometrischen Menge an Eisenchlorid (Abbildung 78, schwarze Linie) zeigt sich keine Veränderung der Absorptionsbande. Auch bei einer Erhöhung der Eisen-Konzentration auf 4/1 (Abbildung 78, rote Linie), 9/1 (Abbildung 78, grüne Linie), 18/1 (Abbildung 78, magenta Linie) und 37/1 (Abbildung 78, braune Linie) ist keine signifikante Änderung der Absorptionsbande zu erkennen. Die geringen Abweichungen sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Es zeigte sich also, dass sich kein Komplex im Grundzustand aus dem Fluorophor und den Eisen(III)ionen gebildet hat.

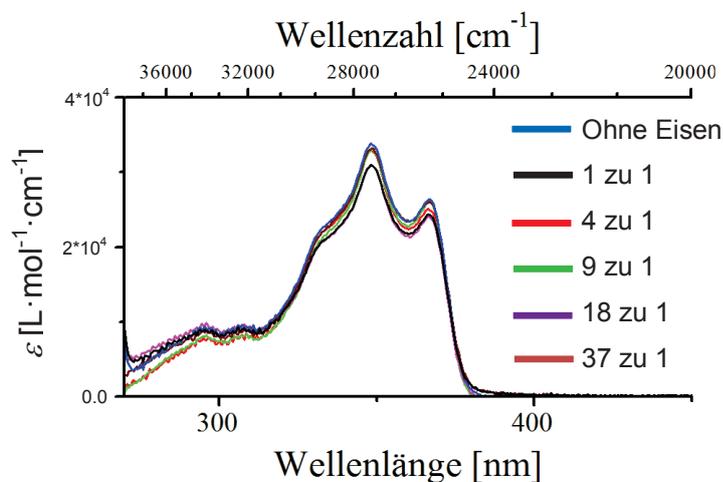


Abbildung 78: Absorptionsbande bei Zugabe von Eisen(III)chlorid in DMSO bei RT (Legende ist bezogen auf das molare Verhältnis von Eisen zu Fluorophor).

Erste Fluoreszenzmessungen in Dichlormethan zeigten, dass der Fluorophor **6h** ($c = 10^{-8}$ mol/L) ohne Eisen(III)chlorid in gleicher Geschwindigkeit wie eine Referenzmessung an Intensität verlor (Abbildung 79, links). Die Messungen wurden in Abständen von 15 min vorgenommen und deuten auf eine Oxidation des Fluorophors mit Luftsauerstoff hin und nicht auf eine Fluoreszenzlöschung. Die Kinetik dieser Reaktion ist pseudo-nullter Ordnung was mit einem sehr großem Überschuss von Sauerstoff zu erklären ist (Gl. 3.8).

$$F_t - F_0 = -0,5023t + 21.595 \quad (\text{Gl. 3.8})$$

mit $R^2 = 0,9729$

Die Sauerstoffkonzentration kann unter Normaldruck mit etwa 10^{-1} mol/L abgeschätzt werden (Verglichen mit der *Henry*-Konstante von 1,2-Dichlorethan mit $15340 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$).^[252] Eine weitere Messung unter Argonatmosphäre lieferte stabilere Messdaten (Abbildung 79, rechts). Um diese Argonatmosphäre zu gewährleisten, wurde die Küvette 5 min lang mit Argon gespült. Bei der nur sehr geringen Konzentration des Fluorophors liegt vermutlich der Restsauerstoffanteil in einem ähnlichen Konzentrationsbereich, was die leichte Abnahme der einzelnen Messkurven zur Folge hat.

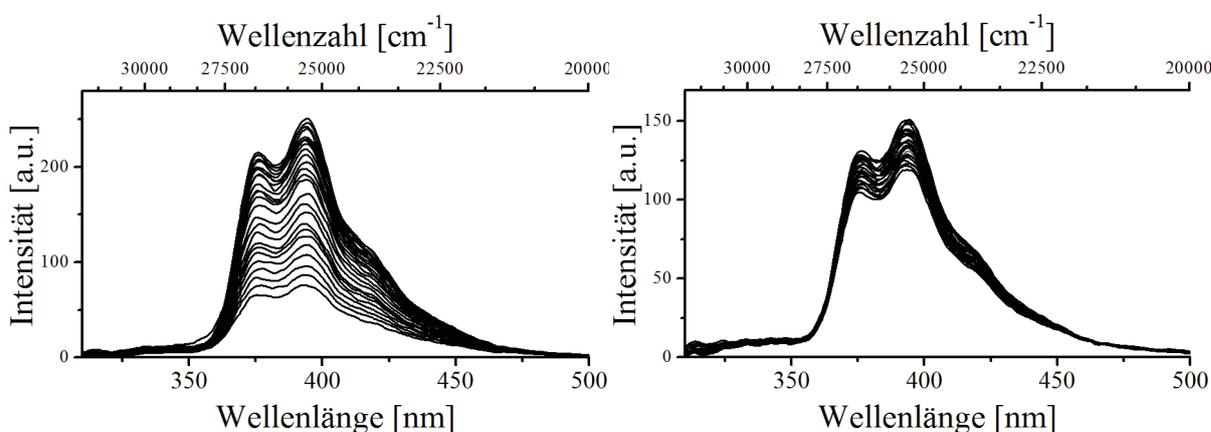


Abbildung 79: Links: Messung von Furan **6h** über die Zeit (jeweils 15 min) unter Luftsauerstoff (in Dichlormethan bei RT). Rechts: Messung von Furan **6h** über die Zeit unter Argon (in Dichlormethan bei RT).

Die Messung des Fluorophors **6h** in DMSO bei unterschiedlichen Konzentrationen von Eisen(III)chlorid (siehe Tabelle 14) ist in Abbildung 80 dargestellt. Für die Messungen wurden zehn Küvetten mit luftdichten Deckeln versehen und mit DMSO, dem entsprechenden Furan und Eisen(III)chlorid befüllt. Jede Küvette wurde 15 min lang im Dunkeln aufbewahrt bevor die Probe vermessen wurde.

Tabelle 14: Konzentrationen und Verhältnisse von Fluorophor **6h** und Eisensalzen.

Messung	Furan 6h c [mol/L]	FeCl ₃ c [mol/L]	Verhältnis Eisen zu Furan
1	$3.67 \cdot 10^{-8}$	-	-
2	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$3.94 \cdot 10^{-6}$	104/1
3	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$7.63 \cdot 10^{-6}$	201/1
4	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$1.11 \cdot 10^{-5}$	293/1
5	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$1.44 \cdot 10^{-5}$	379/1
6	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	460/1
7	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$2.03 \cdot 10^{-5}$	537/1
8	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$2.31 \cdot 10^{-5}$	610/1
9	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$2.57 \cdot 10^{-5}$	679/1
10	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$2.82 \cdot 10^{-5}$	744/1

Eine deutliche Löschung ist erst bei einem Verhältnis von 104 zu 1 in Bezug auf die Eisenionen zu beobachten (Abbildung 80). Beim Auftragen des *Stern-Volmer* Plots (Abbildung 81) zeigt sich, wie vermutet, eine nicht lineare Löschung des Fluorophors (Gl. 3.9).

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K * [Q] \quad (\text{Gl. 3.9})$$

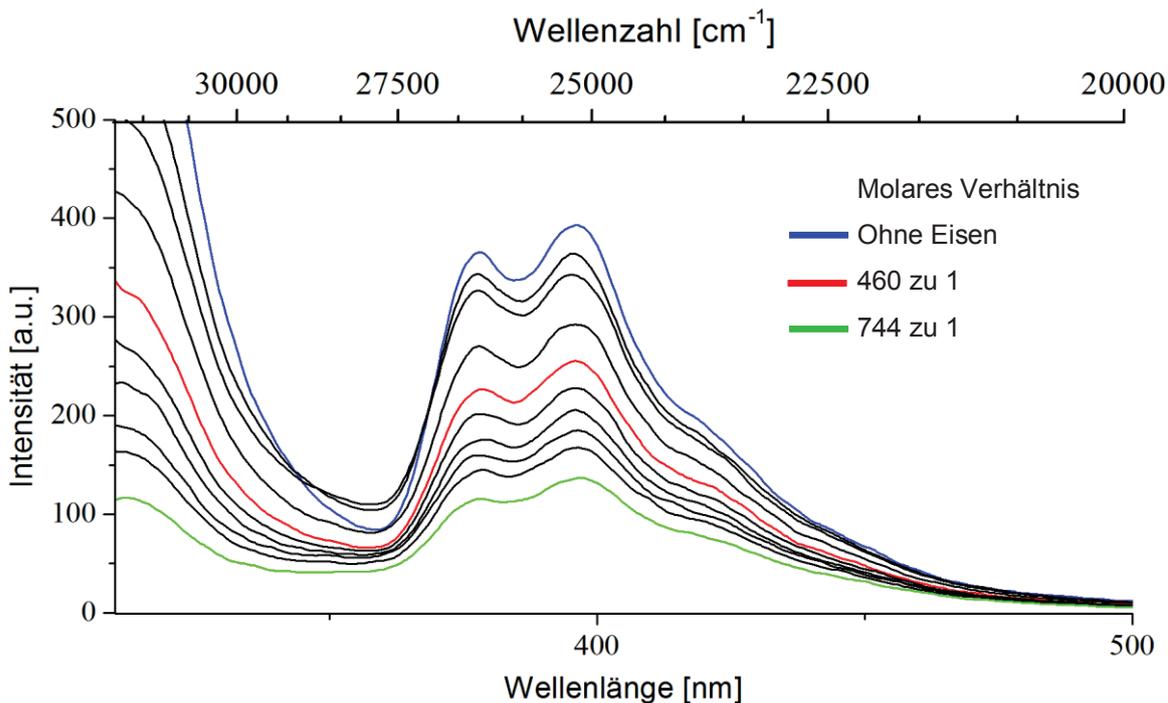


Abbildung 80: Messreihe unterschiedlicher Konzentrationen von Eisen(III)chlorid in DMSO bei RT.

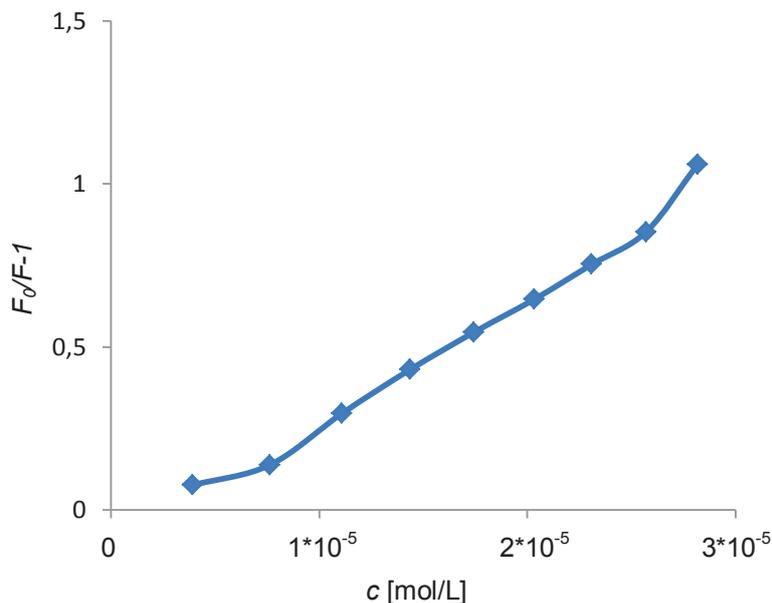


Abbildung 81. Stern-Volmer-Plot von Furan **6h** mit Eisen(III)chlorid.

Da die Löschung stark von der Konzentration des Löschers in der Umgebung des Fluorophors abhängt und es zu keinem stabilen Komplex im Grundzustand kommt, handelt es sich weder um einen statischen noch dynamischen Löschmechanismus. Diese Annahme wird bekräftigt durch das Verhalten von Scandium(II)ionen, welche scheinbar einen stärkeren Komplex mit THF als dem Fluorophor bilden. Demnach handelt es sich nur um schwache

Wechselwirkungen von Metallionen und dem Furan **6h**. Zum Zeitpunkt der Emission muss sich aber ein Komplex zwischen dem Metallion und dem Furan **6h** bilden. Dies wird am besten beschrieben durch das „*sphere of action*“ Modell.^[253] Hier wird eine deutlich höhere Konzentration benötigt wodurch die Wahrscheinlichkeit größer ist, dass sich das benötigte Metallion bei der Emission in der Nähe des Furans **6h** befindet. Die Arbeiten für eine mögliche Anwendung als Sensor, wurden wegen diesen schwachen Wechselwirkungen eingestellt.

4.5 Sonogashira-Reaktionen von Triisopropylsilyldiacetylen (15)

4.5.1 Literaturübersicht zu Triisopropylsilyldiacetylen (15)

Gerade für unsymmetrisch substituierte 1,3-Butadiene gibt es einen Mangel an Synthesemethoden. Demnach war ein weiteres Ziel der Arbeit die Entwicklung einer neuartigen Ein-Topf-Sequenz für Heterocyclen auf Basis von unsymmetrisch substituierten Butadiin-Zwischenstufen (Abbildung 82). Es gäbe zwei Schnittstellen am Butadiin, welche für eine Ein-Topf-Sequenz genutzt werden könnten. Beim Syntheseweg **A** kann man die unsymmetrisch substituierten Butadiene über eine *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung adressieren. Hier wäre ein Nachteil, dass man jedes bromierte Alkin extra herstellen müsste. Beim Syntheseweg **B** würde man anstatt mit TMSA symmetrische Butadieneinheiten zu erzeugen, ein einseitig silylgeschütztes Butadiin einsetzen. Dies könnte man in größeren Mengen herstellen und somit jedes Aryliodid sofort umsetzen. Der Syntheseweg **C** beschreibt ebenfalls den Schnitt zu einem einseitig silylgeschützten Butadiin. Hierbei kann man, über ein Säurechlorid, eine *Michael*-Funktionalität implementieren und hat somit weitere Möglichkeiten Heterocyclenklassen zu adressieren.

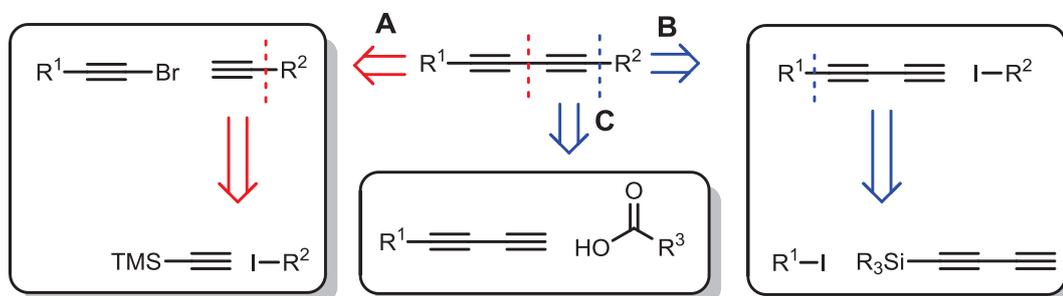


Abbildung 82: Retrosyntheseische Schnitte am Butadiin.

Wie die symmetrisch substituierten 1,3-Butadiene sind auch die unsymmetrisch substituierten 1,3-Butadiene eine wichtige Stoffklasse, welche in Naturstoffen vorkommen (siehe Kapitel 4.3.1 und 4.4.1). In der Literatur gibt es nur wenige Beispiele in denen eine Butadieneinheit als *building block* eingesetzt wurde. Ein mögliches Ziel ist die Synthese von Pentadiinonen aus Butadiinen und die weitere Umsetzung zu Heterocyclen im Ein-Topf-Verfahren. In der Natur kommt diese Muster bei der *Saat-Wucherblume* (*Chrysanthemum segetum*) vor (Abbildung 83).^[254]

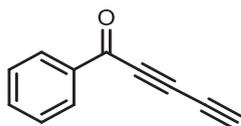
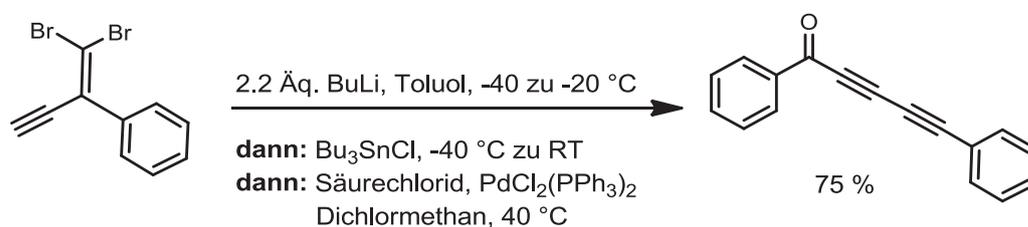


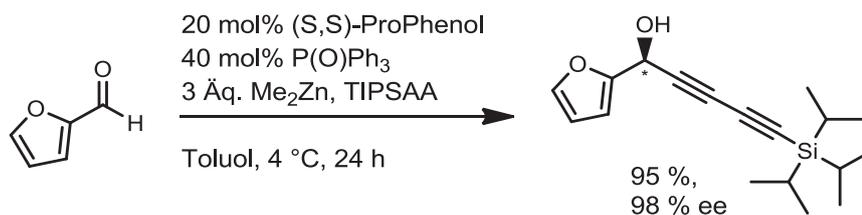
Abbildung 83: 1-Phenylpenta-2,4-dien-1-on isoliert aus *Chrysanthemum segetum*.^[254]

Die Arbeitsgruppe um *Tykwinski* aus Kanada entwickelte 2005 eine Ein-Topf-Synthese für Pentadiinole und Pentadiinone.^{[108],[255]} Die Arbeitsgruppe ging von Dibromobutenen aus, welche mittels einer *Fritsch-Buttenburg-Wiechell* Umlagerung zu einem Butadiin umgewandelt und mit einem Säurechlorid gekuppelt (*Stille*-Kreuzkupplung) wurden (Schema 46). Bei der Synthese von Pentadiinolen ist die Arbeitgruppe nicht auf die Bildung von etwaigen Enantiomeren eingegangen.



Schema 46: Ein Beispiel für die Eintopfsynthese eines Pentadiinons nach *Tykwinski*.^[255]

Die Arbeitsgruppe um *Trost et al.* hat 2010 einen Artikel veröffentlicht, wobei sie mit Hilfe von (S,S)-Prophenol, Alkine mit Aldehyden enantioselektiv kuppeln konnten (Schema 47).^{[256],[257]} Ein weiterer Artikel über das gleiche Thema wurde von *Pu et. al* im Jahr 2011 veröffentlicht.^[258]



Schema 47: Ein Beispiel für die enantioselektive Synthese von Pentadiinolen.^[258]

Eine weitere Arbeit von *Tykwinski et al.* berichtet über eine kupferkatalysierte Azid-Alkin Cycloaddition mit einem TMS-geschützten Pentadiinon.^[259]



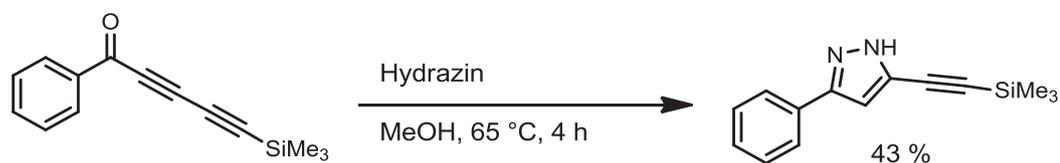
Schema 48: Synthese ausgehend von einem Pentadiinon nach *Tykwinski et al.*^[259]

Für die Bildung des Pentadiinons nutzt die Arbeitsgruppe die Bedingungen von *Ford* und *Walton* aus dem Jahre 1973. Sie benutzten eine *Friedel-Crafts*-Reaktion um diese Substanzklasse zu synthetisieren (Schema 49).^[260]



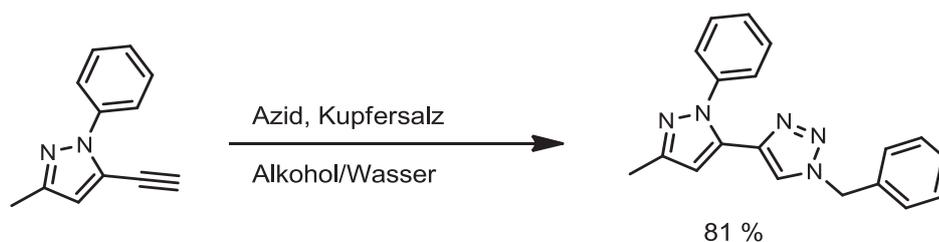
Schema 49: Synthese von Pentadiinonen aus Butadienen.^[260]

Eine nachfolgende Arbeit berichtet über den Einsatz von TMS-geschützten Pentadiinonen als Vorläufer der Synthese von Pyrazolen mit meist niedrigen Ausbeuten (Schema 50).^[261]



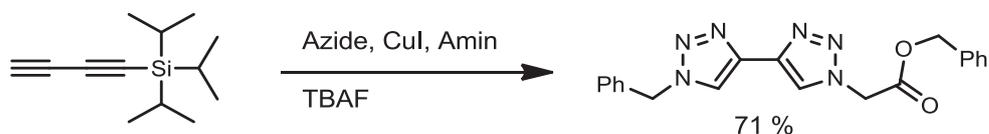
Schema 50: Synthese von Pyrazolen aus Pentadiinonen.^[261]

Auf gleichem Weg haben *Adlington et al.* unterschiedlich substituierte Pyrazole hergestellt. Ebenso stellten sie in einem mehrstufigen Prozess Pyrazole-Triazol Heterocyclen her (Schema 51).^[262]



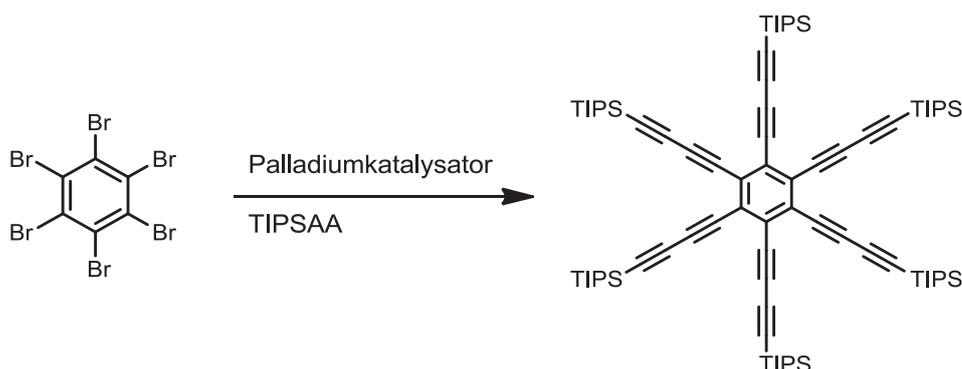
Schema 51: Synthese von Pyrazol-Triazolderivaten.^[262]

Simpson et al. nutzte TIPSAA für eine doppelte Azid-Click-Reaktion um in einer Ein-Topf-Reaktion Ditrizole zu generieren (Schema 52).^[263]



Schema 52: Doppelte Click-Reaktion nach *Simpson et al.*^[263]

Vereinzelt sind *Sonogashira*-Kreuzkupplungen mit TIPSAA in der Literatur zu finden.^[264] So verwendeten *Boese* und *Vollhardt* diesen Baustein für die Synthese von hochsubstituierten Benzolderivaten (Schema 53).^[265] Ebenso nutzen *Tykwinski et al.* ein TIPSAA-Derivat für die Synthese einiger Butadiine, die für die Azid-Click-Reaktion benötigt wurden (siehe Schema 48). Dieses wurde zum korrespondierenden TIPSAA entschützt und nach kurzer Aufreinigung in einer Kreuzkupplung eingesetzt.^[259]

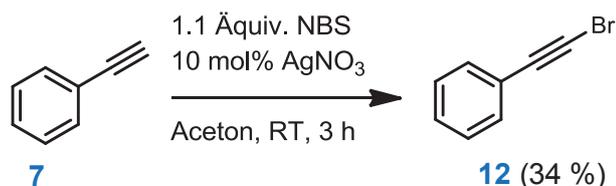


Schema 53: Sonogashira-Reaktion mit TIPSAA.^[265]

TIPSAA wurde abseits dieser Anwendungen für einige Synthesen diverser Verbindungen genutzt.^{[266],[267],[268],[269]} Ansonsten ist nach gründlicher Recherche nicht bekannt, dass TIPSAA für die Synthese von Pentadiinonen oder in MCRs eingesetzt wurde. Es ist demnach unerlässlich TIPSAA als hoch diversen Baustein für den organischen Chemiker zu etablieren um an neuartig substituierte Heterocyclen zu gelangen (siehe Ausblick Kapitel 5).

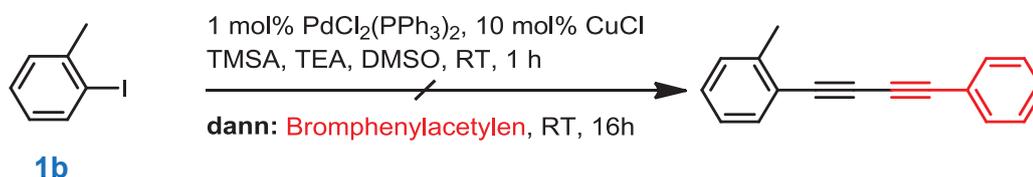
4.5.2 Synthese von Triisopropylacetylen (15)

Zunächst wurde die *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung der Variante **A** aus der retrosynthetischen Analyse (Abbildung 82) durchgeführt (Schema 54). Dafür wurde Phenylacetylen mit NBS umgesetzt, wobei Silbernitrat in katalytischen Mengen zugesetzt wurde.



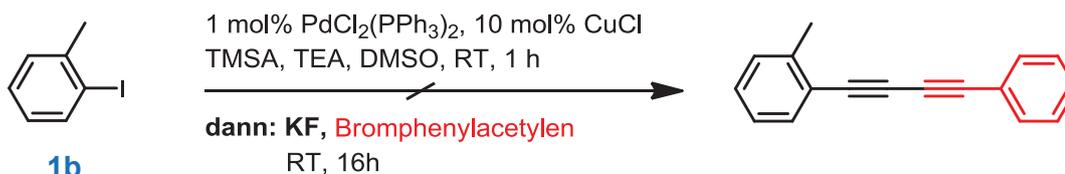
Schema 54: Vorl\u00e4ufer f\u00fcr die *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung.

Zun\u00e4chst wurde versucht die Sila-Variante der *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung zu nutzen, um eine Entsch\u00fctzung von TMS zu umgehen. *Mori et al.* berichteten bereits \u00fcber Probleme mit Palladiumkomplexen bei dieser Kupplung.^[270] Es war kein Umsatz zum gew\u00fcnschten 1,3-Butadiin nach der *Sonogashira*-Kupplung zu beobachten (Schema 55).



Schema 55: Sila-Variante der *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung nach *Mori et al.*^[270]

Wityak und *Chan* beschrieben die palladiumkatalysierte Kupplung verschiedener Iodalkine mit terminalen Alkinen in THF.^[271] Diese Versuchsvorschrift wurde in die *Sonogashira-Glaser*-Sequenz implementiert, wobei die Silylschutzgruppe mit einer Fluoridquelle entfernt wurde. Auch in diesem Versuch konnte keine Kupplung zum gew\u00fcnschten Produkt festgestellt werden (Schema 56).



Schema 56: Versuch einer *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung nach *Wityak* und *Chan*.^[271]

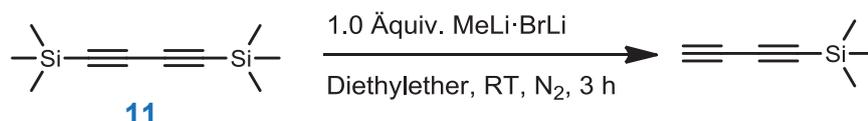
Um das Problem dieser Anschlussreaktion zu umgehen, wurde der Weg \u00fcber einen Butadiinsynthesebaustein getestet (**B** und **C**, Abbildung 82). Die Synthese eines geeigneten Butadiinbausteines erwies sich als schwierig. Das erste Ziel war die Synthese eines TMS-gesch\u00fctzten Butadiins. Es wurde versucht eine Homokupplung mit TMSA (**2**) durchzuf\u00fchren und im Anschluss nach einer Methode von *Fiandanese et al.* das Produkt einseitig zu entsch\u00fctzen.^[272] Um zun\u00e4chst das beidseitig gesch\u00fctzte 1,3-Butadiin zu synthetisieren, wurde nach einer Arbeitsvorschrift von *Walton* verfahren, welcher mit Sauerstoff und einem Kupfersalz das gew\u00fcnschte Butadiin erhielt.^[260] Diese Synthesevorschrift wurde leicht

abgewandelt, wobei die Kupplung unter Luftsauerstoff durchgeführt wurde. Entgegen den Erfahrungen mit der *Sonogashira-Glaser*-Sequenz, konnte das TMSA zunächst nicht erhalten werden. Ohne reinen Sauerstoff scheint die Reaktion nur sehr langsam abzulaufen. Schließlich konnte mit einer stöchiometrischen Menge an CuCl_2 das entsprechende symmetrisch substituierte 1,3-Butadiin mit 8 % Ausbeute isoliert werden (Schema 57). Die Synthese mittels reinem Sauerstoff und Aceton wurde wegen der hohen Explosionsgefahr nicht durchgeführt und ist ungeeignet zur Etablierung eines neuen Synthesebausteins.



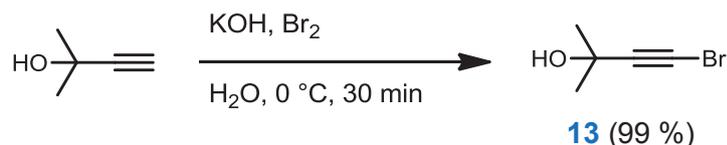
Schema 57: Versuch zur Homokupplung von TMSA.^[260]

Die anschließende einseitige Entschützung zum gewünschten Produkt wurde mit einem Äquivalent $\text{MeLi} \cdot \text{BrLi}$ -Komplex in Diethylether durchgeführt, konnte jedoch nicht isoliert werden.^[273] Vermutlich müsste das gebildete Butadiin direkt abgefangen werden, was in einer MCR nicht zu implementieren ist (Schema 58).



Schema 58: Versuch zur einseitigen Entschützung eines 1.3-Butadiins.^[273]

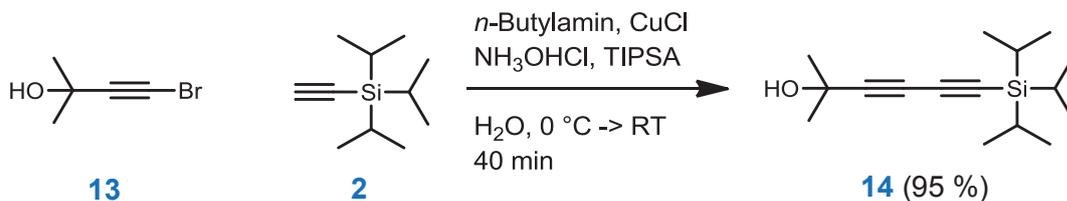
Die Suche nach weiteren Bausteinen führte zur TIPS-Schutzgruppe. Diese hat den Vorteil, durch ihre großen Isopropyl-Gruppen das Butadiin weitestgehend abzuschirmen, was zu einer wesentlich größeren Stabilität beiträgt. Die Syntheseroute ist von mehreren Versuchsvorschriften abgeleitet. 2-Methylbut-3-in-2-ol wurde als Ausgangsmaterial wegen der guten Zugänglichkeit und späteren selektiven Entschützungsmöglichkeit gewählt. Dieses Acetylderivat wurde zunächst mit Brom und Kaliumhydroxid am Alkinterminus bromiert, wobei das Produkt **13** quantitativ erhalten werden konnte (Schema 59).^[274]



Schema 59: Bromierung von 2-Methylbut-3-in-2-ol.^[274]

Das bromierte Acetylen **13** konnte anschließend mit TIPSAA in einer *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung umgesetzt werden. Das Produkt konnte in einem polaren Gemisch vom unpolaren TIPSAA leicht abgetrennt werden (Schema 60).^[275] Diese erhaltende Zwischenstufe **14**

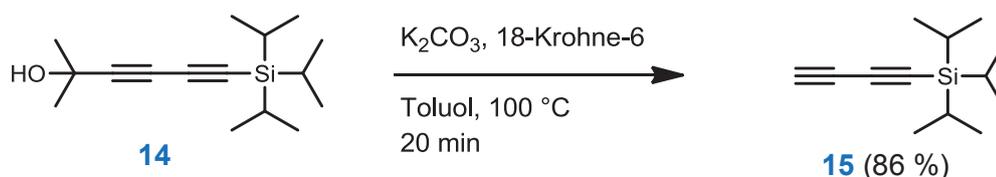
konnte über Monate bei RT aufbewahrt und bei Bedarf zu TIPSAA **15** entschützt werden (siehe Schema 61).



Schema 60: Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung zu TIPSAA-Aceton **14**.^[275]

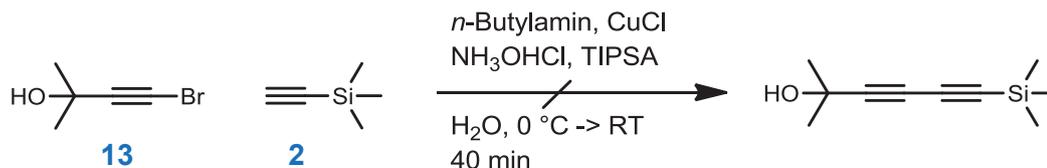
Die Entschützung zum einseitig geschützten 1,3-Butadiin **15** erfolgte mit 18-Crown-6 und Kaliumcarbonat in Toluol bei 100 °C (Schema 61).^[275] Um herauszufinden wie lange die Entschützung dauert, wurde eine kurze GC-Optimierung durchgeführt. Die Entschützung war bereits nach 10 min abgeschlossen. Die Aufarbeitung erfolgte über ein dünnes Silicapad mit *n*-Hexan als Eluent, welches bei niedriger Badtemperatur am Rotationsverdampfer entfernt wurde. Die drastische Änderung der Polarität während der einzelnen Reaktionsstufen konnte ausgenutzt werden, um das eventuell noch vorhandene acetongeschützte Acetylen **13** und das noch nicht umgesetzte Edukt **14**, abzutrennen.

Das Produkt **15** war nach der Aufarbeitung leicht rötlich und intensivierte seine Farbe nach längerem Aufbewahren. Während der Lagerung dieser Verbindung **15** über einen längeren Zeitraum im Kühlschrank (8 °C), zeigten sich bei einem ¹H-NMR-Experiment keine Veränderungen der Peaks. Dennoch wurde der benötigte Baustein **15** für weitere Umsetzungen wöchentlich frisch aus dem doppelt geschützten Butadiin **14** hergestellt.



Schema 61: Entfernung der Acetonschutzgruppe zum TIPSAA (**15**).^[275]

Versuche zur Herstellung TMS-geschützter Butadiine führten zu keinem Erfolg (Schema 62). Die Cadiot-Chodkiewicz Kupplung konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Vermutlich wäre dieses Strukturmuster auch äußerst labil und nicht lagerfähig.

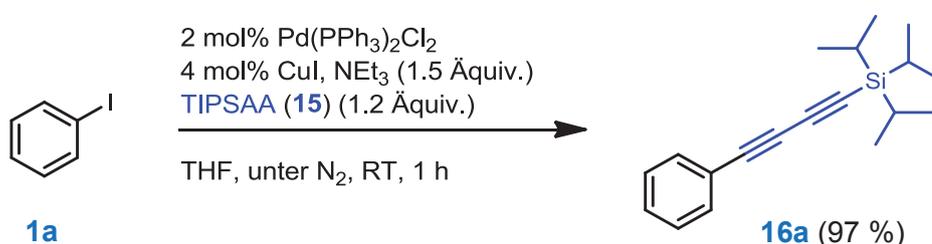


Schema 62: Syntheseversuch eines TMS-geschützten Butadiins.

4.5.3 Reaktionen mit (Hetero)Aryleniodiden **1a**

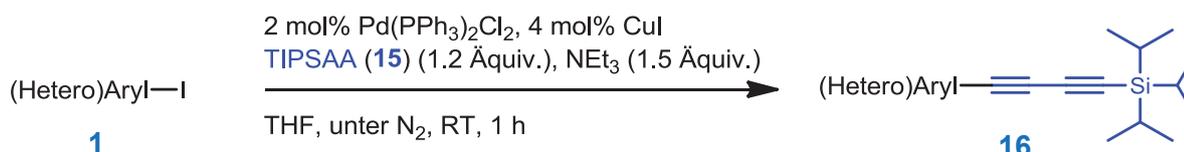
Die Synthesen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit *Sophia Boden* im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt.^[251]

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele in denen TIPSAA (**15**) zur Synthese von Heterocyclen eingesetzt wurde (siehe Kapitel 4.5.1). Das Verhalten dieses Bausteins wurde in einer *Sonogashira*-Kupplung noch nicht systematisch untersucht. Es ist davon auszugehen, dass die Kupplung mit TIPSAA (**15**) ähnlich Resultate wie mit TMSA (**2**) liefert. Zunächst wurde Iodbenzol mit einem geringen Überschuss von TIPSAA (**15**) in einer Palladium/Kupfer-katalysierten *Sonogashira*-Kupplung umgesetzt und das Produkt **16a** konnte nahezu quantitativ isoliert werden (Schema 63).



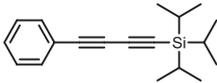
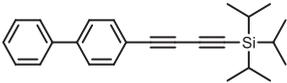
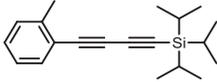
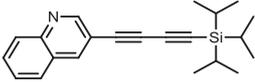
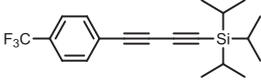
Schema 63: *Sonogashira*-Reaktion von Iodbenzol (**1a**) und TIPSAA (**15**).

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden weitere (Hetero)Aryliodide **16** umgesetzt. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der *Sonogashira*-Reaktion zusammengefasst. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ und sämtliche Verbindungen **16** konnten ohne Probleme isoliert werden. Als Substrate konnten elektroneutrale (Tabelle 15, Eintrag 1) und elektronenarme (Tabelle 15, Eintrag 3) Edukte **1** eingesetzt werden. Die große Schutzgruppe der Alkine hatte bei dem sterisch anspruchsvollen Aryliodid **1b** keinen Einfluss auf die isolierte Ausbeute (Tabelle 15, Eintrag 2). Auch konnte erfolgreich ein Stickstoffheterocyclus eingesetzt werden (Tabelle 15, Eintrag 5). Alle Verbindungen waren über Monate stabil und zeigten keine Spuren der Zersetzung.



Schema 64: Reaktionsbedingungen zur Synthese von (Hetero)Arylbutadienen **16**.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Synthesen von (Hetero)Arylbutadiinen **16**.

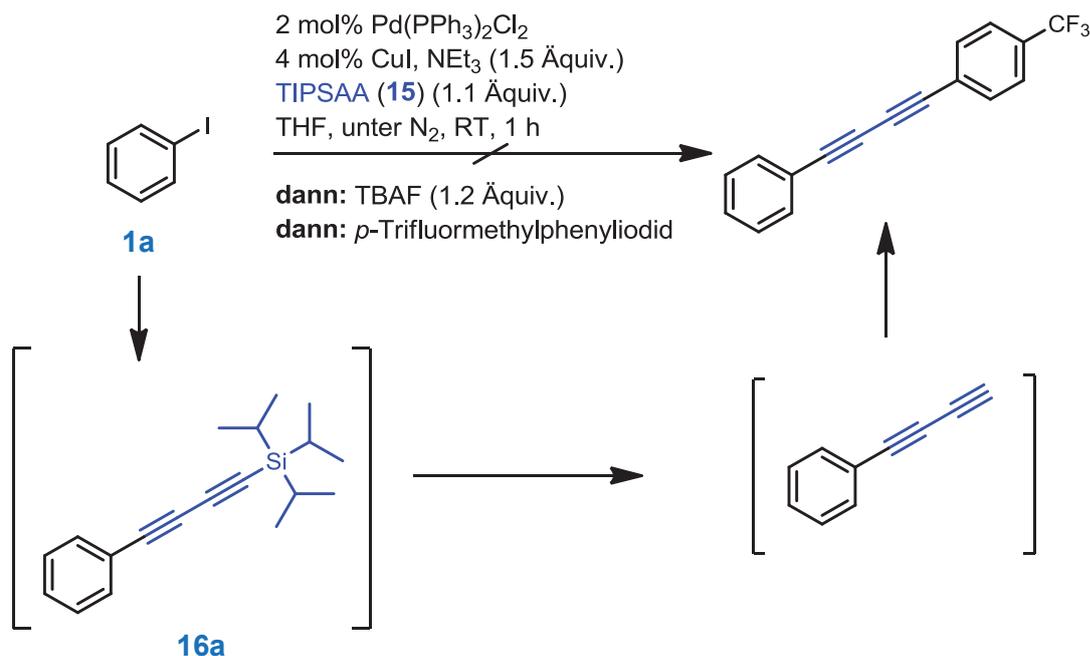
Eintrag	(Hetero)Arylbutadiin (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	(Hetero)Arylbutadiin (Ausbeute) ^[a]
1	 16a (97 %)	4	 16d (99 %)
2	 16b (99 %)	5	 16e (97 %)
3	 16c (79 %)		

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 1 mmol (Hetero)Aryliodid **1**.

Eine Entschützung der Produkte **16** führte zu einem nicht isolierbaren Produktgemisch. Vermutlich stabilisiert die große TIPS-Schutzgruppe das Butadiin und trägt maßgeblich zur Stabilität bei.

Sämtliche Verbindungen **16** konnten mittels Massenspektrometrie, NMR (¹H-NMR, ¹³C-NMR und DEPT-135) sowie IR-Spektroskopie in ihrer Struktur aufgeklärt werden. Es konnten von den Verbindungen **16a** und **16c-16e** korrekte Elementaranalysen erhalten werden. Bei Verbindung **16b** lag die Abweichung von Kohlenstoff bei 0.7 %, wobei nach dem NMR-Spektrum sowie dem GC-Chromatogramm eine reine Verbindung zu erwarten war.

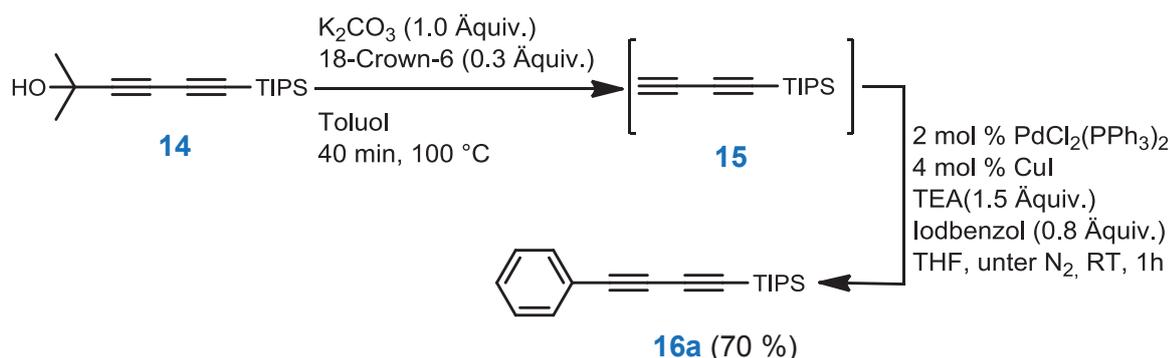
Um unsymmetrisch substituierte Butadiine im Ein-Topf herzustellen sollte geprüft werden, ob nach der *Sonogashira*-Reaktion eine weitere Kupplung möglich ist. Nach der Entschützung der TIPS-Schutzgruppe konnte weder das entschützte Zwischenprodukt noch das gewünschte Produkt isoliert werden (Schema 65). Viele Versuche eine doppelte *Sonogashira*-Reaktion durchzuführen schlugen fehl. Es ist nicht auszumachen, ob die Silylschutzgruppe oder das Entschützungsreagenz einen negativen Effekt auf die weitere *Sonogashira*-Kupplung ausübt. Dennoch ist zu erwähnen, dass in der Literatur oft Wasser bei der Entschützung zum Einsatz kommt, was nicht überprüft wurde.



Schema 65: Versuche zur doppelten *Sonogashira*-Reaktion.

Es ist möglich die Acetonschutzgruppe *in-situ* zu entfernen und mit einer konsekutiven Katalysatorzugabe im Anschluss eine *Sonogashira*-Reaktion durchzuführen (Schema 66). Bei diesem Versuch ist zu berücksichtigen, dass der Vorläufer **14** mit ca. 70 % Ausbeute entschützt werden kann und man rechnerisch auf eine quantitative Ausbeute kommen würde, wenn man mehr Edukt **14** einsetzt.

Versuche zur Isolierung des einseitig acetongeschützten Butadiins gelangen nicht und wurden nicht weiter verfolgt.



Schema 66: *In-situ* Entschützung mit anschließender *Sonogashira*-Kupplung.

4.5.3.1 Charakterisierung von TIPS-geschützten Arylbutadiinen **16**

Der Lokantensatz der (Hetero)Arylbutadiine **16** ist in Abbildung 84 dargestellt. Da die Protonen und die Kohlenstoffatome an der TIPS Gruppe chemisch äquivalent sind, wurden diese jeweils als C⁶ und C⁷ gekennzeichnet.

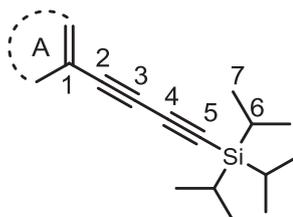


Abbildung 84: Lokantensatz der (Hetero)Arylbutadiene **16**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der TIPS-geschützten (Hetero)Arylbutadiene **16** liefert eine gute strukturelle Aussage über die entstandenen Verbindungen. Beispielhaft ist deshalb ein Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **16a** abgebildet (Abbildung 85).

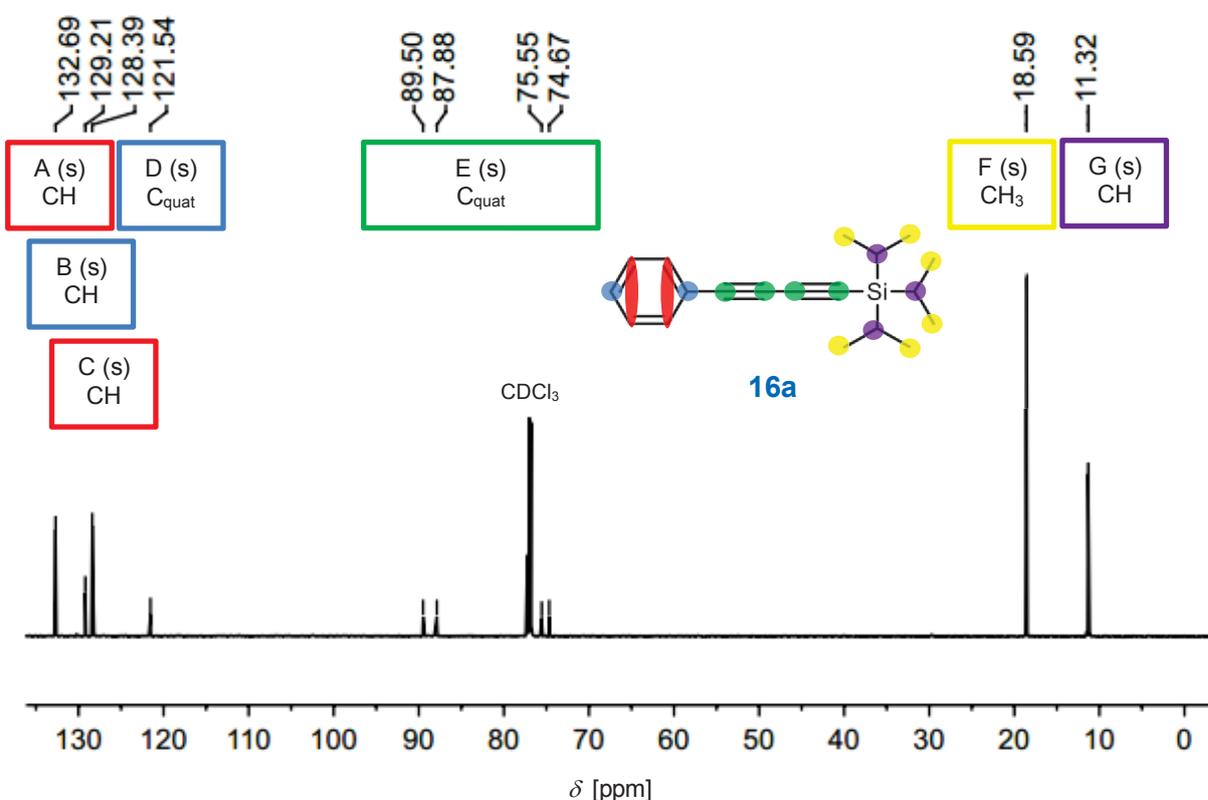


Abbildung 85: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **16a** in CDCl_3 bei $T = 298\text{ K}$ (125 MHz).

Das DEPT-135-Spektrum ist nicht in der Abbildung 85 dargestellt aber die zusätzlichen strukturellen Informationen wurden für die Diskussion genutzt. In Rot sind die CH-Kohlenstoffkerne markiert, welche als Signale bei $\delta 132.7$ (A, rot, Abbildung 85) und 128.4 (C, rot, Abbildung 85) erscheinen und eine ungefähr doppelte Intensität aufweisen. Das Signale der CH-Kohlenstoffkerne am Phenyl erscheint bei $\delta 129.2$ (B, blau, Abbildung 85) und der quartäre Kohlenstoffkern liegt bei $\delta 121.5$ (D, blau, Abbildung 85). Die Signale der

vier quartären Kohlenstoffkerne der Alkine liegen zwischen δ 74.7 und 89.5 (E, grün, Abbildung 85). Die CH_3 -Kohlenstoffkerne der TIPS-Gruppe geben ein Signal bei δ 18.6 (F, gelb, Abbildung 85) und die CH-Kohlenstoffkerne ein Signal bei δ 11.3 (G, lila, Abbildung 85).

Im IR-Spektrum der Verbindung **16a** kann man die C-C-Valenzschwingungsbanden der Alkine erkennen. Diese charakteristischen Banden treten bei Energien von 2102 und 2205 cm^{-1} mit mittlerer Intensität auf. Des Weiteren kann man die C-H-Valenzschwingungen der TIPS-Schutzgruppe an der Position C^6 und C^7 erkennen. Diese treten als mehrere Banden auf, wobei zwei starke, charakteristische Banden bei 2864 und 2943 cm^{-1} zu erkennen sind. Diese Banden sind bei allen TIPS-geschützten (Hetero)Arylbutadiene **16** zu finden.

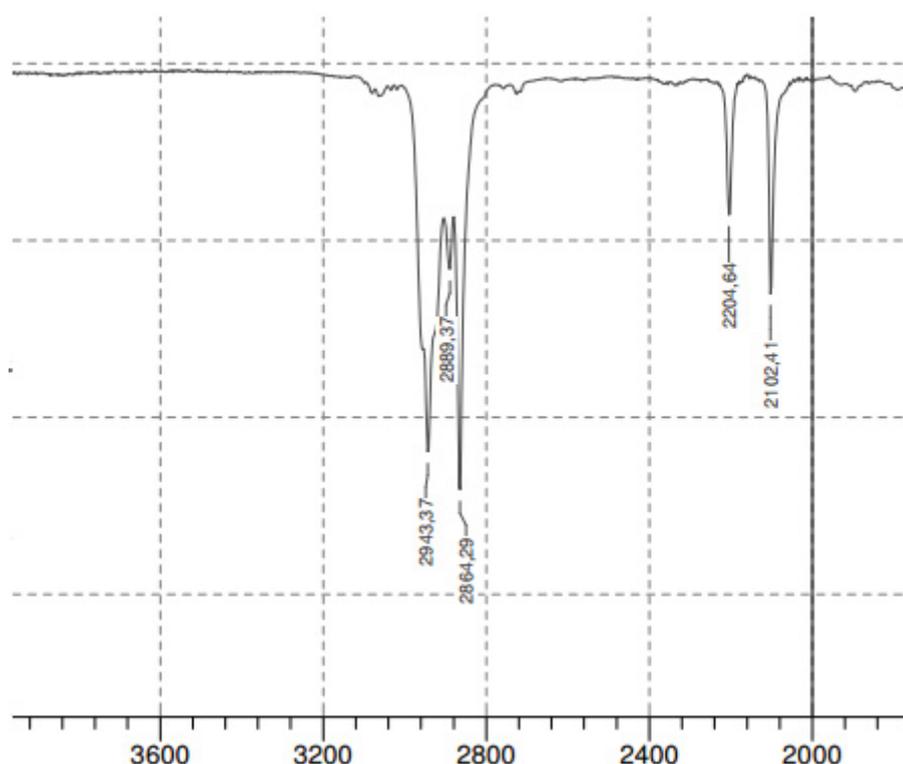


Abbildung 86: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum der Verbindung **16a**, KBr-Pressling bei RT.

4.5.4 Reaktionen mit (Hetero)Arylsäurechloriden **17**

Die Synthesen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit *H. Berens* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.^[276]

Im Arbeitskreis *Müller et al.* wurden zahlreiche Heterocyklen basierend auf Säurechloriden synthetisiert. TIPSAA (**15**) kann hier einen weiteren Synthesebaustein für neuartige Heterocyklenverknüpfungen liefern. Zunächst musste die Synthese mit Säurechloriden

systematisch untersucht werden. Hierbei wurden ähnliche Reaktionsbedingungen eingesetzt, wie zuvor bei der Synthese ausgehend von (Hetero)Aryliodiden **1** (Tabelle 16).

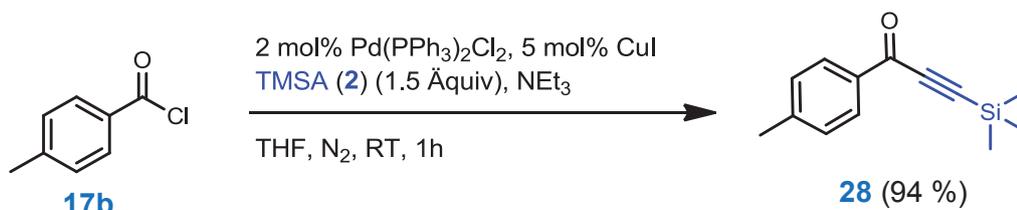
Tabelle 16: Zusammenfassung der Optimierung der Pentadiinonsynthese.

2 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂, 5 mol% CuI
TIPSAA (**15**), NEt₃
THF, Schutzgas, RT, 1h

Eintrag	TIPSAA	TEA	Schutzgas	Ausbeute ^[a]
1	1.0 Äquiv.	1.1 Äquiv.	Stickstoff	52 %
2	1.2 Äquiv.	1.1 Äquiv.	Stickstoff	59 %
3	1.2 Äquiv.	2.0 Äquiv.	Stickstoff	57 %
4	1.2 Äquiv.	1.1 Äquiv.	Argon	95 %

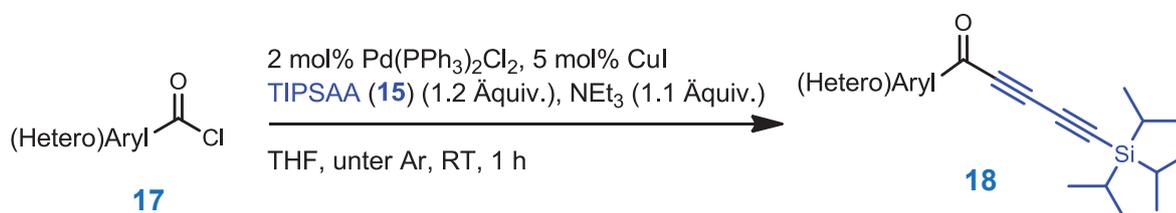
[a] Isolierte Ausbeute

Überraschenderweise konnte keine vollständige Umsetzung zum Produkt beobachtet werden (Tabelle 16, Eintrag 1). Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt um mögliche präparative Fehler auszuschließen, führte aber zu keiner Verbesserung. Eine Erhöhung auf 1.2 Äquiv. TIPSAA (**15**) konnte die Ausbeute leicht steigern (Tabelle 16, Eintrag 2), 2.0 Äquiv. Base hatten eine Verringerung der Ausbeute zur Folge (Tabelle 16, Eintrag 3). Dies stimmt mit den Beobachtungen von *Karpov et al.* überein.^[277] Diese ungewöhnlich schlechte Ausbeute, im Gegensatz zu den (Hetero)Aryliodiden **1** und unter Annahme, dass die Synthese mit Säurechloriden quantitativ ablaufen sollte, wurde die Reaktion mit TMSA (**2**) durchgeführt (Schema 67).^[278]



Schema 67: Synthese eines Alkinons **28**.

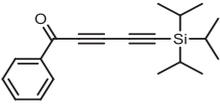
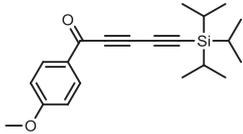
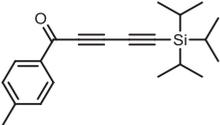
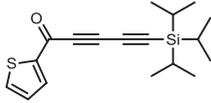
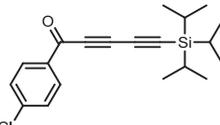
Die Kupplung mit TMSA (**2**) verlief nahezu quantitativ und das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 94 % isoliert werden. Der Wechsel des Schutzgases von Stickstoff zu Argon, führte zu einer nahezu quantitativen Ausbeute (Tabelle 16, Eintrag 4). Es konnte kein Grund für diesen Sachverhalt gefunden werden. Mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen wurden verschiedene (Hetero)Arylsäurechloride **17** in die Sequenz eingesetzt (Schema 68).



Schema 68: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von (Hetero)Arylsäurechloride **17** zu den korrespondierenden (Hetero)Arylpentadiinonen **18**.

Es konnten erfolgreich elektroneutrale (Tabelle 17, Eintrag 1), elektronenreiche (Tabelle 17, Eintrag 2 und 4) sowie elektronenarme (Tabelle 17, Eintrag 3) Arylsäurechloride **17** eingesetzt werden. Außerdem wurde ein Heteroarylsäurechlorid **17e** erfolgreich umgesetzt (Tabelle 17, Eintrag 5).

Tabelle 17: Zusammenfassung Synthese der TIPS-geschützten (Hetero)Arylpentadiinone **18**.

Eintrag	(Hetero)Arylpentadiinon (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	(Hetero)Arylpentadiinon (Ausbeute) ^[a]
1	 18a (99 %)	4	 18d (82 %)
2	 18b (95 %)	5	 18e (74 %)
3	 18c (74 %)		

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 1 mmol (Hetero)Arylsäurechlorid **17**.

Sämtliche Verbindungen **18** wurden mittels Massenspektrometrie, NMR- (¹H-NMR, ¹³C-NMR und DEPT-135) sowie IR-Spektroskopie in ihrer Struktur aufgeklärt. Von der Verbindung **18b** sowie **18d** konnten korrekte Elementaranalysen erhalten werden. Die Verbindungen **18a**, **18c** und **18e** wurden mittels HRMS nachgewiesen.

Die Entschützung von Verbindung **18a** zum korrespondierenden Naturstoff **16a** gelang mit TBAF in einer MeOH/THF Lösung innerhalb von fünf Minuten, konnte aber nicht erfolgreich isoliert werden.^[279] Analog zu dem Phenyldibutadiin trägt wahrscheinlich die TIPS-Schutzgruppe maßgeblich zur Stabilität bei.

4.5.4.1 Charakterisierung von TIPS-geschützten (Hetero)Arylpentadiinonen **18**

Der Lokantensatz der (Hetero)Arylpentadiinone **18** ist in Abbildung 87 dargestellt. Da die Protonen und die Kohlenstoffatome der TIPS-Gruppe chemisch äquivalent sind, wurden diese jeweils als C⁶ und C⁷ gekennzeichnet.

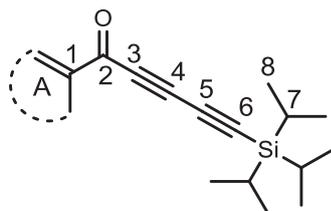


Abbildung 87: Lokantensatz der (Hetero)Arylpentadiinone **18**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der TIPS-geschützten (Hetero)Arylpentadiinone **18** liefert die beste strukturelle Aussage über die entstandenen Verbindungen **18**. Beispielhaft ist ein Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 88) von Verbindung **18a** abgebildet.

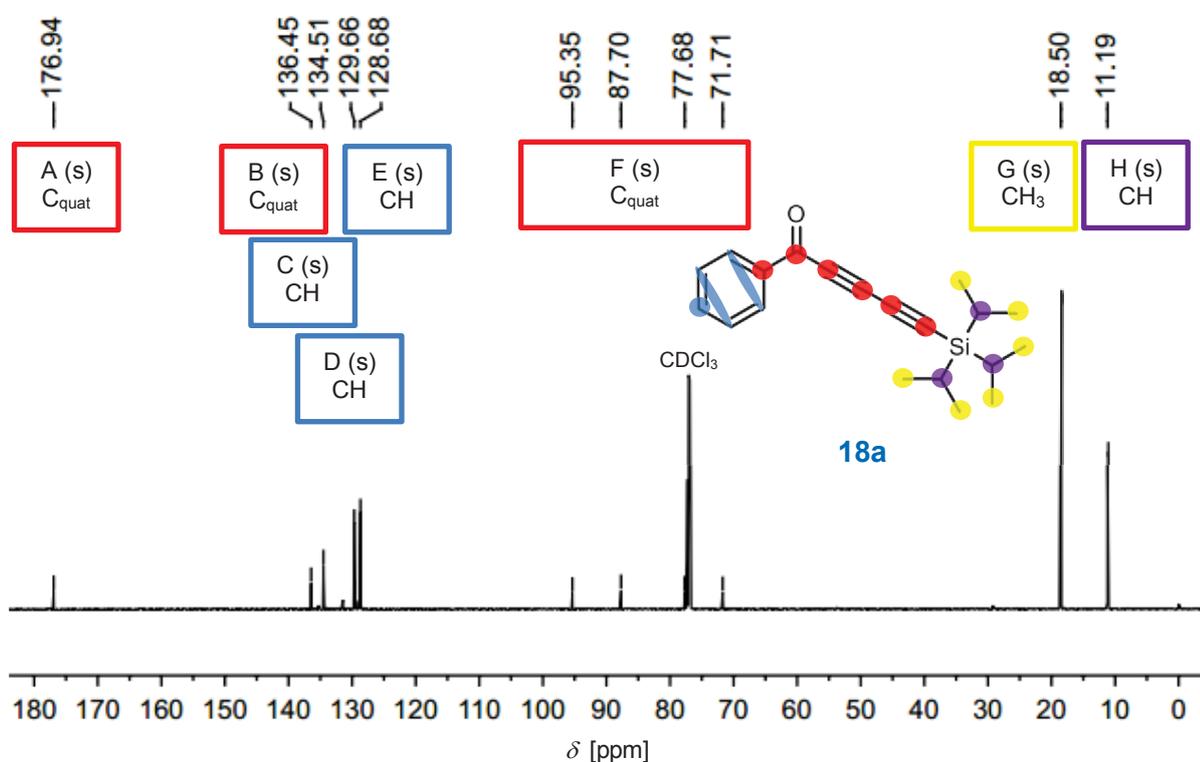


Abbildung 88: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **18a** in CDCl_3 bei $T = 298\text{ K}$ (125 MHz).

Das DEPT-135-Spektrum ist nicht in der Abbildung 88 dargestellt aber die zusätzlichen strukturellen Informationen wurden für die Diskussion benutzt. Wie erwartet, ist das Signal des quartären Kohlenstoffkerns der CO-Gruppe deutlich tieffeldverschoben und liegt bei $\delta 176.9$ (A, rot, Abbildung 88). Das Signal des quartären Kohlenstoffkerns der Phenylgruppe liegt bei $\delta 136.5$ (B, rot, Abbildung 88) und die des CH-Kohlenstoffkerns bei $\delta 134.1$ (C, blau, Abbildung 88). Die jeweils zwei CH-Kohlenstoffkerne der Phenylgruppe, welche Signale bei $\delta 129.7$ (D, blau, Abbildung 88) und 128.7 (E, blau, Abbildung 88) liefern, sind chemisch äquivalent und zeigen im Vergleich zu dem Peak des CH-Kohlenstoffkerns, doppelte Intensität. Die Signale der vier quartären Kohlenstoffkerne der Alkine liegen zwischen $\delta 71.7$

und 95.4 (F, rot, Abbildung 88), wobei ein Peak in Verbindung **18a** mit dem Lösemittelsignal überlagert. Die Signale der CH₃-Kohlenstoffkerne der TIPS-Gruppe sind bei δ 18.6 (F, gelb, Abbildung 85) und die CH-Kohlenstoffkerne bei δ 11.3 (G, lila, Abbildung 85).

Im IR-Spektrum der Verbindung **18a** kann man, wie bei der Verbindung **16a**, die C-C-Valenzschwingungsbanden der Alkine erkennen (Abbildung 89). Diese charakteristischen Banden treten bei Energien von 2095 und 2199 cm⁻¹ mit einer mittleren Intensität auf. Des Weiteren kann man die C-H-Valenzschwingungen der TIPS-Schutzgruppe an der Position C⁶ und C⁷ erkennen. Diese treten als mehrere Banden auf, wobei zwei starke, charakteristische Banden bei 2866 und 2943 cm⁻¹ zu sehen sind. Diese Banden sind bei allen TIPS-geschützten (Hetero)Arylpentadiinonen **18** zu erkennen.

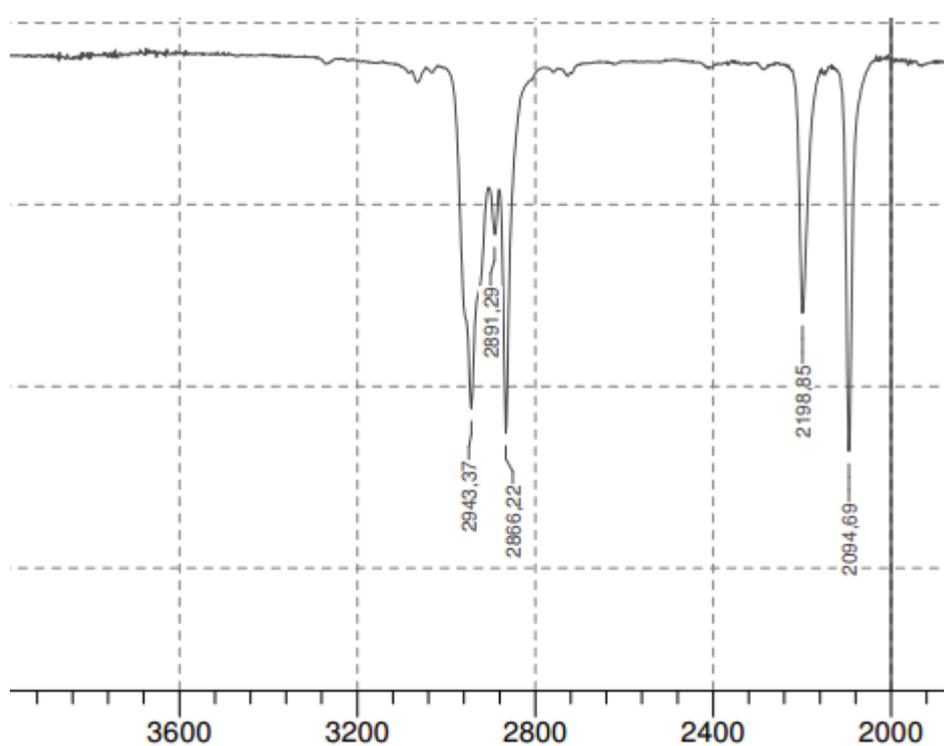
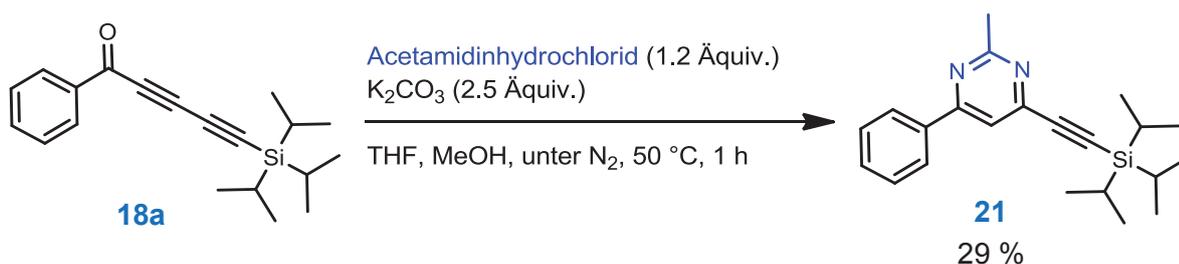


Abbildung 89: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von Verbindung **18a**, KBr-Pressling bei RT.

4.5.5 Sonogashira-Cyclokondensation-Click-Sequenz

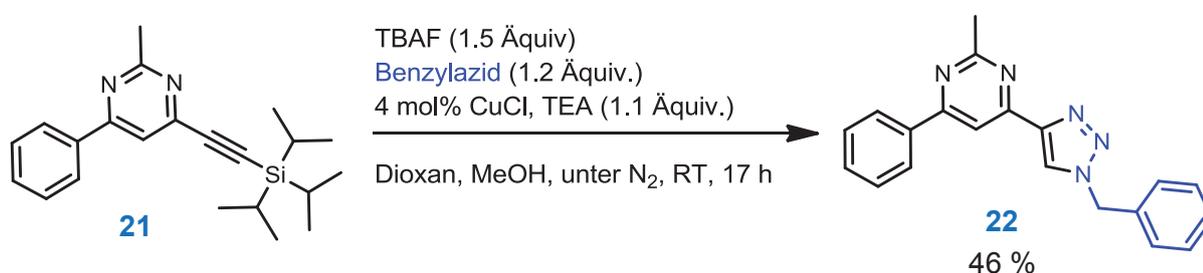
Die Synthesen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit *H. Berens* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.^[276]

Ausgehend von Säurechloriden **17** ist es möglich neuartige Heterocyclenkombinationen aus Pentadiinonsystemen herzustellen. Zunächst wurde die Umsetzung mit einem Acetamidinhydrochlorid zu einem Pyrimidin getestet (Schema 69). Das Produkt konnte dabei in einer Ausbeute von 29 % isoliert werden.



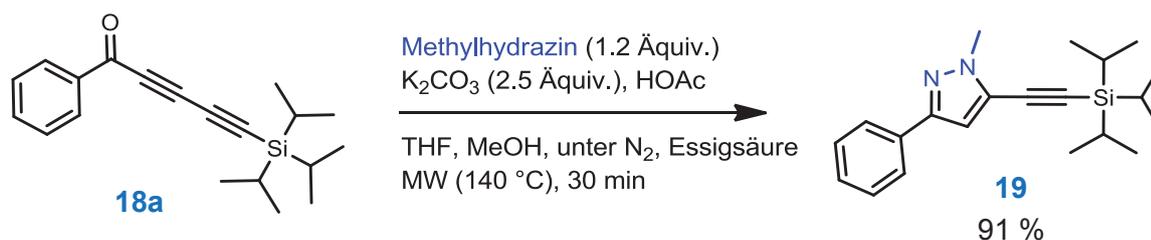
Schema 69: Cyclisierung vom Pentadiinon **18a** zum Pyrimidin **21**.

Die weitere Umsetzung mit einem Azid, durch eine kupferkatalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition mit vorheriger Entschützung der TIPSA Gruppe, war erfolgreich und ergab eine isolierte Ausbeute von 45 % (Schema 70). Bei den Entschützungen mit Kaliumfluorid oder Kaliumcarbonat konnte kein Umsatz beobachtet werden.



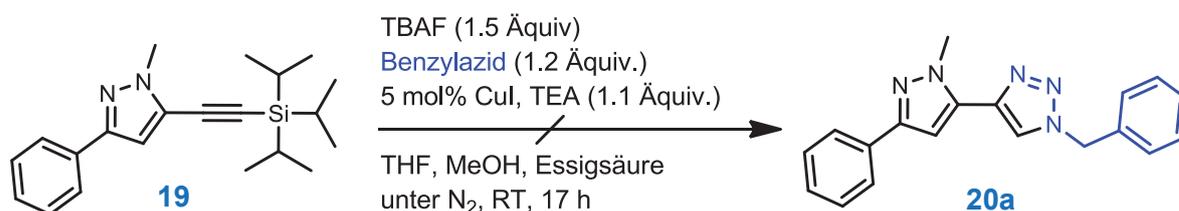
Schema 70: Erster Versuch einer Entschützung von TIPS und anschließender Click-Reaktion.

Bei der Verwendung von Methylhydrazin, in Anlehnung an die Methode von *Willy et al.*, konnte das entsprechende Pyrazol nahezu quantitativ isoliert werden (Schema 71).^[62] Hierbei wurde Essigsäure zur besseren Stabilisierung der polaren Zwischenstufe verwendet.



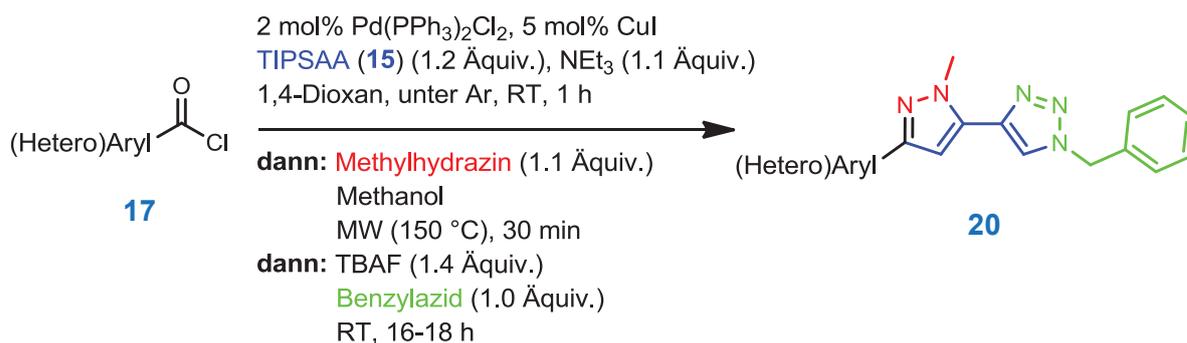
Schema 71: Cyclisierung vom Pentadiinon zum Pyrazol **19**.

Die Cyclisierung zum gewünschten Triazol **20a** konnte nicht in Essigsäure durchgeführt werden (Schema 72).



Schema 72: Entschützung von TIPS und anschließender Click-Reaktion.

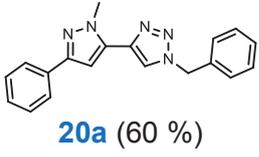
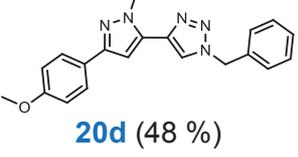
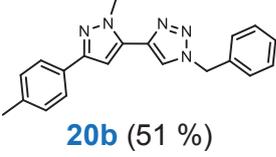
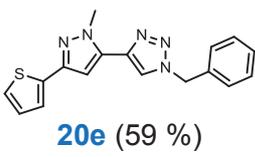
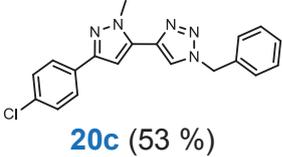
Deshalb wurde die gesamte Sequenz ohne Zugabe von Essigsäure durchgeführt. Nach einer kurzen Optimierung, stellte sich 1,4-Dioxan als bestes Lösemittel für die gesamte Sequenz heraus. Um die fehlende Essigsäure zu kompensieren wurde die Reaktionszeit auf 30 min erhöht und die Reaktionstemperatur auf 150 °C eingestellt. Die finalen Bedingungen sind in Schema 73 dargestellt.



Schema 73: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Ein-Topf-Reaktion von (Hetero)Arylsäurechloriden **17** zu den korrespondierenden 4-(Pyrazol)triazolderivaten **20**.

Es konnten erfolgreich elektroneutrale (Tabelle 18, Eintrag 1), elektronenreiche (Tabelle 18, Eintrag 2 und 4) sowie elektronenarme (Tabelle 18, Eintrag 3) (Hetero)Arylsäurechloride **17** eingesetzt werden. Außerdem wurde ein Heteroarylsäurechlorid erfolgreich umgesetzt (Tabelle 18, Eintrag 5). Die Verbindungen **20** sind allesamt kristallin.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der Synthese von Pyrazoltriazolen **20**.

Eintrag	4-(Pyrazol)triazolderivate (Ausbeute) ^[a]	Eintrag	4-(Pyrazol)triazolderivate (Ausbeute) ^[a]
1	 20a (60 %)	4	 20d (48 %)
2	 20b (51 %)	5	 20e (59 %)
3	 20c (53 %)		

[a] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf 1 mmol (Hetero)Aryliodid **1**.

Sämtliche Verbindungen **20** wurden mittels Massenspektrometrie, NMR- (¹H-NMR, ¹³C-NMR und DEPT-135) sowie IR-Spektroskopie in ihrer Struktur aufgeklärt. Von der Verbindung **20a** sowie **20b** konnten korrekte Elementaranalysen erhalten werden. Die Verbindungen **20c**, **20d** und **20e** wurden mittels HRMS nachgewiesen. Außerdem wurde von Verbindung **20a** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 93 und Abbildung 94).

4.5.5.1 Charakterisierung von 4-(Pyrazol)triazolderivaten **20**

Der Lokantensatz der 4-(Pyrazol)triazole **20** ist in Abbildung 90 dargestellt.

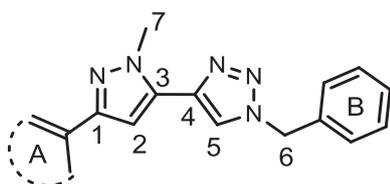


Abbildung 90: Lokantensatz der 4-(Pyrazol)triazole **20**.

Im IR-Spektrum kann man im Vergleich zu den Spektren der (Hetero)Arylpentadiinone **18** das Fehlen der CC-Valenzschwingungen der Alkine sowie der CH-Valenzschwingungen der TIPS-Schutzgruppe beobachten.

Beispielhaft ist ein Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 91) sowie ein Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 92) von Verbindung **20a** abgebildet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 91) liegen die Signale der zehn CH-Protonenkerne der Phenylringe zwischen $\delta 7.29$ und 7.79 (A, blau, Abbildung 91). Deutlich zu erkennen ist ein Dublett, der zwei stark tieffeldverschobenden CH-Protonenkerne (bei $\delta 7.79$), welche jeweils der Nachbarposition des pyrazolsubstituierten Phenylrings zugeordnet werden können. Peak B (rot, Abbildung 91) stammt vom Protonenkernel am C^5 des Triazolrings. Dieser ist wegen des induktiven Effekts des Stickstoffs, gegenüber den CH-Protonenkernen des Phenylrings, entschirmt (vgl. Literatur^[280]). Das stark abgeschirmte Proton am C^2 (C, grün, Abbildung 91) findet sich im Spektrum als Signal bei $\delta 6.69$ wieder (vgl. Literatur^[281]). Die benzylicischen Protonenkerne sind wegen der Bindung zum Stickstoff entschirmt und der Peak befindet sich bei $\delta 5.59$ (D, lila, Abbildung 91). Die CH_3 -Protonenkerne sind wegen der Bindung am Stickstoff ebenfalls stark entschirmt, woraus ein tieffeldverschobener Peak resultiert (E, gelb, Abbildung 91).

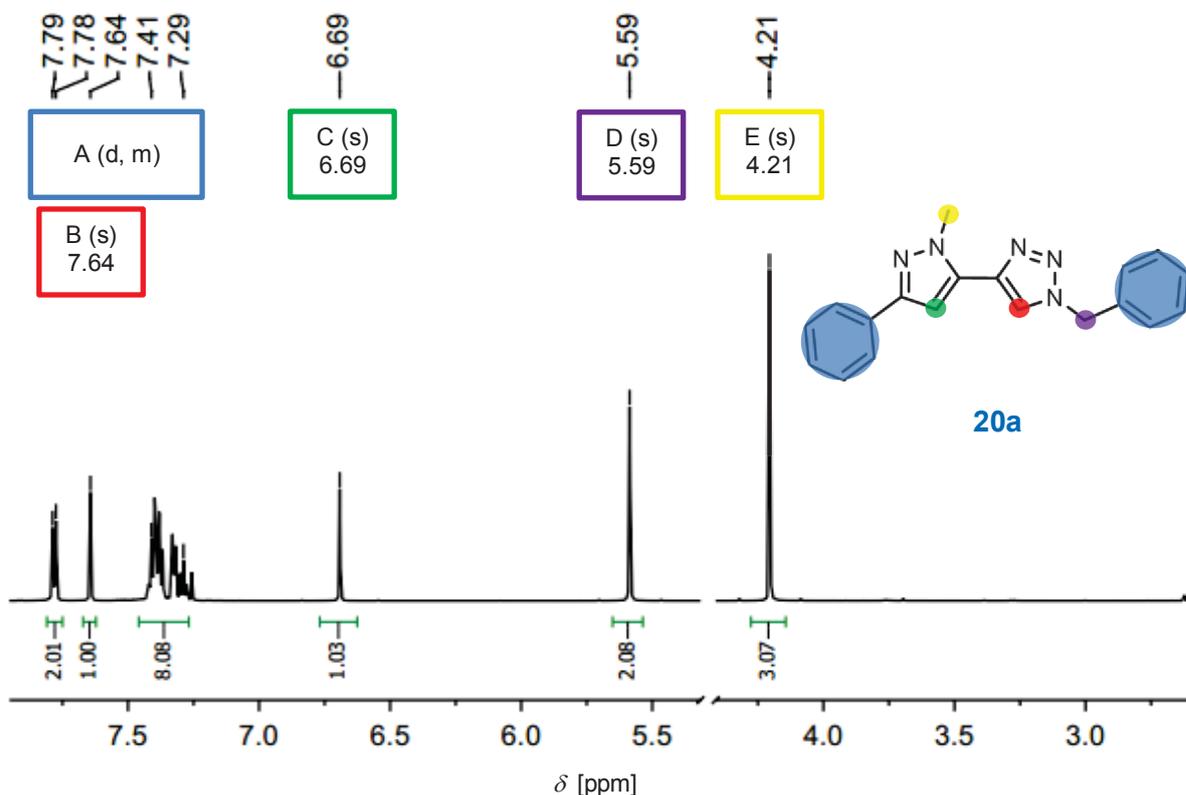


Abbildung 91: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **20a** in CDCl_3 bei $T = 298\text{ K}$ (125 MHz).

Das DEPT-135-Spektrum ist nicht in der Abbildung 92 dargestellt aber die zusätzlichen strukturellen Informationen wurden für die Diskussion benutzt. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20a** erkennt man zunächst die Signale der vermuteten fünf quartären Kohlenstoffkerne, welche zwischen $\delta 133.2$ und 150.5 liegen (A, rot, Abbildung 92). Die

Signale der sechs unterschiedlichen Phenyl-CH-Kohlenstoffkerne liegen zwischen δ 125.5 und 129.3 (B, blau, Abbildung 92). Vermutlich gehört der etwas hochfeldverschobene Peak zum Ring A (siehe Abbildung 90), welcher etwas stärker durch den anliegenden 3-Pyrazolring abgeschirmt wird. Im 2D-NOESY NMR-Experiment sieht man die Kupplung zwischen dem CH-Protonenkern bei δ 121.6 mit den Phenylprotonenkernen bei δ 7.8. Daraus folgt, dass bei δ 121.6 das Signal des CH-Kohlenstoffkerns der Pyrazolgruppe liegen muss (C, gelb, Abbildung 92). Dementsprechend ist der Peak bei δ 102.6 dem CH-Kohlenstoffkern C⁵, des Triazolrings, zuzuordnen (D, grün, Abbildung 92). Der CH₂-Kohlenstoffkern ist deutlich im DEPT-135-Spektrum zu erkennen und das Signal liegt bei δ 54.4 (E, lila, Abbildung 92). Das Signal des Kohlenstoffkerns der Methylgruppe liegt wie erwartet bei δ 38.9 (F, gelb, Abbildung 92).

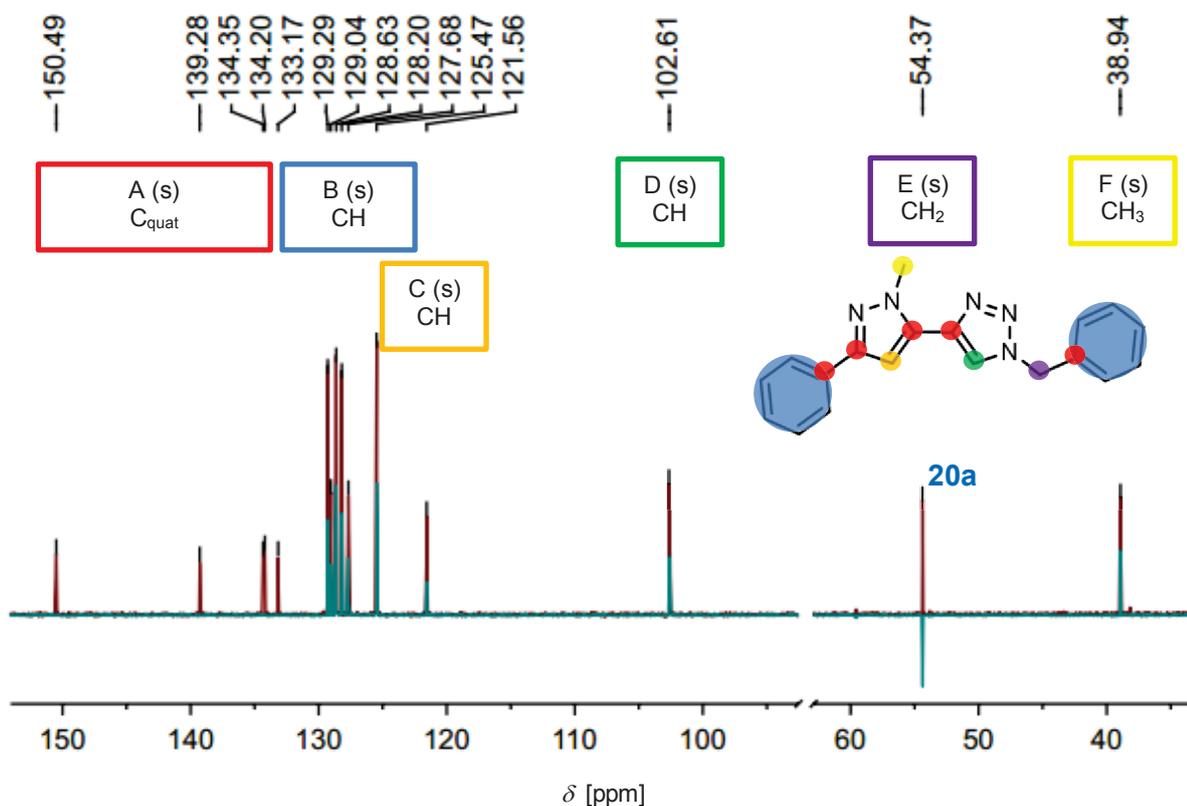


Abbildung 92: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (dunkelrot) mit überlagertem DEPT-135-Spektrum (dunkelgrün) von Verbindung **20a** in CDCl₃ bei $T = 298$ K (125 MHz).

Die Verbindung **20a** kristallisiert nadelförmig zu farblosen großen Kristallen. Diese Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht und zeigten eindeutig die Verbindung **20a** (Abbildung 93 und Abbildung 94). Es ist keine π -Überlappung der Aromaten zwischen den Molekülen auszumachen. Eindeutig ist die Position der Methylgruppe im Pyrazol zu erkennen. Die einzelnen Parameter sind der Tabelle 25 (siehe Anhang) zu entnehmen.

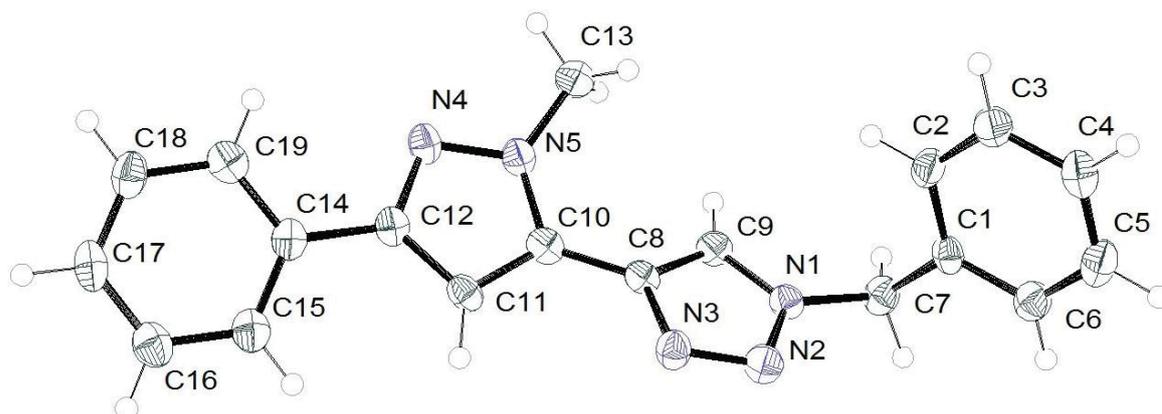


Abbildung 93: ORTEP Darstellung von Verbindung 20a.

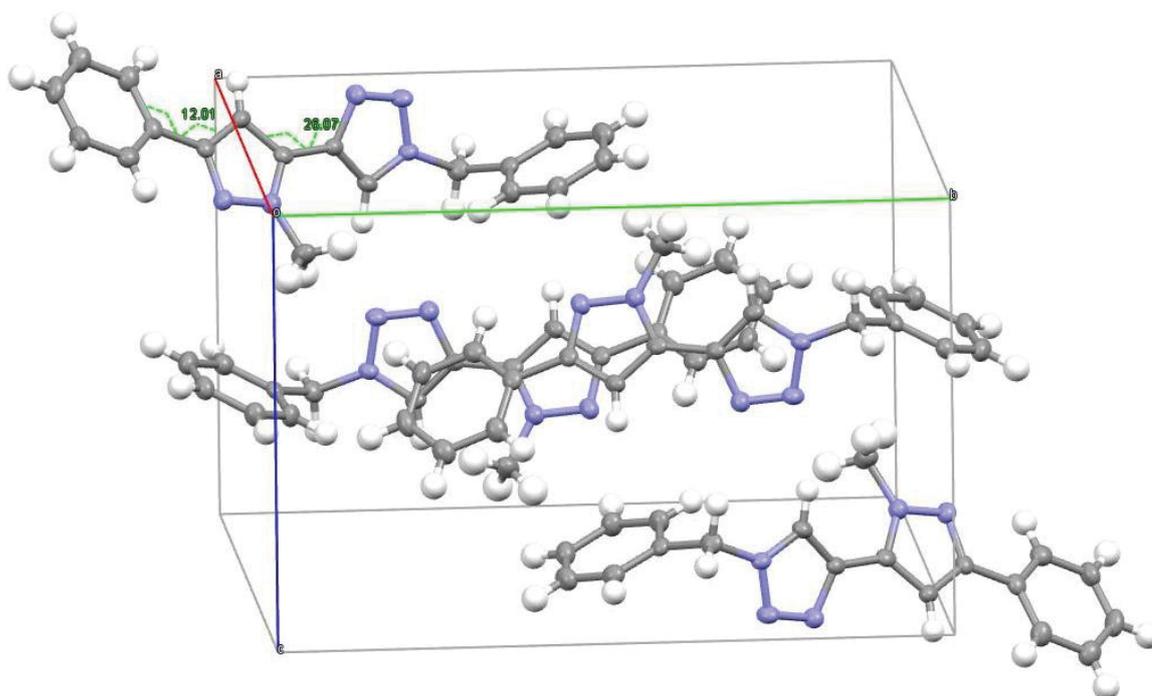
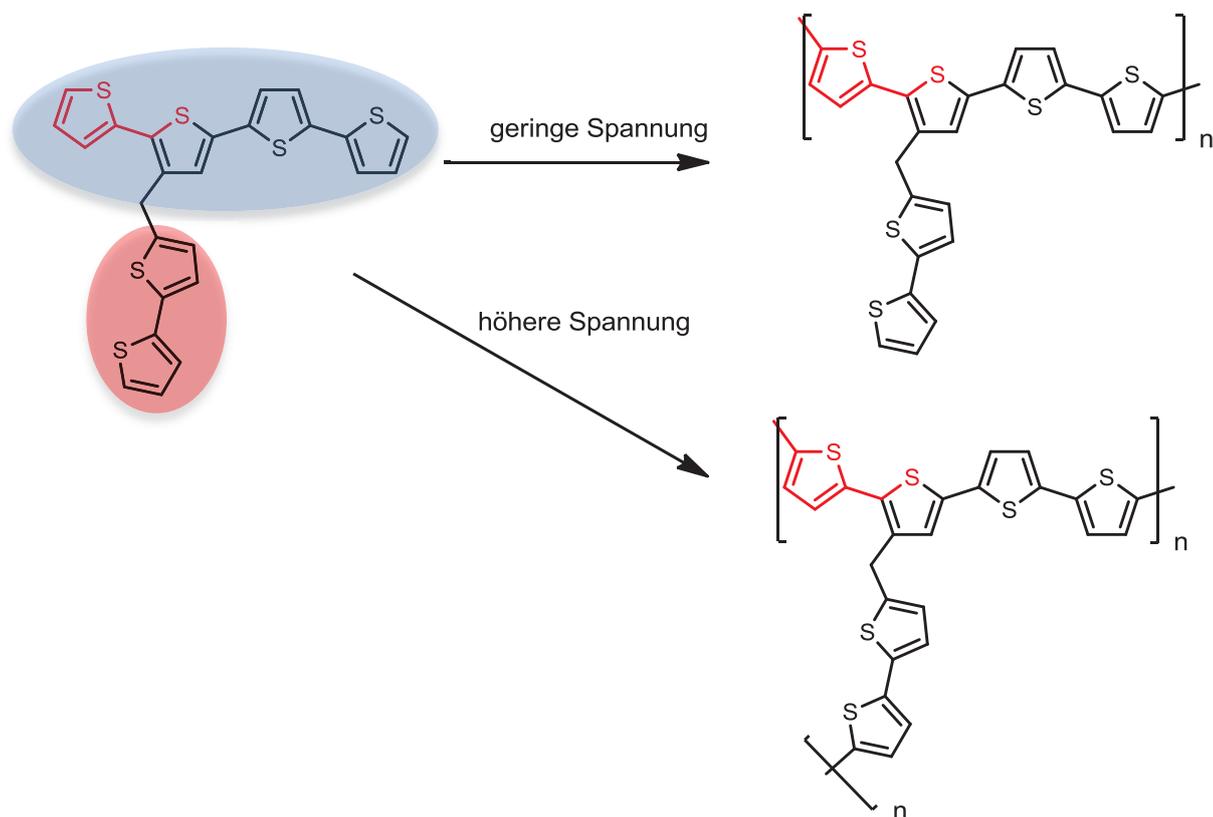


Abbildung 94: Packung von Verbindung 20a in der Elementarzelle.

5 Ausblick

Thiophene

Die in dieser Arbeit entwickelte Synthese der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene **4** eignet sich besonders zur Synthese von Materialien für die Organische Elektronik. Es würde sich lohnen in dieser Sequenz weitere thiophenhaltige Edukte einzusetzen. Besonders das Iodid des Dithiophens könnte sehr interessante Bausteine liefern. Diese Bausteine würden leicht an der 4T (nT , T = Thiophen) Einheit zu oxidieren sein. Versucht man diese zu polymerisieren, könnte man evtl. mit unterschiedlichen Spannungen und der richtigen Wahl des Lösemittels, eine zwei- oder dreidimensionale Struktur generieren (Schema 74). Weiter könnten 3-substituierte Thiophene als Edukte eingesetzt werden um ein „fine-tuning“ der elektronischen und morphologischen Eigenschaften zu ermöglichen.

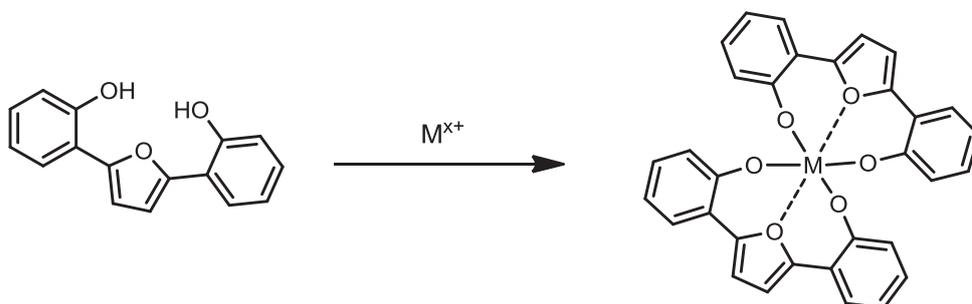


Schema 74: Synthesemöglichkeiten für vernetzte Polymere.

Furane

Die 2,5-substituierten Furane könnten als Liganden für Metalle weiterentwickelt werden. Es zeigt sich, dass dies eine äußerst effektive Methode zur Herstellung unterschiedlicher arylsubstituierter Furane ist. Mit dieser Sequenz können Alkohole umgesetzt werden, welche

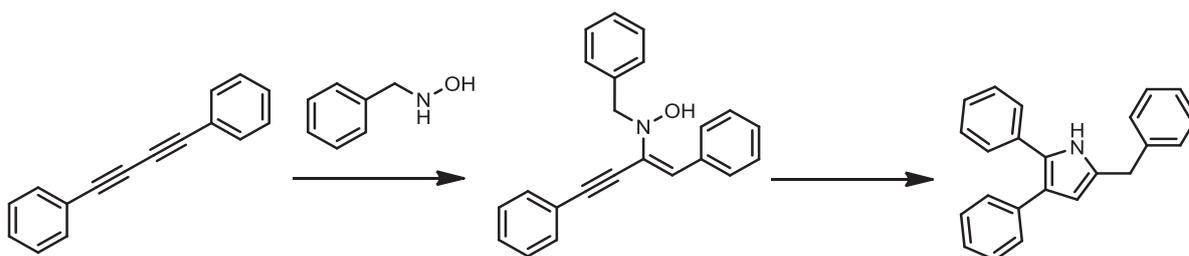
auf die Möglichkeit der Komplexierung von Metallionen getestet werden könnten (Schema 75).



Schema 75: Furane als Liganden für Metalle.

Pyrrole

Das kurz angesprochene Bestreben Pyrrole aus Butadiinen zu synthetisieren ist ein aktuelles Thema in der Heterocyclenchemie. Etliche Screenings schlugen im Verlauf der Promotionsarbeit fehl. Beim Einsatz von Benzylamin konnte keine Umsetzung zum Pyrrol beobachtet werden. Zu erwähnen ist, dass unter den schon etablierten Reaktionsbedingungen mit dem Superbasen-System DMSO/KOH, die Synthese von Pyrrolen mittels Anilinen in sehr geringen Ausbeuten im GC/MS beobachtet wurde. Dennoch könnte mit der *Cope*-Hydroaminierung die Addition eines Benzylamins gelingen und anschließend über das benzylständige Kohlenstoffatom die Cyclisierung zum Pyrrol eingeleitet werden (Schema 76).^{[118],[119]}

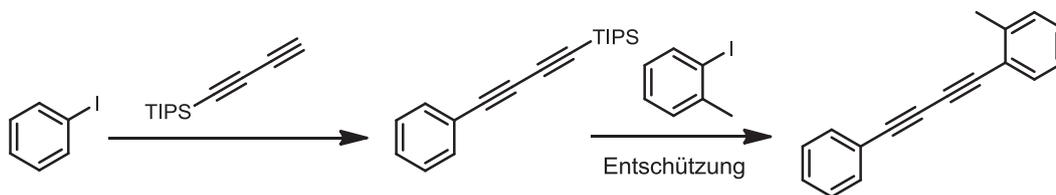


Schema 76: Mögliche Reaktionsführung für die Synthese von Pyrrolen.

TIPSAA

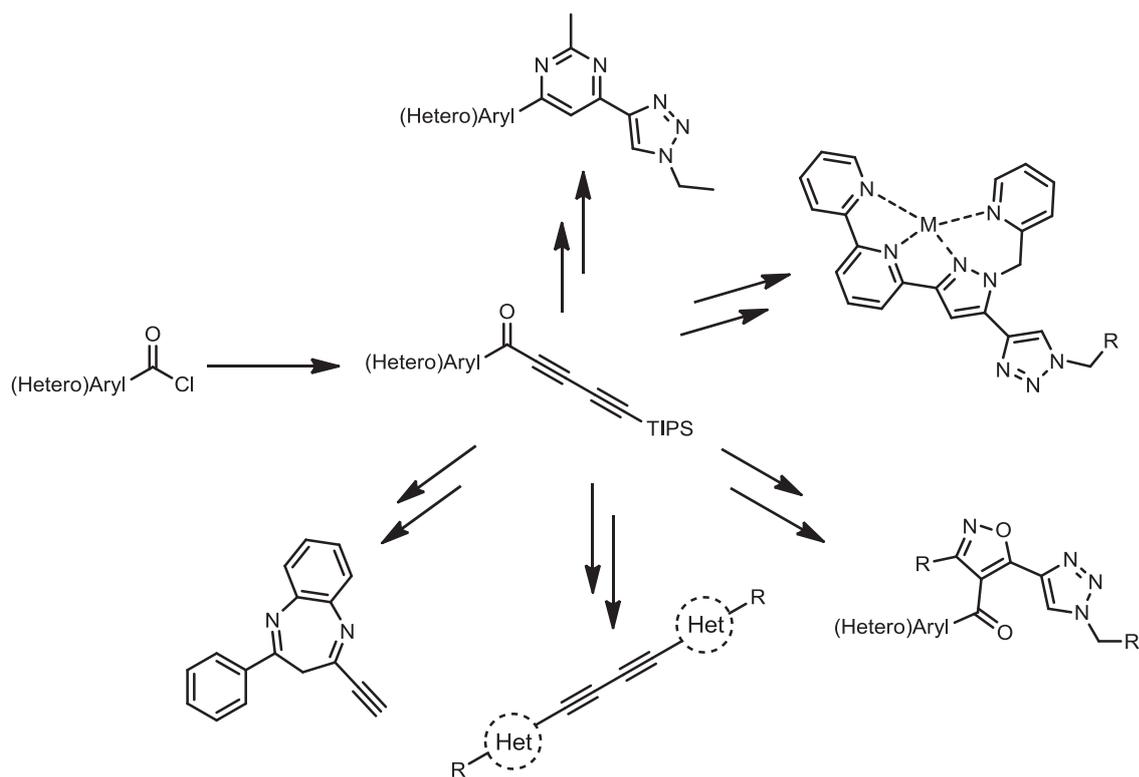
TIPSAA bietet mit Abstand das größte Potenzial für zukünftige Synthesen von Heterocyclen. Es bietet sich die Synthese von unsymmetrisch substituierten Butadiinen mittels einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung an. Hier ist besonders die Suche nach den richtigen

Entschützensbedingungen für die TIPS-Schutzgruppe wichtig. Hier könnte man sich an die kürzlich veröffentlichten Bedingungen von *Chand et al.* halten.^{[282],[283]}



Schema 77: Synthese von unsymmetrisch substituierten Butadiinen durch eine doppelte *Sonogashira*-Kupplung.

Die Bildung von neuartigen Heterocyclenkombinationen ist besonders aussichtsreich. Diese könnten in Substanzbibliotheken aufgenommen und auf eine mögliche Bioaktivität getestet werden, als Liganden fungieren oder über eine *Glaser*-Kupplung zu Thiophenen und Furanen weiterreagieren (Schema 78).^[284]



Schema 78: Synthesestrategien ausgehend von Pentadiinonen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Angaben zur Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels *Schlenk*-, Septum- und Kanülentechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Reaktionsansätze wurden Lösemittel, die mittels einer Lösemitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma M.Braun (Garching) getrocknet wurden, verwendet. Triethylamin wurde über Natrium getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre über Kaliumhydroxid-Plättchen in einem *Schlenk*-Kolben aufbewahrt.

Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen abcr GmbH & Co. KG (Karlsruhe), Acros Organics (Geel/Belgien), Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe), Aldrich Chemie GmbH (St. Louis), Fluka AG (Steinheim), Lancaster AG (Ward Hill) und Merck Serono GmbH (Darmstadt) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Korngröße 0.015-0.040 mm) der Firma Merck Serono GmbH (Darmstadt). Die Rohprodukte wurden vorher an Celite[®] 545, (Korngröße 0.02-0.1 mm) der Firma Merck Serono GmbH (Darmstadt) adsorbiert.

Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatographie qualitativ bei allen Reaktionen verfolgt. Verwendet wurden Aluminiumfertigfolien F254 (Kieselgel 60) der Firma Merck Serono GmbH (Darmstadt). Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm sowie 366 nm bestrahlt und in wässriger Kaliumpermanganatlösung entwickelt.

¹H-, ¹³C-, und DEPT-135-Spektren wurde auf dem Gerät Avance DRX 500 der Firma Bruker (Karlsruhe) sowie Bruker AVIII-300 aufgenommen. Als Lösemittel wurden CDCl₃ und d₆-DMSO verwendet. Die Resonanz der entsprechenden Lösemittel wurde für die Auswertung der Spektren gelockt. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: dd: Dublett eines Dubletts, dt: Dublett eines Triplets, m: Multipllett und br: breites Signal. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde unter Zuhilfenahme von DEPT-135-Spektren vorgenommen. Bei der Beschreibung der ¹³C-NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH₃, sekundäre mit CH₂, tertiäre mit CH und quartäre mit C_{quat} bezeichnet.

Die EI-Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 8200 Spektrometer der Firma Thermo Finnigan MAT (Bremen) aufgenommen. Die GC-Massenspektren wurden mit einem

Thermo Finnigan Trace DSQ Spektrometer der Firma Thermo Finnigan MAT (Bremen) aufgenommen. Die MALDI-Massenspektren wurden auf einem Bruker-Ultraflex MS der Firma Bruker Cooperation (Billerica, USA) gemessen.

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Shimadzu IRAffinity-1 der Firma Shimadzu Deutschland GmbH (Duisburg) aufgenommen. Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Presslinge und Flüssigkeiten als Film auf Kaliumbromid-Platten gemessen. Die Intensität der Banden wird im Folgenden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

Schmelzpunkte wurden auf dem Melting Point B-540 der Firma Büchi Labortechnik AG (Flawil, Schweiz) bestimmt.

Absorptionsspektren wurden auf dem „Spectrometer Lambda 19“ der Firma Perkin Elmer (Walham, USA) aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden auf dem „Luminescence Spectrometer LS55“ der Firma Perkin Elmer (Walham, USA) vermessen.

Alle Cyclovoltammogramme wurden in einer 3.0 mL Zelle mit einer Dreielektrodenanordnung aufgezeichnet (Pt Arbeitselektrode mit einer Kontaktfläche von 3.142 mm², Pt Gegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode). Eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat wurde zur Leitfähigkeitserhöhung des Elektrolyten verwendet. Als Potentiostat wurde das Gerät 263A des Herstellers E&G Princeton Applied Research eingesetzt und die Steuersoftware Power Suite Revision 2.12.1 des Herstellers Princeton Applied Research verwendet.

6.2 Allgemeine Synthesevorschrift V1 zur Darstellung von Aryliodiden **1** mittels einer Halogenaustauschreaktion^[285]

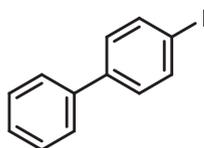
In einem *Schlenk*-Rohr (80 mL) wurden Natriumiodid (2.00 Äquiv.) und Kupfer(I)iodid (5 mol%) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Danach wurde das jeweilige (Hetero)Arylbromid (siehe Tabelle 19) zugegeben und in 1 mL/mmol trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wurde anschließend 10 min lang mit Stickstoff entgast und 10 mol% *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde ein bis mehrere Tage lang bei 110 °C unter Luftausschluss gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC-MS kontrolliert.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Synthese von (Hetero)Aryliodiden **1**.

Eintrag	(Hetero)Arylbromid	Reaktionsdauer	Produkt (Ausbeute)
1	4-Bromo-1,1'-biphenyl 3.50 g, (15.0 mmol)	24 h	1s , 3.69 g (13.2 mmol, 88 %)
2	3-Brombenzo[<i>b</i>]thiophen 3,82 g, (17.9 mmol)	72 h	1t , 4.01 g (15.4 mmol, 86 %)
3	3-Bromthiophen 3.50 g, (31.5 mmol)	24 h	1p , 6.30 g (30.0 mmol, 95 %)
4	2-((5-Bromthiophen-2-yl)methoxy)tetrahydro-2H-pyran 5.00 g, (18.0 mmol)	72 h	1u , 2.05 g (6.3 mmol, 35 %)
5	2-Brom-1-methoxy-4-methylbenzol 5.00 g, (24.9 mmol)	24 h	1i , 4.98 g (20.1 mmol, 81 %)
6	5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol 5.00 g, (20.2 mmol)	24 h	1k , 4.87 g (16.6 mmol, 82 %)
7	9-Bromphenanthren 5.00 g, (19.5 mmol)	24 h	1q , 4.82 g (15.9 mmol, 82 %)
8	1-Brom-4-(brommethyl)benzol 10.0 g, (40.0 mmol)	48 h	1v , 9.02 g (30.4 mmol, 76 %)

Fortsetzung Tabelle 19: Zusammenfassung der Synthese von (Hetero)Aryliodiden **1**.

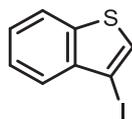
Eintrag	(Hetero)Arylbromid	Reaktionsdauer	Produkt (Ausbeute)
9	3-Bromchinolin 4.00 g, (19.2 mmol)	48 h	1w , 4.22 g (16.6 mmol, 86 %)
10	2-Bromnaphthalen 5.00 g, (24.2 mmol)	24 h	1n , 5.77 g (22.7 mmol, 94 %)
11	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin 5.00 g, (25.0 mmol)	24 h	1x , 4.20 g (17.0 mmol, 70 %)

6.2.1 4-Iod-1,1'-biphenyl (1s)^{[285],[286]}**1s**C₁₂H₉I

280.10

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 3.50 g 4-Brom-1,1'-biphenyl (15.0 mmol). Das Produkt wurde mittels Dichlormethan und Wasser extrahiert (98 % Rohausbeute) und mit 90 mL Methanol umkristallisiert. Man erhielt 3.69 g (13.2 mmol, 88 %) als farblose Kristalle.

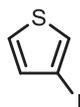
¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 7.39 (t, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 7.47 (t, ³J = 8.5 Hz, 4 H), 7.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.82 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 H); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 280 ([M]⁺, 100), 152 (81), 127 (9), 76 (30), 63 (11), 51 (11); **EA** für C₁₂H₉I (280.10): ber.: C 51.46, H 3.24. gef.: C 51.21, H 3.21.

6.2.2 3-Iodbenzo[*b*]thiophen (1t)^[285]**1t**C₈H₅IS

260.10

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 3.82 g 3-Brombenzo[*b*]thiophen (17.9 mmol). Das Produkt wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Man erhielt 4.01 g (15.4 mmol, 86 %) eines farbloses Öl.

MS (GC-MS) *m/z* (%): 260 ([M]⁺, 100), 133 (29), 89 (62), 63 (11).

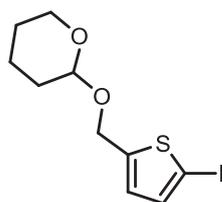
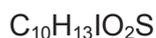
6.2.3 3-Iodthiophen (1p)^[287]**1p**C₄H₃IS

210.04

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 5.13 g 3-Bromthiophen (31.5 mmol). Das Produkt wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Man erhielt 6.30 g (30.0 mmol, 95 %) eines braunen Öls.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 7.03 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1 H), 7.12 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 3.0 Hz, 1 H), 7.33 (d, ³*J* = 3.0 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 127.3, 128.6, 134.7;

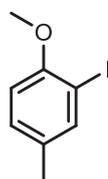
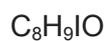
MS (GC-MS) *m/z* (%): 210 ([M]⁺, 100), 127 (8), 83 (39), 57 (7), 50 (6).

6.2.4 2-((5-Iodthiophen-2-yl)methoxy)tetrahydro-2H-pyran (1u)**1u**

324.18

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 5.00 g 2-((5-Bromthiophen-2-yl)methoxy)tetrahydro-2H-pyran (18.0 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 50/1). Man erhielt 2.05 g (6.3 mmol, 35 %) eines braunen Feststoffs.

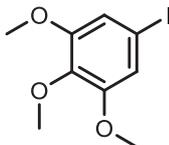
MS (GC-MS) *m/z* (%): 324 ([M]⁺, 12), 240 (12), 223 ((C₅H₄IS)⁺, 100), 101 (22), 97 (33), 85 (54), 70 (13), 57 (21).

6.2.5 2-Iod-1-methoxy-4-methylbenzol (1l)^[288]**1l**

248.06

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 5.00 g 2-Brom-1-methoxy-4-methylbenzol (24.9 mmol). Das Produkt wurde mittels Dichlormethan und Wasser extrahiert und mit 120 mL Methanol umkristallisiert. Man erhielt 4.98 g (20.1 mmol, 81 %) als braune Kristalle.

MS (GC-MS) *m/z* (%): 248 ([M]⁺, 100), 233 (31), 121 (28), 106 (46), 91 (64), 78 (94), 65 (51), 51 (66).

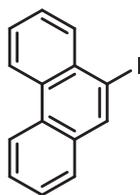
6.2.6 5-Iod-1,2,3-trimethoxybenzol (1k)^[289]**1k**C₉H₁₁IO₃

294.09

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 5.00 g 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol (20.2 mmol). Das Produkt wurde mittels Dichlormethan und Wasser extrahiert und mit 100 mL Methanol umkristallisiert. Man erhielt 4.87 g (16.6 mmol, 82 %) eines beigen Feststoffs.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 3.74 (s, 3 H), 3.76 (s, 6 H), 6.81 (s, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 56.3 (CH₃), 60.8 (CH₃), 86.1 (C_{quat}), 114.5 (CH), 138.3 (C_{quat}), 154.0 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 294 ([M]⁺, 100), 279 (53), 251 (16), 236 (15), 152 (7), 124 (13), 109 (11), 81 (11), 66 (17); **EA** für C₉H₁₁IO₃ (294.09): ber.: C 36.76, H 3.77. gef.: C 37.03, H 3.83.

6.2.7 9-Iodphenanthren (**1q**)^[290]

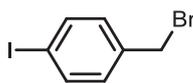
**1q**C₁₄H₉I

304.13

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 5.00 g 9-Bromphenanthren (19.5 mmol). Das Produkt wurde mittels Dichlormethan und Wasser extrahiert und mit Methanol umkristallisiert. Man erhielt 4.82 g (15.9 mmol, 82 %) eines beigen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 7.46 (t, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 7.53 – 7.56 (m, 2 H), 7.63 (d, ³J = 7.9 Hz, 1 H), 8.10 – 8.11 (m, 1 H), 8.31 (s, 1 H), 8.48 – 8.52 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 98.8 (CH), 122.8 (CH), 122.8 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 130.4 (C_{quat}), 130.6 (C_{quat}), 132.1 (C_{quat}), 133.0 (C_{quat}), 133.7 (CH), 138.6 (CH); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 304 ([M]⁺, 100), 177 (61), 151 (12), 88 (26), 75 (9); **EA** für C₁₄H₉I (304.13): ber.: C 55.29, H 2.98. gef.: C 56.11, H 3.04.

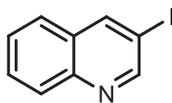
6.2.8 1-(Brommethyl)-4-iodbenzol (**1v**)^[291]

**1v**C₇H₆BrI

296.93

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 10.0 g 1-Brom-4-(brommethyl)benzol (40.0 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 9.02 g (30.4 mmol, 76 %) eines gelben Feststoffs.

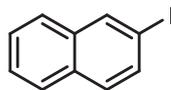
MS (GC-MS) *m/z* (%): 296 ([M]⁺, 1), 169 ([M-Br]⁺, 61), 151 (12), 88 (26), 75 (9); **EA** für C₇H₆BrI (296.93): ber.: C 28.31, H 2.04. gef.: C 28.57, H 2.07.

6.2.9 3-Iodchinolin (1w)^[292]**1w**C₉H₆IN

255.06

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 4.00 g 3-Bromchinolin (19.2 mmol). Das Produkt wurde mittels Dichlormethan und Wasser extrahiert und mit Methanol umkristallisiert. Man erhielt 4.22 g (16.6 mmol, 86 %) eines gelben Feststoffs.

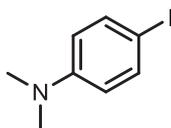
¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 7.60 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.75 (t, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 7.88 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H), 7.96 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 8.82 (s, 1 H), 9.00 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 127.2 (CH), 127.4 (CH), 128.8 (CH), 129.5 (C_{quat}), 130.1 (CH), 143.5 (CH), 145.7 (C_{quat}), 155.3 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 255 ([M]⁺, 77), 128 (100), 101 (75), 75 (36), 62 (17), 51 (36); **EA** für C₉H₆IN (255.06): ber.: C 42.38, H 2.37, N 5.49. gef.: C 42.42, H 2.39, N 5.58.

6.2.10 2-Iodnaphthalen (1n)^[293]**1n**C₁₀H₇I

254.06

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 5.00 g 2-Bromnaphthalen (24.2 mmol). Das Produkt wurde mittels Dichlormethan und Wasser extrahiert und mit Methanol umkristallisiert. Man erhielt 5.77 g (22.7 mmol, 94 %) eines braunen Feststoffs.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 7.60 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.75 (t, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 7.88 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H), 7.96 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 8.82 (s, 1 H), 9.00 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 127.2 (CH), 127.4 (CH), 128.8 (CH), 129.5 (C_{quat}), 130.1 (CH), 143.5 (CH), 145.7 (C_{quat}), 155.3 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 255 ([M]⁺, 77), 128 (100), 101 (75), 75 (36), 62 (17), 51 (36); **EA** für C₉H₆IN (255.06): ber.: C 42.38, H 2.37, N 5.49. gef.: C 42.42, H 2.39, N 5.58.

6.2.11 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin (1x**)**^[294]**1x**C₈H₁₀I_N

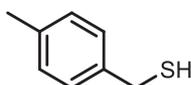
247.08

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 5.00 g 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (25.0 mmol). Das Produkt wurde mittels Dichlormethan und Wasser extrahiert und mit 100 mL Methanol umkristallisiert. Man erhielt 4.20 g (17.0 mmol, 70 %) eines farblosen Feststoffs. Das Produkt ist instabil und konnte nur einige Monate bei 0°C im Dunkeln gelagert werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.92 (s, 6 H), 6.49 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.88 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 40.5 (CH₃), 77.5 (C_{quat}), 114.9 (CH), 137.7 (CH), 150.1 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 247 ([M]⁺, 100), 119 (30), 105 (13), 91 (8), 77 (20), 63 (10), 50 (12).

6.3 Synthesevorschriften zur Darstellung von benzylständigen Thiolen (3)

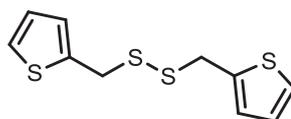
6.3.1 *p*-Tolylmethanthiol (3b) aus dem korrespondierenden Alkohol^[295]

**3b**C₁₀H₁₄O₂S

198.38

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurde 2.44 g Methylbenzylalkohol (20.0 mmol) in 20 mL 48 %iger HBr Lösung vorgelegt. Anschließend wurden 2.56 g Thioharnstoff (20.50 mmol, 1 Äquiv.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 23 h lang bei 100 °C gerührt. 36 mL einer 10 %igen NaOH-Lösung wurden der Reaktion zugegeben und erneut 24 h lang bei 100 °C gerührt. Eine gelbe organische Phase bildete sich. Die beiden Phasen wurden mit etwas HCl angesäuert und dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte mittels einer Kugelrohrdestille bei ca. 45 °C und einem Druck von einem Torr. Man erhielt 2.41 g (17.5 mmol, 87 %) eines farblosen Öls.

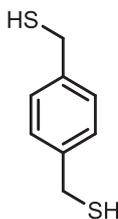
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 1.75 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 2.35 (s, 3 H), 3.73 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.14 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.23 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = 21.1 (CH₃), 28.7 (CH₂), 128.0 (CH), 129.4 (CH), 136.7 (C_{quat}), 138.2 (C_{quat}); MS (GC-MS) m/z (%): 138 (M⁺, 23), 105 ((M-SH)⁺, 100), 91 ((C₇H₇)⁺, 6), 79 (22), 65 (7), 51 (6); IR (KBr): ν̄ = 3048 (w) cm⁻¹, 1896 (w), 1705 (w), 1514 (s), 1433 (w), 1252 (w), 1109 (m), 816 (s), 748 (m), 718 (m), 667 (m).

6.3.2 1,2-Bis(thiophen-2-ylmethyl)disulfan (3e)^[296]**3e**C₁₀H₁₀S₄

258.45

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurde 6.00 g Thioharnstoff (78.8 mmol, 2 Äquiv.) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Danach wurde 6.85 g 2-Thiophenmethanol (60.0 mmol) zugegeben und in 80 mL 3%iger wässriger Salzsäure gelöst. Das Gemisch wurde anschließend 4 h lang bei RT gerührt. Danach wurde dem Reaktionsgemisch 40 mL wässrige Natriumhydroxid-Lösung (4.00 g NaOH) und 50 mL Diethylether zugegeben. Die Reaktion wurde weiter 30 min lang bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann in einen Scheidetrichter überführt und mit wässriger HCl Lösung auf pH= 3 eingestellt. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet, das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 2.10 g (8.13 mmol, 28 %) eines farblosen Öls, dass ca.nach einem Monat kristallisierte.

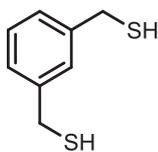
MS (GC-MS) *m/z* (%): 258 ([M]⁺, 1), 193 (2), 97 ([C₅H₅S]⁺, 100), 69 (4), 53 (12).

6.3.3 1,4-Bis(methanthiol)benzol (3f)^[309a]**3f**C₈H₁₀S₂

170.30

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurde 761 mg Thioharnstoff (10.0 mmol, 2 Äquiv.) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Danach wurde 1.32 g 1,4-Bis(brommethyl)benzol (5.00 mmol) zugegeben und in 60 mL Isopropanol gelöst. Die Lösung wurde anschließend 1 h lang bei 80 °C gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, wieder in ein 80 mL *Schlenk*-Rohr überführt und in 14 mL einer 1 molaren Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf Stunden lang bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC kontrolliert. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 50/1). Man erhielt 537 mg (3.15 mmol, 63 %) eines farblosen Öls.

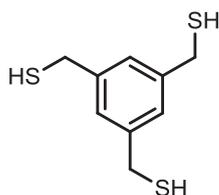
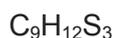
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ = 3.02 (bs, 2 H), 3.71 (s, 4 H), 7.27 (s, 4 H); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz) δ = 27.4 (CH₂), 128.2 (CH), 139.9 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 170 ([M]⁺, 30), 137 ([M-SH]⁺, 100), 104 ([M-S₂H₃]⁺, 84), 91 (49), 78 (23), 63 (16), 51 (25).

6.3.4 1,3-Bis(methanthiol)benzol (3g) ^[309a]**3g**C₈H₁₀S₂

170.30

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurde 761 mg Thioharnstoff (10.0 mmol, 2 Äquiv.) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Danach wurde 1.32 g 1,3-Bis(brommethyl)benzol (5.00 mmol) zugegeben und in 60 mL Isopropanol gelöst. Die Lösung wurde anschließend 1 h lang bei 80 °C gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, wieder in ein 80 mL *Schlenk*-Rohr überführt und in 14 mL einer 1 molaren Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf Stunden lang bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC kontrolliert. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 50/1). Man erhielt 366 mg (2.15 mmol, 43 %) eines farblosen Öls.

MS (GC-MS) *m/z* (%): 170 ([M]⁺, 51), 137 ([M-SH]⁺, 100), 104 ([M-S₂H₃]⁺, 47), 91 (22), 78 (13), 63 (7), 51 (10).

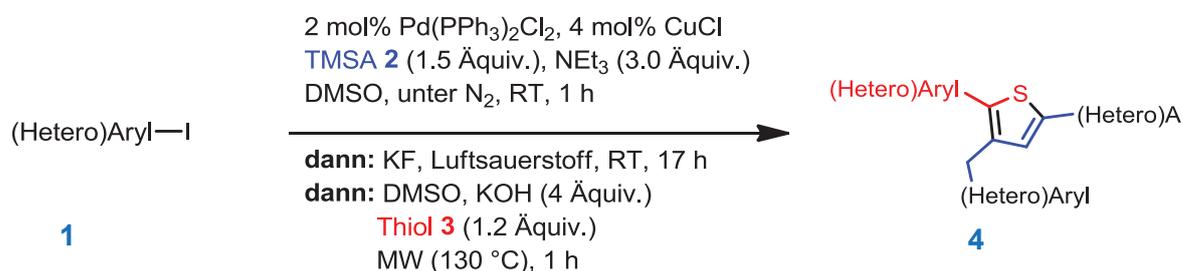
6.3.5 1,3,5-Tris(methanthiol)benzol (3h)^[309a]**3h**

216.39

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurde 1.40 g Thioharnstoff (18.5 mmol, 3.7 Äquiv.) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Danach wurde 1.78 g 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol (**23**) (5.00 mmol) zugegeben und in 60 mL Isopropanol gelöst. Die Lösung wurde anschließend 1 h lang bei 80 °C gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, wieder in ein 80 mL *Schlenk*-Rohr überführt und in 14 mL einer 1 molaren Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf Stunden lang bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC kontrolliert. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 50/1). Man erhielt 366 mg (2.15 mmol, 42 %) eines farblosen Öls.

MS (GC-MS) *m/z* (%): 170 ($[\text{M}]^+$, 51), 137 ($[\text{M-SH}]^+$, 100), 104 ($[\text{M-S}_2\text{H}_3]^+$, 47), 91 (22), 78 (13), 63 (7), 51 (10).

6.4 Allgemeine Synthesevorschrift V1 zur Darstellung von 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4**



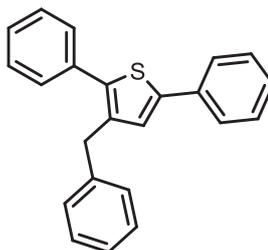
In einem 8 mL Mikrowellengefäß mit Septum wurden 28.1 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.04 mmol, 2 mol%) und 7.92 mg CuCl (0.08 mmol, 4 mol%) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Anschließend wurden 2.00 mmol des jeweiligen (Hetero)Aryliodids **1** (siehe Tabelle 20) zugegeben und in 2.00 mL DMSO gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf min lang mit Stickstoff entgast und anschließend 0.42 mL Trimethylsilylacetylen **2** (3.00 mmol, 1.5 Äquiv.) und 0.55 mL Triethylamin (4.00 mmol, 2 Äquiv.) zum Starten der Reaktion zugegeben. Die Lösung wurde 1 h lang bei RT gerührt und der Reaktionsfortschritt per DC überprüft. Danach wurde 232 mg Kaliumfluorid (4.00 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben und in einem offenen Reaktionsgefäß ca. 17 Stunden lang bei RT gerührt. Nach der Zugabe des entsprechenden Methanthiols **3** (1.20 mmol, 0.6 Äquiv.), 224 mg Kaliumhydroxid (4 mmol, 4 Äquiv.) und 1.0 mL DMSO wurde das Reaktionsgemisch im Mikrowellenreaktor 1 h lang bei 130 °C erhitzt. Das Produkt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Synthese von 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4**.

Eintrag	(Hetero)Aryliodid	Thiol	Produkt (Ausbeute)
1	1a , Iodbenzol 408 mg (2.00 mmol)	3a , Benzylthiol 149 mg, (1.20 mmol)	4a , 219 mg (0.67 mmol, 67 %)
2	1b , 2-Iodtoluol 437 mg (2.00 mmol)	3a , Benzylthiol 149 mg, (1.20 mmol)	4b , 266 mg (0.75 mmol, 75 %)
3	1b , 2-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3b , <i>p</i> -Toluolmethylthiol 166 mg, (1.20 mmol)	4c , 310 mg (0.84 mmol, 84 %)
4	1c , 3-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3b , <i>p</i> -Toluolmethylthiol 166 mg, (1.20 mmol)	4d , 121 mg (0.33 mmol, 33 %)

Fortsetzung Tabelle 20: Zusammenfassung der Synthese von 2,3,5-trisubstituierten Thiophenen **4**.

Eintrag	(Hetero)Aryliodid	Thiol	Produkt (Ausbeute)
5	1d , <i>p</i> -Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3b , <i>p</i> -Toluolmethylthiol 166 mg, (1.20 mmol)	4e , 151 mg (0.41 mmol, 41 %)
6	1e , <i>p</i> -Fluoriodbenzol 444 mg, (2.00 mmol)	3a , Benzylthiol 149 mg, (1.20 mmol)	4f , 210 mg (0.58 mmol, 58 %)
7	1b , 2-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3c , <i>p</i> -Fluorbenzylthiol 171 mg, (1.20 mmol)	4g , 262 mg (0.70 mmol, 70 %)
8	1f , <i>p</i> -Chloriodbenzol 477 mg, (2.00 mmol)	3a , Benzylthiol 149 mg, (1.20 mmol)	4h , 119 mg (0.30 mmol, 30 %)
9	1g , 2-Iodthiophen 420 mg, (2.00 mmol)	3a , Benzylthiol 149 mg, (1.20 mmol)	4i , 125 mg (0.37 mmol, 37 %)
10	1b , 2-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3d , Furan-2-ylmethanthiol 137 mg, (1.20 mmol)	4j , 220 mg (0.64 mmol, 64 %)
11	1b , 2-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3e , 1,2-Bis(thiophen-2-ylmethyl)disulfan 155 mg (0.60 mmol)	4k , 102 mg (0.28 mmol, 28 %)
12	1g , 2-Iodthiophen 420 mg, (2.00 mmol)	3e , 1,2-Bis(thiophen-2-ylmethyl)disulfan 155 mg (0.60 mmol)	4l , 80.0 mg (0.23 mmol, 23 %)
13	1h , 3-Iodanisol 478 mg, (2.00 mmol)	3a , Benzylthiol 149 mg, (1.20 mmol)	4m , 297 mg (0.77 mmol, 77 %)
14	1i , 3-Iodpyridin 410 mg, (2.00 mmol)	3a , Benzylthiol 149 mg, (1.20 mmol)	4n , 114 mg (0.34 mmol, 34 %)
15	1h , 3-Iodanisol 478 mg, (2.00 mmol)	3b , <i>p</i> -Toluolmethylthiol 166 mg, (1.20 mmol)	4o , 199 mg (0.52 mmol, 52 %)
16	1b , 2-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3g , 1,3-Bis(methanthiol)benzol 102 mg (0.60 mmol)	4p , 147 mg (0.23 mmol, 46 %)
17	1b , 2-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	3h , 1,3,5-Tris(methanthiol)benzol 86 mg (0.40 mmol)	4q , 52.0 mg (0.06 mmol, 32 %)

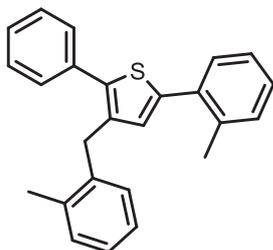
6.4.1 3-Benzyl-2,5-diphenylthiophen (4a)^{[297],[179]}**4a**C₂₃H₁₈S

356.45

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 408 mg Iodbenzol (**1a**) (2.00 mmol) und 149 mg Benzylthiol (**3a**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 219 mg (0.67 mmol, 67 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f: = 0.25 (*n*-Hexan); **Smp.** 86 °C (94-95 °C^[297]); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 4.10 (s, 2 H), 7.13 (s, 1 H), 7.24-7.32 (m, 4 H), 7.35 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.40 (t, ³J = 7.7 Hz, 3 H), 7.45 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.54 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 7.62 (d, ³J = 7.3 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 34.9 (CH₂), 125.7 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 134.4 (C_{quat}), 134.4 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}). **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 326 ([M]⁺, 100), 249 ([M-C₆H₅]⁺, 46), 215 (15), 202 (6) 135 ([C₈H₆S]⁺, 17), 121 ([C₇H₅S]⁺, 7), 91 ([C₇H₇]⁺, 6), 77 ([C₆H₅]⁺, 3); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3659 (w) cm⁻¹, 3022 (w), 2988 (w), 2916 (w), 1597 (m), 1489 (m), 1452 (m), 1254 (w), 1200 (w), 1072 (m), 1028 (m), 1005 (w), 910 (w), 851 (w), 760 (s), 746 (m), 700 (s), 692 (s), 699 (m), 638 (w), 621 (w); **EA** für C₂₃H₁₈S (326.45): ber.: C 84.62, H 5.56. gef.: C 84.44, H 5.45.

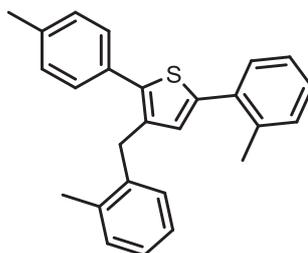
6.4.2 3-(2-Methylbenzyl)-2-phenyl-5-(*o*-tolyl)thiophen (**4b**)^[179]

**4b**C₂₅H₂₂S

354.51

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 149 mg Benzylthiol (**3a**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 266 mg (0.75 mmol, 75 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f = 0.30 (*n*-Hexan); **Smp.**: 83 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.22 (s, 3 H), 2.45 (s, 3 H), 4.02 (s, 2 H), 6.74 (s, 1 H), 7.11 – 7.25 (m, 7 H), 7.34 (t, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 7.42 (q, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.8 Hz, 3 H), 7.50 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 19.6 (CH₃), 21.3 (CH₃), 32.9 (CH₂), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.8 (CH), 134.1 (C_{quat}), 134.4 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 135.9 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}); **GC-MS** (GC-MS) *m/z* (%): 354 ([M]⁺, 100), 263 ([M-C₇H₇]⁺, 16), 249 ([M-C₈H₉]⁺, 29), 228 (7) 215 (9), 135 ([C₈H₇S]⁺, 12), 121 ([C₇H₅S]⁺, 5), 115 (35), 105 ([C₈H₉]⁺, 20), 91 ([C₇H₇]⁺, 7); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w) cm⁻¹, 3017 (w), 2968 (w), 2951 (w), 2920 (s), 2857 (w), 1599 (w), 1485 (m), 1460 (m), 1443 (m), 1379 (w), 1194 (w), 1157 (w), 1076 (w), 1051 (w), 1034 (w), 849 (w), 756 (s), 741 (s), 727 (s), 698 (s), 638 (w);. **EA** für C₂₅H₂₂S (354.51): ber.: C 84.70, H 6.26. gef.: C 84.76, H 6.20.

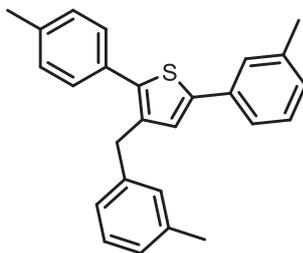
6.4.3 3-(2-Methylbenzyl)-5-(*o*-tolyl)-2-(*p*-tolyl)thiophen (4c)^[179]**4c**C₂₆H₂₄S

368.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 166 mg *p*-Toluolmethylthiol (**3b**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 310 mg (0.84 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f: = 0.19 (*n*-Hexan); Smp. 76 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.10 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 3.89 (s, 2 H), 6.60 (s, 1 H), 7.04-7.14(m, 10 H), 7.29-7.33 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 19.7 (CH₃), 21.4 (CH₃), 21.4 (CH₃), 33.0 (CH₂), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.9 (CH), 131.6 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 135.5 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 138.9 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 368 ([M]⁺, 41), 265 ([M-C₈H₇]⁺, 5), 263 ([M-C₈H₉]⁺, 13), 254 (21), 164 (29), 152 (15), 148 ([C₉H₈S]⁺, 18), 135 ([C₈H₇S]⁺, 7), 134 (20), 115 (9), 105 ([C₈H₉]⁺, 100), 91 ([C₇H₇]⁺, 7), 77 (8), 57 ([C₂HS]⁺, 7), 39 (3); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w) cm⁻¹, 3018 (w), 2918(w), 1908 (w), 1714 (w), 1601 (w), 1514 (w), 1489 (m), 1460 (m), 1379 (w), 1217 (w), 1186 (w), 1111 (w), 1096 (w), 1051 (w), 1034 (w), 993 (w), 941 (m), 941 (w), 849 (w), 816 (s), 758 (s), 740 (s), 727 (m), 682 (w), 665 (w), 650 (w), 617 (w); **EA** für C₂₆H₂₄S (368.53): ber.: C 84.70, H 6.56, S 8.70. gef.: C 84.73 H 6.44, S 8.81.

6.4.4 3-(3-Methylbenzyl)-5-(*m*-tolyl)-2-(*p*-tolyl)thiophen (**4d**)^[179]

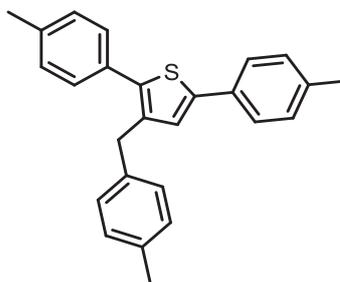
**4d**C₂₆H₂₄S

368.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 3-Iodtoluol (**1c**) (2.00 mmol) und 166 mg *p*-Toluolmethylthiol (**3b**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 121 mg (0.33 mmol, 33 %) eines gelben Öls.

R_f: = 0.47 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.33 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 4.01 (s, 2 H), 6.99-7.09 (m, 5 H), 7.17-7.23 (m, 4 H), 7.38-7.40 (m, 4 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 21.4 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.6 (CH₃), 34.9 (CH₂), 122.8 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 131.6 (C_{quat}), 134.4 (C_{quat}), 136.9 (C_{quat}), 137.5 (C_{quat}), 138.2 (C_{quat}), 138.6 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 142.3 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 368 ([M]⁺, 4), 254 (38), 150 ([C₉H₁₀S]⁺, 1), 135 ([C₈H₇S]⁺, 2), 105 ([C₈H₉]⁺, 100), 91 ([C₇H₇]⁺, 2), 77 (6), 57 ([C₂HS]⁺, 7); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3021 (w) cm⁻¹, 2918 (w), 2859 (w), 1603 (m), 1584 (w), 1557 (w), 1489 (m), 1456 (w), 1377 (w), 1308 (w), 1167 (w), 1092 (w), 1038 (w), 962 (w), 874 (w), 839 (m), 816 (s), 779 (s), 746 (m), 691 (s), 658 (w), 615 (w); **EA** für C₂₆H₂₄S (368.53): ber.: C 84.70, H 6.56, S 8.70. gef.: C 85.09, H 6.88, S 8.29.

6.4.5 3-(4-Methylbenzyl)-2,5-di-*p*-tolylthiophen (**4e**)^[179]

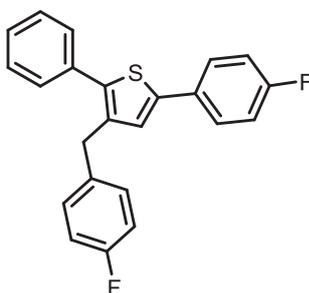
**4e**C₂₆H₂₄S

368.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg *p*-Iodtoluol (**1d**) (2.00 mmol) und 166 mg *p*-Toluolmethylthiol (**3b**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 151 mg (0.41 mmol, 41 %) eines gelben Öls.

R_f: = 0.37 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.36 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 4.02 (s, 2 H), 7.05 (s, 1 H), 7.12-7.25 (m, 8 H), 7.41 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 7.48 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 21.0 (CH₃), 21.2 (CH₃), 21.2 (CH₃), 34.4 (CH₂), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 131.5 (C_{quat}), 131.6 (C_{quat}), 135.5 (C_{quat}), 136.9 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 137.9 (C_{quat}), 138.0 (C_{quat}), 142.1 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 368 ([M]⁺, 1), 254 (35), 150 ([C₉H₁₀S]⁺, 2), 135 ([C₈H₇S]⁺, 2), 105 ([C₈H₉]⁺, 100), 91 ([C₇H₇]⁺, 3), 77 (6), 57 ([C₂HS]⁺, 3); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w) cm⁻¹, 3021 (w), 2918 (w), 2305 (w), 1892 (w), 1506 (m), 1481 (w), 1435 (w), 1379 (w), 1312 (w), 1184 (w), 1111 (w), 1040 (w), 1020 (w), 1006 (w), 947 (w), 905 (w), 854 (w), 821 (m), 810 (s), 788 (m), 748 (w), 725 (w), 678 (w), 621 (w); **EA** für C₂₆H₂₄S (368.53): gef.: C 84.74, H 6.56, S 8.70. gef.: C 84.95 H 6.79, S 8.40.

6.4.6 3-(4-Fluorbenzyl)-5-(4-fluorphenyl)-2-phenylthiophen (**4f**)^[179]

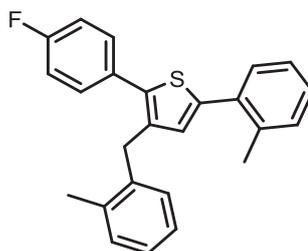
**4f**C₂₃H₁₆F₂S

362.43

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 444 mg *p*-Fluoriodbenzol (**1e**) (2.00 mmol) und 149 mg Benzylthiol (**3a**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 210 mg (0.58 mmol, 58 %) eines gelben Öls.

R_f = 0.36 (*n*-Hexan); **Smp.** 83 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.00 (s, 2 H), 6.95-7.15 (m, 7 H), 7.34-7.54 (m, 7 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 34.0 (CH₂), 115.3 (d, ²J = 21.2 Hz, CH), 115.8 (d, ²J = 21.8 Hz, CH), 126.0 (d, ⁴J = 2.0 Hz, CH), 127.2 (d, ³J = 8.0 Hz, CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (d, ³J = 7.8 Hz, CH), 130.4 (d, ⁴J = 3.4 Hz, C_{quat}), 134.0 (C_{quat}), 136.4 (d, ⁵J = 1.7 Hz, C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 138.6 (d, ⁵J = 0.7 Hz, C_{quat}), 141.5 (C_{quat}), 161.4 (d, ¹J = 242.6 Hz, C_{quat}), 162.3 (d, ¹J = 245.7 Hz, C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 362 ([M]⁺, 100), 285 ([M-C₆H₅]⁺, 10), 267 ([M-C₆H₄F]⁺, 40), 233 (8), 139 ([C₄H₄FS]⁺, 25), 121 ([C₇H₅S]⁺, 18), 109 ([C₇H₆F]⁺, 39), 96 ([C₇H₆F]⁺, 67), 77 ([C₆H₅]⁺, 41); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w) cm⁻¹, 2953 (w), 2922(w), 2852 (w), 1685(w), 1597 (m), 1557 (w), 1508 (s), 1491 (m), 1460 (w), 1445 (w), 1433 (w), 1410 (w), 1371 (w), 1296 (w), 1229 (s), 1153 (m), 1130 (w), 1096 (w), 1016 (w), 1005 (w), 955 (w), 901 (w), 849 (w), 826 (s), 802 (s), 768 (m), 752 (s), 729 (w), 698 (s), 664 (w); **EA** für C₂₃H₁₆F₂S (362.43): ber.: C 76.22, H 4.45, S 8.85. gef.: C 76.26, H 4.60, S 8.90.

6.4.7 2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-methylbenzyl)-5-(*o*-tolyl)thiophen (**4g**)^[179]

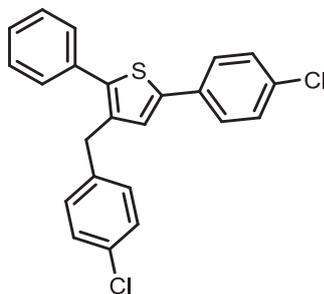
**4g**C₂₅H₂₁FS

372.50

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 171 mg *p*-Fluorbenzylthiol (**3c**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 262 mg (0.70 mmol, 70 %) eines gelben Öls.

R_f: 0.21 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.20 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 3.96 (s, 2 H), 6.73 (s, 1 H), 7.06-7.24 (m, 9 H), 7.40-7.45 (m, 3 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 19.7 (CH₃), 21.4 (CH₃), 32.9 (CH₂), 115.7 (d, ²J = 21.5 Hz, CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (d, ⁴J = 5.0 Hz, CH), 130.5 (d, ⁴J = 3.4 Hz, C_{quat}), 130.8 (CH), 130.9 (d, ³J = 7.7 Hz, CH), 134.1 (C_{quat}), 135.9 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 137.6 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 141.5 (C_{quat}), 162.4 (d, J = 247.4 Hz, C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 372 ([M]⁺, 37), 281 ([M-C₇H₇]⁺, 7), 267 ([M-C₈H₉]⁺, 12), 140 (7), 115 (7), 109 (100), 97 (11), 95 ([C₆H₄F]⁺, 10), 85 ([C₄H₅S]⁺, 11), 83 (17), 71 (15), 69 (12), 57 ([C₂HS]⁺, 24), 55 (12); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w) cm⁻¹, 3016 (w), 2922(w), 1686 (w), 1601 (w), 1555 (w), 1510 (m), 1489 (m), 1491 (m), 1460 (m), 1379 (w), 1221 (m), 1157 (m), 1096 (w), 1049 (w), 1033 (w), 935 (w), 833 (m), 812 (w), 758 (m), 743 (s), 727 (m), 668 (w), 650 (m), 615 (w); **EA** für C₂₅H₂₁SF (372.50): ber.: C 80.61, H 5.68. gef.: C 80.63, H 5.68.

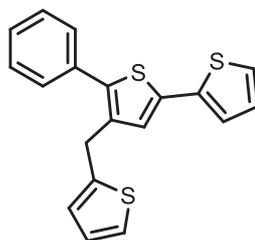
6.4.8 3-(4-Chlorbenzyl)-5-(4-chlorphenyl)-2-phenylthiophen (**4h**)^[179]

**4h**C₂₃H₁₆Cl₂S

395.34

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 477 mg *p*-Chloriodbenzol (**1f**) (2.00 mmol) und 149 mg Benzylthiol (**3a**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 119 mg (0.30 mmol, 30 %) eines farblosen Öls.

R_f: = 0.36 (*n*-Hexan); **Smp** 150 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.01 (s, 2 H), 7.02 (s, 1 H), 7.11 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.27-7.52 (m, 11 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 34.3 (CH₂), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 128.0 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 130.0 (CH), 132.1 (C_{quat}), 132.7 (C_{quat}), 133.4 (C_{quat}), 134.0 (C_{quat}), 136.8 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 141.5 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 394 ([M]⁺, 6), 262 (17) 260 (46), 170 ([C₈H₇ClS]⁺, 4) 155 ([C₇H₄ClS]⁺, 4), 150 ([C₉H₇Cl]⁺, 3), 139 (10), 133 ([C₈H₅S]⁺, 13) 125.0 ([C₇H₆Cl]⁺, 6), 91 (100), 89 ([C₇H₅]⁺, 7), 77 ([C₆H₅]⁺, 5), 39 (2); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w) cm⁻¹, 3026(w), 2920 (w), 2358 (w), 1894 (w), 1595 (w), 1487 (s), 1456 (w), 1431 (w) 1402 (w), 1254 (w), 1179 (w), 1157 (w), 1090 (s), 1013 (m), 961 (w), 935 (w), 907 (w), 849 (w), 822 (s), 802 (s), 762 (s), 721 (m), 694 (s), 669 (w), 629 (w); **EA** für C₂₃H₁₆Cl₂S (395.34): ber.: C 69.87, H 4.08, S 8.11. gef.: C 69.69, H 4.13, S 7.93.

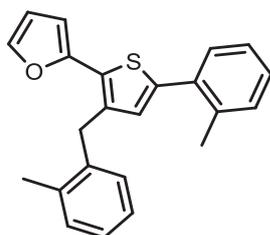
6.4.9 5-Phenyl-4-(thiophen-2-ylmethyl)-2,2'-bithiophen (4i)^[297]**4i**C₁₉H₁₄S₃

338.51

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 420 mg 2-Iodthiophen (**1g**) (2.00 mmol) und 149 mg Benzylthiol (**3a**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 125 mg (0.37 mmol, 37 %) eines leicht grünen Feststoffs.

R_f: = 0.43 (*n*-Hexan); **Smp.** 74 °C (70-71 °C)^[297]; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.19 (s, 2 H), 6.85-6.86 (m, 1 H), 6.98 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 1 H), 7.04 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 3.6 Hz, 1 H), 7.19–7.25 (m, 3 H), 7.38–7.54 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 29.4 (CH₂), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 124.5 (CH), 125.1 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 133.8 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 138.3 (C_{quat}), 143.9 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 338 ([M]⁺, 100), 305 (10), 271 (7), 253 (18), 227 (8), 221 (20), 152 (14), 127 ([C₅H₃S₂]⁺, 28), 121 (26), 97 ([C₅H₅S]⁺, 39), 84 (46), 77 ([C₆H₅]⁺, 29), 69 (26), 58 ([C₂H₂S]⁺, 25), 53 (23), 51 (23); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w) cm⁻¹, 3063 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1595 (w), 1487 (w), 1464 (w), 1352 (w), 1242 (w), 1231 (w), 1113 (w), 1074 (w), 1034 (w), 839 (m), 818 (m), 752 (s), 689 (s), 644 (m); **EA** für C₁₉H₁₄S₃ (338.51): ber.: C 67.41, H 4.17, S 28.42. gef.: C 67.67, H 4.30, S 28.31.

6.4.10 2-(3-(2-Methylbenzyl)-5-(*o*-tolyl)thiophen-2-yl)furan (4j)



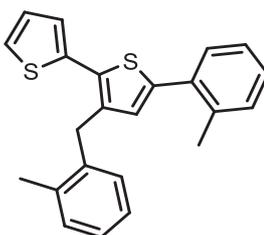
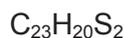
4j

C₂₃H₂₀OS

344.47

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 137 mg Furan-2-ylmethanthiol (**3d**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 220 mg (0.64 mmol, 64 %) eines grünen Öls.

R_f: = 0.26 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.30 (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 4.11 (s, 2 H), 6.38 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 6.48 (dd, *J* = 3.3, 1.8 Hz, 1 H), 6.60 (s, 1 H), 7.10–7.25 (m, *J* = 87.2 Hz, 7 H), 7.39 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 7.47 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 19.7 (CH₃), 21.3 (CH₃), 33.7 (CH₂), 106.8 (CH), 111.8 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 128.0 (C_{quat}), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 131.0 (C_{quat}), 133.9 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 136.6 (C_{quat}), 138.4 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 141.7 (CH), 149.1 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 344 ([M]⁺, 100), 315 (13), 240 (28), 165 (14), 115 (19); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w) cm⁻¹, 3015 (w), 2969 (w), 2951 (w), 2860 (w), 1601 (w), 1489 (m), 1456 (m), 1379 (w), 1152 (w), 1026 (w), 1003 (w), 876 (w), 851 (w), 758 (s), 725 (s); **EA** für C₂₃H₂₀OS (344.47): ber.: C 80.19, H 5.85, S 9.31. gef.: C 79.98, H 5.85, S 9.49.

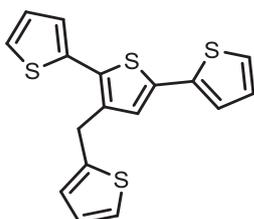
6.4.11 3-(2-Methylbenzyl)-5-(o-tolyl)-2,2'-bithiophen (4k)**4k**

360.54

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 155 mg 1,2-Bis(thiophen-2-ylmethyl)disulfan (**3e**) (1.20 mmol).^[298] Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 102 mg (0.28 mmol, 28 %) eines gelben Öls.

R_f: = 0.33 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.88 (s, 3 H), 3.02 (s, 3 H), 4.70 (s, 2 H), 7.63–7.86 (m, 10 H), 7.90 (d, ³J = 5.1 Hz, 1 H), 8.00 (d, ³J = 7.1 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 19.7 (CH₃), 21.4 (CH₃), 33.4 (CH₂), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 129.0 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 131.0 (C_{quat}), 131.5 (C_{quat}), 133.8 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.5 (C_{quat}), 136.7 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 360 ([M]⁺, 100), 269 (14), 256 (26), 221 (10), 148 (6), 127 (15), 115 (14), 91 (17); **IR** (KBr): ν̄ = 3063 (w) cm⁻¹, 3015 (w), 2949 (w), 2920 (w), 2860 (w), 1601 (w), 1498 (m), 1456 (m), 1379 (m), 1219 (w), 1159 (w), 1051 (m), 988 (w), 939 (w), 843 (m), 824 (m), 758 (s), 741 (s), 727 (s), 692 (s); **EA** für C₂₃H₂₀S₂ (360.54): ber.: C 76.62, H 5.59, S 17.79. gef.: C 76.77, H 5.81, S 17.49.

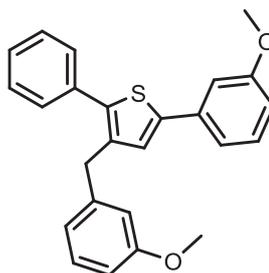
6.4.12 3'-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,2':5',2''-terthiophen (**4l**)^[297]

**4l**C₁₇H₁₂S₄

344.54

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift **V2** aus 420 mg 2-Iodthiophen (**1g**) (2.00 mmol) und 155 mg 1,2-Bis(thiophen-2-ylmethyl)disulfan (**3e**) (1.20 mmol).^[298] Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 80.0 mg (0.23 mmol, 23 %) eines gelben Öls.

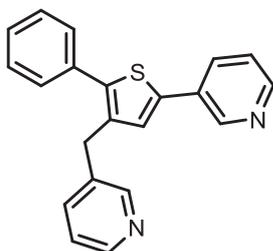
R_f: 0.56 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 4.26 (s, 2 H), 6.83 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 6.95 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.01 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.03 (s, 1 H), 7.07 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.15 (d, ⁴*J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.17 (t, ³*J* = 4.4 Hz, 2 H), 7.21 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1 H), 7.32 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 29.7 (CH₂), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.7 (CH), 125.2 (CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 130.8 (C_{quat}), 135.2 (C_{quat}), 135.9 (C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 143.1 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 344 ([M]⁺, 100), 311 (17), 272 (17), 227 (19), 127 ([C₅H₃S₂]⁺, 27), 97 (18), 69 (17); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3103 (w) cm⁻¹, 3067 (w), 2901 (w), 2843 (w), 1790 (w), 1503 (w), 1429 (m), 1418 (m), 1294 (m), 1227 (m), 1107 (m), 1076 (m), 1038 (m), 818 (s), 685 (s); **EA** für C₁₇H₁₂S₄ (344.54): ber.: C 59.26, H 3.51, S 37.23. gef.: C 59.52, H 3.67, S 37.19.

6.4.13 3-(3-Methoxybenzyl)-5-(3-methoxyphenyl)-2-phenylthiophen (4m)^[179]**4m**C₂₅H₂₂O₂S

386.51

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 478 mg 3-Iodanisol (**1h**) (2.00 mmol) und 149 mg Benzylthiol (**3a**) 1.20 mmol. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 297 mg (0.77 mmol, 77 %) eines gelben Öls.

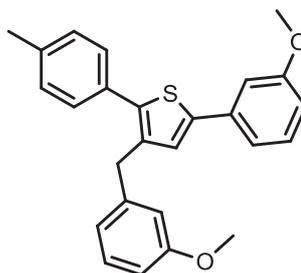
R_f: = 0.43 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 3.78 (d, ⁵J = 1.3 Hz, 3 H), 3.85 (d, ⁵J = 1.3 Hz, 3 H), 4.04 (s, 2 H), 6.72–6.85 (m, 4 H), 7.11 (d, ³J = 10.8 Hz, 2 H), 7.19 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H), 7.23 (t, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 7.28 (t, ³J = 8.0 Hz, 1 H), 7.35 (t, ³J = 7.9 Hz, 1 H), 7.42 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.50 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 34.9 (CH₂), 55.3 (CH₃), 55.5 (CH₃), 111.3 (CH), 111.4 (CH), 113.1 (CH), 114.6 (CH), 118.3 (CH), 121.1 (CH), 126.6 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 134.4 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 136.9 (C_{quat}), 138.9 (C_{quat}), 142.4 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}), 159.9 (C_{quat}), 160.1 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 386 ([M]⁺, 85), 294 (60), 279 ([M-C₇H₇O]⁺, 22), 266 (100), 235 ([M-C₈H₇OS]⁺, 17), 226 (26), 183 (44), 151 ([C₈H₇OS]⁺, 6), 121 ([C₇H₅S]⁺, 19), 91 (75), 77 ([C₆H₅]⁺, 11), 51 (6); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w) cm⁻¹, 3022 (w), 2999 (w), 2935 (w), 2833 (w), 1597 (s), 1580 (m), 1485(s), 1464 (m), 1454 (m), 1433 (m), 1314 (w), 1288 (m), 1258 (s), 1198 (m), 1165 (s), 1078 (w), 1074 (s), 1009 (w), 995 (w), 964 (w), 924 (w), 839 (m), 773 (s), 760 (s), 748 (s), 799 (s), 640 (w), 623 (w); **EA** für C₂₅H₂₂O₂S (386.51): ber.: C 77.69, H 5.74. gef.: C 77.66, H 5.85 S.

6.4.14 3-(5-Phenyl-4-(pyridin-3-ylmethyl)thiophen-2-yl)pyridin (4n)^[179]
**4n**C₂₁H₁₆N₂S

328.43

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift **V2** aus 410 mg 3-Iodopyridin (**1i**) (2.00 mmol) und 149 mg Benzylthiol (**3a**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat = 1/1). Man erhielt 114 mg (0.34 mmol, 34 %) eines braunen Öls.

R_f = 0.15 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 1/1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.22 (s, 2 H), 7.32–7.70 (m, 9 H), 7.99 (dt, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 8.60 – 8.70 (m, 3 H), 9.00 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 32.2 (CH₂), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 126.9 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (C_{quat}), 132.7 (CH), 133.6 (C_{quat}), 136.1 (CH), 136.2 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 146.8 (CH), 147.9 (CH), 148.7 (CH), 150.0 (CH); **MS** (EI) (*m/z* (%)): 328 ([M]⁺, 100), 250 ([M-C₅H₄N]⁺, 29), 238 (11), 164 (4), 139 (14), 135 149 (6), 120 (12), 45 ([CHS]⁺, 7); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3034 (w) cm⁻¹, 2930 (w), 2904 (w), 1715 (w), 1597 (w), 1572 (w), 1557 (w), 1456 (m), 1460 (w), 1337 (w), 1290 (w), 1221 (m), 1167 (w), 1099 (w), 1047 (w), 1026 (m), 1004 (w), 949 (w), 872 (w), 806 (m), 764 (s), 733 (w), 700 (s), 660 (w), 629 (m), 617 (w); **HRMS** für C₂₁H₁₆N₂S⁺: ber.: 329.1107. gef.: 329.1105.

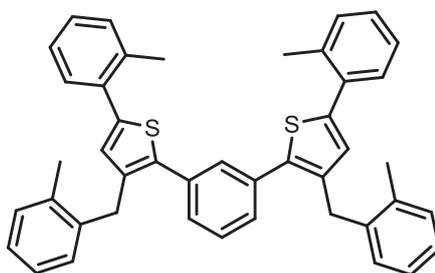
6.4.15 3-(3-Methoxybenzyl)-5-(3-methoxyphenyl)-2-(*p*-tolyl)thiophen (4o)^[179]**4o**

400.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 478 mg 3-Iodanisol (**1h**) (2.00 mmol) und 166 mg *p*-Toluolmethylthiol (**3b**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 199 mg (0.52 mmol, 52 %) eines gelben Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 2.31 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 3.76 (s, 3 H), 3.93 (s, 2 H), 6.66 (s, 1 H), 7.68-7.75 (m, 2 H), 7.21-7.41 (m, 12 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = 21.2 (CH₃), 34.8 (CH₂), 55.2 (CH₃), 55.3 (CH₃), 111.1 (CH), 111.3 (CH), 112.9 (CH), 114.4 (CH), 118.2 (CH), 121.0 (CH), 126.4 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 131.3 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 136.5 (C_{quat}), 137.5 (C_{quat}), 138.9 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}), 159.8 (C_{quat}), 159.9 (C_{quat}); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w) cm⁻¹, 3022 (w), 2999 (w), 2920 (w), 2830 (w), 1674 (w), 1597 (s), 1580 (s), 1514 (w), 1487 (s), 1464 (m), 1433 (m), 1375 (w), 1314 (w), 1287 (m), 1258 (s), 1198 (m), 1165 (m), 1103 (w), 1047 (s), 995 (w), 966 (w), 926 (w), 839 (m), 816 (s), 773 (s), 748 (m), 716 (m), 689 (s), 640 (w), 613 (w).

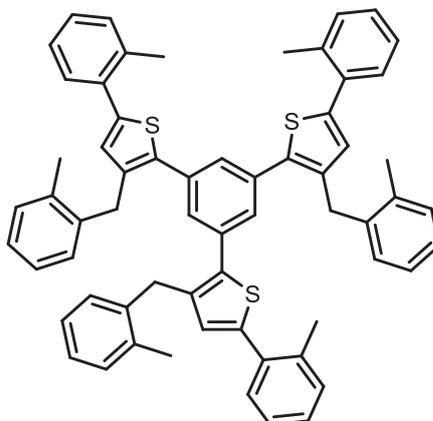
6.4.16 1,3-Bis(3-(2-methylbenzyl)-5-(*o*-tolyl)thiophen-2-yl)benzol (**4p**)

**4p**C₄₄H₃₈S₂

630.90

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 102 mg 1,3-Bis(methanthiol)benzol (**3g**) (0.60 mmol).^[299] Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 147 mg (0.23 mmol, 46 %) eines gelben Öls.

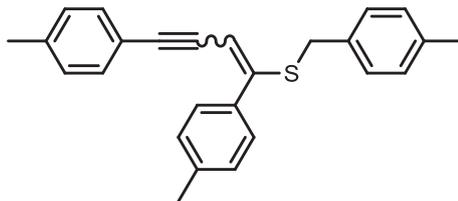
R_f = 0.27 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.30 (s, 6 H), 2.40 (s, 6 H), 4.11 (s, 4 H), 6.38 (d, ⁴J = 3.3 Hz, 2 H), 6.48 (dd, ⁴J = 3.3 Hz, ⁵J = 1.8 Hz, 2 H), 6.60 (s, 2 H), 7.06–7.25 (m, 12 H), 7.39 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁵J = 1.5 Hz, 2 H), 7.47 (d, ⁵J = 1.7 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 19.7 (CH₃), 21.3 (CH₃), 33.7 (CH₂), 106.8 (CH), 111.8 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (C_{quat}), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 131.0 (CH), 133.9 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 136.6 (C_{quat}), 138.4 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 141.7 (CH), 149.1 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 630 ([M]⁺, 10), 426 (100), 335 (11), 322 (40), 17 (105); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w) cm⁻¹, 3015 (w), 2918 (w), 1712 (m), 1593 (m), 1491 (m), 1479 (m), 1456 (m), 1379 (m), 1378 (m), 1219 (m), 1094 (m), 1051 (m), 936 (m), 903 (m), 851 (m), 791 (m), 760 (s), 741 (s), 723 (s), 698 (s); **HRMS** für C₄₄H₃₈S₂⁺: ber.: 631.2487; gef.: 631.2484.

6.4.17 1,3,5-Tris(3-(2-methylbenzyl)-5-(*o*-tolyl)thiophen-2-yl)benzol (4q)**4q**C₆₃H₅₄S₃

907.30

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 86 mg 1,3,5-Tris(methanthiol)benzol (**3h**) (0.40 mmol).^[300] Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 100/1). Man erhielt 52.0 mg (0.06 mmol, 32 %) eines gelben Öls.

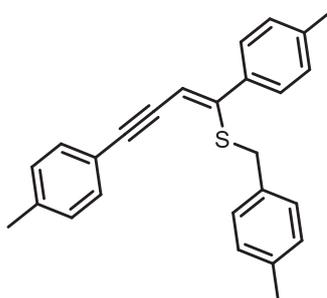
R_f: = 0.23 (*n*-Hexan/THF = 100/1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.17 (s, 9 H), 2.46 (s, 9 H), 3.98 (s, 6 H), 6.74 (s, 3 H), 7.15 (m, 14 H), 7.12 – 7.18 (m, 7 H), 7.25 – 7.29 (d, ³J = 8.0 Hz, 3 H), 7.60 (s, 3 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 9.7 (CH₃), 21.4 (CH₃), 33.2 (CH₂), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 131.0 (CH), 134.0 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 136.5 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 142.0 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 907 ([M]⁺, 100), 802 (16), 644 (65), 540 (14), 439 (13), 315 (14), 275 (16), 229 (17), 135 (33), 119 (49), 105 (70), 91 (29); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w) cm⁻¹, 3017 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2866 (w), 2359 (s), 2338 (s), 1586 (w), 1498 (w), 1456 (m), 907 (m), 729 (s), 648 (m); **HRMS** für C₆₃H₅₄NaS₃⁺: ber.: 929.3280. gef.: 929.3274.

6.4.18 (1,4-Di-*p*-tolylbut-1-en-3-in-1-yl)(4-methylbenzyl)sulfan (5a)**5a**C₂₆H₂₄S

368.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** (in Abwesenheit von KOH) aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol) und 166 mg *p*-Toluolmethylthiol (**3b**) (1.20 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 214.0 mg (0.58 mmol, 58 %) eines braunen Feststoffs (E/Z (2/1)).

R_f: = 0.33 (*n*-Hexan); **Smp.**: 83 °C; **MS** (EI) *m/z* (%): 368 ([M]⁺, 95), 277 ([C₁₉H₁₇S]⁺, 33), 248 (41), 219 (18), 135 (15), 105 ([C₈H₉]⁺, 100); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w) cm⁻¹, 2916 (w), 1501 (m), 1180 (w), 1107 (m), 1038 (m), 1020 (m), 812 (s), 748 (w), 723 (w), 667 (w); **EA** für C₂₆H₂₄S (368.53): ber.: C 84.74, H 6.56, S 8.70. gef.: C 84.87, H 6.52, S 8.65.

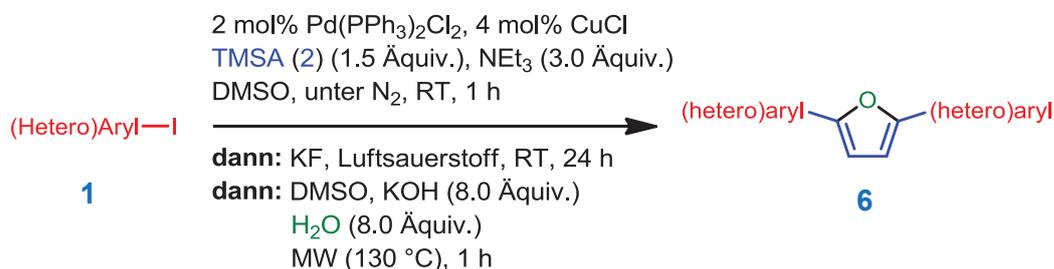
6.4.19 (Z)-(1,4-Di-*p*-tolylbut-1-en-3-in-1-yl)(4-methylbenzyl)sulfan (5b)**5b**C₂₆H₂₄S

368.53

Das (Z)-(1,4-Di-*p*-tolylbut-1-en-3-in-1-yl)(4-methylbenzyl)sulfan (**5b**) wurde aus Verbindung (**5a**) nach einem Jahr unter Aussetzung des Tageslichts erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.30 (s, 3 H), 2.36 (s, 3 H), 2.38 (s, 3 H), 3.87 (s, 2 H), 6.03 (s, 1 H), 7.04 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.09 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.14 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.18 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.38 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 3.2 Hz, 5 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 21.1 (CH₃), 21.3 (CH₃), 21.5 (CH₃), 37.2 (CH₂), 87.3 (C_{quat}), 97.6 (C_{quat}), 109.7 (CH), 120.6 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 131.3 (CH), 134.7 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 136.6 (C_{quat}), 138.3 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}), 148.7 (C_{quat}); **NOESY-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = (5.95, 7.31).

6.5 Allgemeine Synthesevorschrift V3 zur Darstellung von 2,5-substituierten Furanen **6**



In einem 80 mL Mikrowellengefäß mit Septum wurden 28.1 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.04 mmol, 2 mol%) und 7.92 mg CuCl (0.08 mmol, 4 mol%) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Anschließend wurden 2.00 mmol des jeweiligen (Hetero)Aryliodides **1** (siehe Tabelle 21) zugegeben und in 2.00 mL DMSO gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf min lang mit Stickstoff entgast und anschließend wurde 0.42 mL Trimethylsilylacetylen **2** (3.00 mmol, 1.5 Äquiv.) und 0.55 mL Triethylamin (4.00 mmol, 2 Äquiv.) zum Starten der Reaktion zugegeben. Die Lösung wurde 1 h lang bei RT gerührt und der Reaktionsfortschritt per DC überprüft. Danach wurde 232 mg Kaliumfluorid (4.00 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben und in einem offenen Reaktionsgefäß ca. 17 h lang bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 144 mg H₂O (8.00 mmol, 4 Äquiv.), 449 mg Kaliumhydroxid (16 mmol, 8 Äquiv.) und 14.0 mL DMSO wurde das Reaktionsgemisch im Mikrowellenreaktor 1 h lang bei 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 300 mL Dichlormethan und 500 mL Wasser extrahiert, die organische Phase mit Mg₂SO₄ getrocknet und das Solvens unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

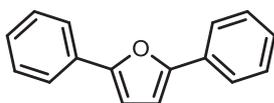
Tabelle 21: Zusammenfassung der Synthese von 2,5-substituierten Furanen **6**.

Eintrag	(Hetero)Aryliodid	Produkt (Ausbeute)
1	1a , Iodbenzol 408 mg (2.00 mmol)	6a , 220 mg (0.67 mmol, 67 %)
2	1b , 2-Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	6b , 126 mg (0.51 mmol, 51 %)

Fortsetzung Tabelle 21: Zusammenfassung der Synthese von 2,5-substituierten Furanen **6**.

Eintrag	(Hetero)Aryliodid	Produkt (Ausbeute)
3	1c , 3-Iodtoluol 437 mg(2.00 mmol)	6c , 96.0 mg (0.44 mmol, 44 %)
4	1d , <i>p</i> -Iodtoluol 437 mg, (2.00 mmol)	6d , 100 mg (0.40 mmol, 40 %)
5	1j , 3,5-Dimethyliodbenzol 464 mg (2.00 mmol)	6e , 60.0 mg (0.22 mmol, 22 %)
6	1h , 3-Iodanisol 478 mg, (2.00 mmol)	6f , 110 mg (0.39 mmol, 39 %)
7	1k , 5-Iod-1,2,3-trimethoxybenzol 588 mg (2.00 mmol)	6g , 108 mg (0.27 mmol, 27 %)
8	1l , 2-Iod-1-methoxy-4-methylbenzol 496 mg (2.00 mmol)	6h , 128 mg (0.42 mmol, 42 %)
9	1m , 1-Iodonaphthalen 508 mg, (2.00 mmol)	6i , 191 mg (0.60 mmol, 60 %)
10	1n , 2-Iodnaphthalen 508 mg (2.00 mmol)	6j , 96.0 mg (0.21 mmol, 21 %)
11	1o , 2-((3-Iodbenzyl)oxy)tetrahydro-2H- pyran 636 mg (2.00 mmol)	6k , 120 mg (0.43 mmol, 43 %)
12	1g , 2-Iodthiophen 420 mg, (2.00 mmol)	6l , 73.0 mg (0.31 mmol, 31 %)
13	1p , 3-Iodthiophen 420 mg (2.00 mmol)	6m , 45.0 mg (0.20 mmol, 20 %)
14	1q , 9-Iodphenanthren 608 mg (2.00 mmol)	6n , 215 mg (0.51 mmol, 51 %)
15	1e , <i>p</i> -Fluoriodobenzol 444 mg (2.00 mmol)	6o , 63.0 mg (0.25 mmol, 25 %)

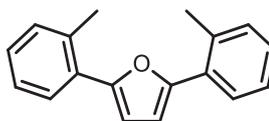
6.5.1 2,5-Diphenylfuran (**6a**)^{[301],[218]}

**6a**C₁₆H₁₂O

220.27

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 408 mg Iodbenzol (**1a**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 96.0 mg (0.44 mmol, 44 %) eines gelben Öls.

R_f: = 0.31 (*n*-Hexan); **Smp.**: 84 °C (Lit. 66-68 °C)^[301]; **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 7.08 (s, 2 H), 7.31 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.45 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 4 H), 7.82 (d, ³*J* = 7.3 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 108.2 (CH), 123.4 (CH), 127.5 (CH), 128.9 (CH), 130.0 (C_{quat}), 152.6 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 220 ([M]⁺, 100), 191 (13), 115 ([M-C₇H₅O]⁺, 41), 105 ([C₇H₅O]⁺, 22), 89 (14), 77 ([C₆H₅]⁺, 51), 63 (13), 51 (22); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1479 (w) cm⁻¹, 1446 (w), 1155 (w), 1022 (m), 925 (w), 910 (w), 794 (m), 756 (s), 689 (s), 671 (m); **EA** für C₁₆H₁₂O (220.27): ber.: C 87.25, H 5.49. gef.: C 87.09, H 5.42; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 327 nm (35000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 342 (22000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 358 nm. Stokes shift Δ*E* = 3800 cm⁻¹. Quantenausbeute: φ_f = 83 % (Ref.: *p*-Terphenyl (φ_f = 93 % in Cyclohexan)^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): E_{1/2}^{0/+1} = 1.25 V.

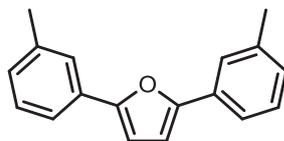
6.5.2 2,5-Di-*o*-tolylfuran (**6b**)^[218]**6b**C₁₈H₁₆O

248.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 437 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 126 mg (0.51 mmol, 51 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f = 0.31 (*n*-Hexan); **Smp.**: 70 °C; **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 2.50 (s, 6 H), 6.87 (t, ⁵*J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.22 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.28 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 4 H), 7.76 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 21.7 (CH₃), 111.1 (CH), 125.2 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (CH), 129.3 (C_{quat}), 131.3 (CH), 133.9 (C_{quat}), 151.9 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 248 ([M]⁺, 100), 128 ([C₁₀H₈]⁺, 40), 119 ([M-C₁₀H₉]⁺, 69), 91 ([C₇H₇]⁺, 71), 77 ([C₆H₅]⁺, 15), 65 (29); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1481 (w) cm⁻¹, 1458 (w), 1436 (w), 1030 (w), 928 (w), 789 (w), 756 (s), 721 (m), 671 (w); **EA** für C₁₈H₁₆O (248.32): ber.: C 87.05, H 6.49. gef.: C 86.86, H 6.28; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 314 nm (23000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 342 (9000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 359 nm. Stokes shift Δ*E* = 5200 cm⁻¹. Quantenausbeute: φ_f = 59 % (Ref.: *p*-Terphenyl (φ_f = 93 % in Cyclohexan)^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): *E*_{1/2}^{0/+1} = 1.19 V.

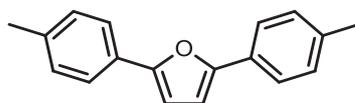
6.5.3 2,5-Di-*m*-tolylfuran (**6c**)^{[301],[218]}

**6c**C₁₈H₁₆O

248.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 437 mg 3-Iodtoluol (**1c**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 160 mg (0.65 mmol, 65 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f: = 0.24 (*n*-Hexan); **Smp.**: 83 °C (Lit: Farbloses Öl)^[301]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 2.37 (s, 6 H), 7.03 (s, 2 H), 7.12 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.33 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.61 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.64 (s, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 21.0 (CH₃), 108.0 (CH), 120.8 (CH), 123.9 (CH), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 130.2 (C_{quat}), 138.2 (C_{quat}), 152.8 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 248 ([M]⁺, 100), 128 ([C₁₀H₈]⁺, 20), 119 ([M-C₁₀H₉]⁺, 12), 91 ([C₇H₇]⁺, 36), 77 ([C₆H₅]⁺, 11), 65 (21); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1476 (w) cm⁻¹, 1260 (w), 1092 (w), 1026 (m), 779 (s), 698 (m); **EA** für C₁₈H₁₆O (248.32): ber.: C 87.05, H 6.49. gef.: C 86.86, H 6.28; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$: 331 nm (33000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 348 (20000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max} : 360 nm. Stokes shift $\Delta E = 3800$ cm⁻¹. Quantenausbeute: $\phi_f = 72$ % (Ref.: *p*-Terphenyl ($\phi_f = 93$ % in Cyclohexan)^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): $E_{1/2}^{0/+1} = 1.19$ V.

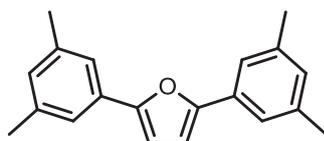
6.5.4 2,5-Di-*p*-tolylfuran (**6d**)^[301]**6d**C₁₈H₁₆O

248.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 437 mg *p*-Iodtoluol (**1d**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 100 mg (0.40 mmol, 40 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f: = 0.31 (*n*-Hexan); **Smp.**: 168 °C (Lit.: 147-150 °C)^[301]; **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 2.33 (s, 6 H), 6.97 (s, 2 H), 7.25 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H), 7.69 (t, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H); **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 20.9 (CH), 107.3 (CH), 123.3 (CH), 127.5 (C_{quat}), 129.5 (CH), 136.8 (C_{quat}), 152.4 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 248 ([M]⁺, 100), 205 (6), 129 ([C₁₀H₇]⁺, 15), 119 ([M-C₁₀H₉]⁺, 11), 91 ([C₇H₇]⁺, 24), 77 ([C₆H₅]⁺, 7), 65 (14); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2911 (w) cm⁻¹, 1912 (w), 1501 (m), 1487 (m), 1375 (w), 1287 (w), 1209 (w), 1113 (w), 1063 (w), 1017 (m), 928 (m), 824 (s), 791 (s), (716 (m), 673 (m)); **EA** für C₁₈H₁₆O (248.32): ber.: C 87.05, H 6.49. gef.: C 87.27, H 6.41; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$: 331 nm (33000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 348 (20000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max} : 360 nm. Stokes shift: $\Delta E = 3800$ cm⁻¹). Quantenausbeute: $\phi_f = 64$ % (Ref.: *p*-Terphenyl ($\phi_f = 93$ % in Cyclohexan)^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): $E_{1/2}^{0/+1} = 1.09$ V.

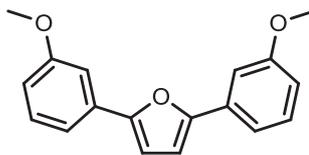
6.5.5 2,5-Bis(3,5-dimethylphenyl)furan (**6e**)

**6e**C₂₀H₂₀O

276.37

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 464 mg 3,5-Dimethyliodbenzol (**1j**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 60.0 mg (0.22 mmol, 22 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f: = 0.43 (*n*-Hexan); **Smp.**: 147 °C; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 2.50 (s, 12 H), 6.93 (s, 2 H), 6.99 (s, 2 H), 7.42 (s, 4 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 21.0 (CH), 107.9 (CH), 121.2 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (C_{quat}), 137.9 (C_{quat}), 152.7 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 276 ([M]⁺, 100), 233 (4), 143 ([C₁₁H₁₁]⁺, 11), 128 (11), 115 (10), 105 ([C₈H₉]⁺, 11), 77 (14); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2913 (m) cm⁻¹, 1601 (m), 1466 (m), 1377 (w), 1312 (w), 1207 (w), 1028 (m), 941 (m), 891 (m), 845 (s), 791 (s), 698 (m), 675 (m); **EA** für C₂₀H₂₀O (276.37): ber.: C 86.92, H 7.29. gef.: C 86.73, H 7.19; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$: 331 nm (28000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 347 (18000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max} : 362 nm. Stokes shift: $\Delta E = 3800$ cm⁻¹. Quantenausbeute: $\phi_f = 55$ % (Ref.: *p*-Terphenyl ($\phi_f = 93$ % in Cyclohexan)^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): $E_{1/2}^{0/+1} = 1.06$ V.

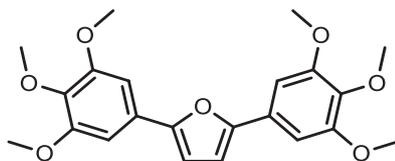
6.5.6 2,5-Bis(3-methoxyphenyl)furan (6f)^{[301],[218]}**6f**C₁₈H₁₆O₃

280.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 478 mg 3-Iodanisol (**1h**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 110 mg (0.39 mmol, 39 %) eines beigen Feststoffs.

R_f: = 0.08 (*n*-Hexan); **Smp.**: 85 °C (Lit.: Farbloses Öl)^[301]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 3.83 (s, 6 H), 6.89 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, ⁵J = 1.2 Hz, 2 H), 7.10 (s, 2 H), 7.34–7.37 (m, 4 H), 7.40 (td, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 4 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 55.2 (CH), 108.6 (CH), 108.8 (CH), 113.3 (CH), 115.9 (CH), 130.1 (CH), 131.1 (C_{quat}), 152.5 (C_{quat}), 159.7 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 280 ([M]⁺, 100), 237 (23), 194 (16), 165 (13), 145 (9), 102 (21), 92 (17), 77 (22), 63 (16), 51 (9); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w) cm⁻¹, 1611 (w), 1584 (m), 1485 (s), 1431 (m), 1279 (m), 1211 (s), 1169 (m), 1099 (w), 1038 (s), 864 (m), 796 (s), 777 (m), 692 (m), 681 (m); **EA** für C₁₈H₁₆O₃ (280.32): ber.: C 77.12, H 5.75. gef.: C 77.04, H 5.89; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 331 nm (29000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 347 (20000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 362 nm. Stokes shift: ΔE = 4000 cm⁻¹; Quantenausbeute: φ_f = 95 % (Ref.: *p*-Terphenyl (φ_f = 93 % in Cyclohexan)^[228]).

6.5.7 2,5-Bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)furan (**6g**)^{[302],[219]}

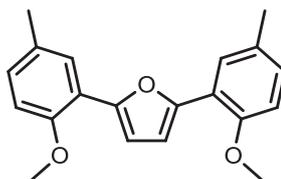
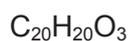
**6g**C₂₂H₂₄O₇

400.42

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 588 mg 5-Iod-1,2,3-trimethoxybenzol (**1k**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 5/1). Man erhielt 108 mg (0.27 mmol, 27 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f: 0.18 (*n*-Hexan/THF = 5/1); **Smp.**: 139 °C (Lit.: 140-140.9 °C)^[302]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 3.70 (s, 6 H), 3.88 (s 12 H), 7.07 (s 2 H), 7.09 (s 4 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 56.0 (CH₃), 60.1 (CH), 101.2 (CH), 108.1 (CH), 125.8 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 152.4 (C_{quat}), 153.4 (C_{quat}); **MS** (MS-EI) *m/z* (%): 400 ([M]⁺, 4), 293 (13), 195 ([C₉H₁₁O₃]⁺, 3), 167 (19), 148 (100), 71 (23); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2951 (w) cm⁻¹, 1586 (m), 1493 (m) 1464 (m), 1414 (m), 1341 (m), 1240 (m), 1184 (w), 1123 (s), 1088 (m), 1022 (m), 1007 (m), 997 (m), 968 (m), 831 (m), 789 (m), 762 (m), 691 (m); **EA** für C₂₂H₂₄O₇ (400.42): ber.: C 66.59, H 6.04. gef.: C 66.32, H 5.90; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$: 340 nm (33000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 365 (20000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max} : 378 nm. Stokes shift: ΔE = 3800 cm⁻¹. Quantenausbeute: ϕ_f = 80 % (Ref.: *p*-Terphenyl (ϕ_f = 93 % in Cyclohexan)^[228]).

6.5.8 2,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)furan (**6h**)^[208]

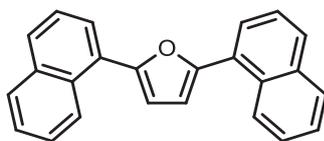
**6h**

308.37

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 496 mg 2-Iod-1-methoxy-4-methylbenzol (**1I**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 128 mg (0.42 mmol, 42 %) eines gelben Feststoffs.

R_f: 0.32 (*n*-Hexan); **Smp.**: 118 °C (Lit.: 110 °C)^[208]; **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 2.34 (s, 6 H), 3.89 (s 6 H), 7.00 (t, ⁴*J* = 4.2 Hz, 4 H), 7.09 (dd, ³*J* = 6.6 Hz, ⁵*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.75 (ds, ⁵*J* = 1.8 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 20.3 (CH), 55.9 (CH), 111.6 (CH), 112.3 (CH), 118.4 (C_{quat}), 125.5 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (C_{quat}), 148.1 (C_{quat}), 153.2 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 308 ([M]⁺, 100), 265 (42), 149 ([C₉H₉O₂]⁺, 23), 145 (45), 115 (40), 91 (32), 78 (45); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926 (w) cm⁻¹, 1609 (w), 1503 (s), 1462 (m), 1439 (m), 1273 (m), 1244 (s), 1179 (m), 1146 (m), 1028 (s), 885 (w), 795 (s), 739 (m); **EA** für C₂₀H₂₀O₃ (308.37): ber.: C 77.90, H 6.54. gef.: C 77.93, H 6.59; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 347 nm (33000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 364 (26000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max} : 377 nm. Stokes shift: ΔE = 3500 cm⁻¹. Quantenausbeute: ϕ_f = 47 % (Ref.: *p*-Terphenyl (ϕ_f = 93 % in Cyclohexan^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): $E_{1/2}^{0/+1}$ = 0.95 V.

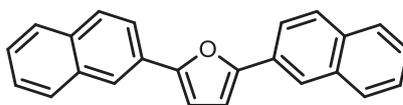
6.5.9 2,5-Di(naphthalen-1-yl)furan (**6i**)^[303]

**6i**C₂₄H₁₆O

320.38

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 508 mg 1-Iodonaphthalen (**1m**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 191 mg (0.60 mmol, 60 %) eines beigen Feststoffs.

R_f: = 0.43 (*n*-Hexan); **Smp.**: 76 °C (Lit.: gelbes Öl)^[303]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 7.19 (s, 2 H), 7.58–7.65 (m, 6 H), 7.94 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 7.99 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 8.00 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H), 8.53 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 111.8 (CH), 124.9 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (C_{quat}), 128.7 (CH), 129.3 (C_{quat}), 133.7 (C_{quat}), 152.6 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 320 ([M]⁺, 100), 289 (9), 165 ([C₁₃H₉]⁺, 30), 127 ([C₁₀H₇]⁺, 57), 77 (12); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1479 (w) cm⁻¹, 1446 (w), 1155 (w), 1022 (m), 925 (w), 910 (w), 794 (m), 756 (s), 689 (s), 671 (m); **EA** für C₂₄H₁₆O (320.38): ber.: C 89.97, H 5.03. gef.: C 89.69, H 5.08; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$: 347 nm (29000 L·mol⁻¹·cm⁻¹); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max} : 424 nm. Stokes shift: $\Delta E = 5300$ cm⁻¹. Quantenausbeute: $\phi_f = 75$ % (Ref.: Coumarin 1 ($\phi_f = 73$ % in EtOH)^[229]); **CV** (CH₂Cl₂): $E_{1/2}^{0/+1} = 1.15$ V.

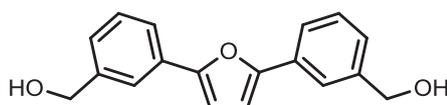
6.5.10 2,5-Di(naphthalen-2-yl)furan (6j)^{[303],[219]}**6j**C₂₄H₁₆O

320.38

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 508 mg 2-Iodonaphthalen (**1n**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 96.0 mg (0.21 mmol, 21 %) eines braunen Feststoffs.

R_f: = 0.28 (*n*-hexane); **Smp.**: 201 °C (Lit.: 219-220 °C)^[303]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 6.84 (s, 2 H), 7.40 (t, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 7.44 (t, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 7.76 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.81 (s, 4 H), 7.86 (d, ³J = 8.0, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 107.1 (CH), 121.1 (CH), 121.4 (CH), 124.9 (CH), 125.5 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (C_{quat}), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 131.7 (C_{quat}), 132.7 (C_{quat}), 152.7 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 320 ([M]⁺, 100), 289 (6), 165 ([C₁₃H₉]⁺, 16), 127 ([C₁₀H₇]⁺, 18), 77 (3); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w) cm⁻¹, 1661 (w), 1624 (w), 1599 (w), 1501 (w), 1375 (w), 1260 (m), 1090 (m), 1024 (m), 1015 (m), 795 (s), 741 (s); **HRMS** für C₂₄H₁₆O⁺: ber.: 320.1196. gef.: 320.1197; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 358 nm (26000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 377 (21000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 393 nm. Stokes shift: ΔE = 3600 cm⁻¹. Quantenausbeute: φ_f = 100 % (Ref.: Coumarin 1 (φ_f = 73 % in EtOH)^[229]); **CV** (CH₂Cl₂): E_{1/2}^{0/+1} = 1.20 V.

6.5.11 2,5-Bis(3-hydroxymethylphenyl)furan (**6k**)^[219]

**6k**C₁₈H₁₆O₃

280.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 636 mg 2-((3-Iodbenzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (**1o**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 120 mg (0.43 mmol, 43 %) eines beigen Feststoffs.

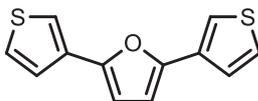
R_f: = 0.29 (*n*-Hexan); **Smp.**: 146 °C; **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 4.57 (d, ³*J* = 6.0 Hz, 4 H), 5.30 (t, ³*J* = 5.4 Hz, 2 H), 7.06 (s, 2 H), 7.27 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.41 (t, ³*J* = 6.0 Hz, 2 H), 7.68 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.77 (s, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 62.8 (CH₂), 108.1 (CH), 121.3 (CH), 121.9 (CH), 125.7 (CH), 128.7 (CH), 129.9 (C_{quat}), 143.4 (C_{quat}), 152.7 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 280 ([M]⁺, 100), 261 (5), 202 (6), 191 (5), 145 ([C₁₀H₉O]⁺, 11), 135 ([C₈H₇O₃]⁺, 7), 107 ([C₇H₇O]⁺, 4), 89 (8), 77 (6); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3277 (m) cm⁻¹, 2924 (w), 1601 (w), 1476 (w), 1452 (m), 1414 (m), 1294 (m), 1184 (m), 1045 (m), 1026 (s), 1003 (s), 941 (m), 897 (m), 901 (s), 775 (s), 694 (s), 613 (m); **EA** für C₁₈H₁₆O₃ (280.32): ber.: C 77.12, H 5.75. gef.: C 76.88, H 5.82; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 329 nm (32000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 345 (22000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 362 nm. Stokes shift: Δ*E* = 3900 cm⁻¹. Quantenausbeute: φ_f = 80 % (Ref.: *p*-Terphenyl (φ_f = 93 % in Cyclohexan)^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): E_{1/2}^{0/+1} = 1.16 V.

6.5.12 2,5-Di(thiophen-2-yl)furan (6I)^{[304],[218]}**6I**C₁₂H₈OS₂

232.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 420 mg 2-Iodthiophen (**1g**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 73.0 mg (0.31 mmol, 31 %) eines beigen Feststoffs.

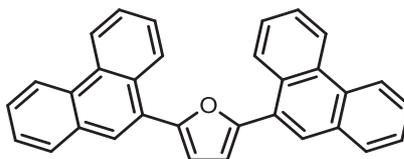
R_f: 0.31 (*n*-Hexan); **Smp.**: 78 °C (Lit.: 81-82 °C)^[304]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 6.85 (s, 2 H), 7.13 (t, ³J = 3.7 Hz, 2 H), 7.42 (d, ³J = 3.6 Hz, 2 H), 7.55 (d, ³J = 5.0 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 107.8 (CH), 123.2 (CH), 125.4 (CH), 128.2 (CH), 132.3 (C_{quat}), 147.9 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 232 ([M]⁺, 100), 203 (29), 171 (31), 121 ([M-C₅H₃OS]⁺, 26), 111 ([M-C₇H₅O]⁺, 34), 83 ([C₄H₃S]⁺, 12), 77 (17), 69 (17), 63 (13), 58 (16), 51 (11); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3105 (w) cm⁻¹, 1796 (w), 1429 (w), 1260 (w), 1003 (s), 843 (m), 826 (m), 789 (s), 691 (s); **EA** für C₁₂H₈OS₂ (232.32): ber.: C 62.04, H 3.47, S 27.60. gef.: C 62.27, H 3.39, S 27.73; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 353 nm (24000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 371 (15000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 389 nm. Stokes shift: ΔE = 3800 cm⁻¹. Quantenausbeute: φ_f = 42 % (Ref.: *p*-Terphenyl (φ_f = 93 % in Cyclohexan)^[228]228).

6.5.13 2,5-Di(thiophen-3-yl)furan (6m)^{[305],[219]}
**6m**C₁₂H₈OS₂

232.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 420 mg 3-Iodthiophen (**1p**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 45.0 mg (0.20 mmol, 20 %) eines farblosen Feststoffs.

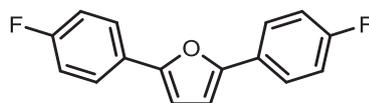
R_f: = 0.22 (*n*-Hexan); Smp.: 131 °C (Lit.: 130-131 °C)^[305]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 6.82 (s, 2 H), 7.50 (dd, ⁵J = 0.6 Hz, ³J = 5.0 Hz, 2 H), 7.64-7.65 (m, 2 H), 7.79 (dd, ⁵J = 1.1 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 107.3 (CH), 119.2 (CH), 124.7 (CH), 127.4 (CH), 131.9 (C_{quat}), 149.3 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 232 ([M]⁺, 100), 203 (20.6), 171 (13.9), 121 ([M-C₇H₈S]⁺, 21), 111 ([M-C₅H₅OS]⁺, 25), 83 ([M-C₅H₃S]⁺, 11); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 2920 (w), 1573 (w), 1483 (w), 1413 (w), 1269 (w), 1085 (w), 1018 (m), 848 (m), 769 (s), 684 (m); **HRMS** für C₁₃H₈OS₂⁺: ber.: 233.0089. gef.: 232.0090; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 321 nm (23000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 336 (15000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 351 nm. Stokes shift: ΔE = 3900 cm⁻¹. Quantenausbeute: φ_f = 29 % (Ref.: *p*-Terphenyl (φ_f = 93 % in Cyclohexan)^[228]).

6.5.14 2,5-Di(phenanthren-9-yl)furan (6n)^[219]**6n**C₃₂H₂₀O

420.50

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 608 mg 9-Iodphenanthren (**1q**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 80/1). Man erhielt 215 mg (0.51 mmol, 51 %) eines gelben Feststoffs.

R_f: = 0.30 (*n*-Hexan/THF = 80/1); Smp.: 157 °C; **¹H-NMR** (DMSO-d₆ measured at 80 °C (DMSO-d₆ Signal locked at 3.5 ppm), 600 MHz): δ = 7.21 (s, 2 H), 7.68 (dt, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.72-7.79 (m, 6 H), 8.09 (d, 2 H), 8.27 (s, 2 H), 8.57 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H), 8.83 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 8.92 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆ measured at 80 °C (DMSO-d₆ Signal locked at 39.5 ppm), 150 MHz): δ = 112.4 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 126.3 (C_{quat}), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 129.3 (C_{quat}), 129.5 (CH), 130.3 (C_{quat}), 131.0 (C_{quat}), 131.4 (C_{quat}), 153.2 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 420 ([M]⁺, 100), 389 (12), 376 (11), 215 ([C₁₇H₁₁]⁺, 22), 205 ([C₁₅H₉O]⁺, 14), 188 (22), 177 ([C₁₄H₉]⁺, 21); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w) cm⁻¹, 1940 (w), 1609 (w), 1493 (w), 1447 (m), 1425 (m), 1250 (m), 1140 (m), 897 (s), 764 (s), 743 (s), 717 (s); **EA** für C₃₂H₂₀O (420.50): ber.: C 91.40, H 4.79. gef.: C 91.18, H 5.08; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε): 343 nm (23000 L·mol⁻¹·cm⁻¹); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max}: 439 nm. Stokes shift: ΔE = 6400 cm⁻¹. Quantenausbeute: φ_f = 69 % (Ref.: Coumarin 1 (φ_f = 73 % in EtOH)^[229]); **CV** (CH₂Cl₂): E_{1/2}^{0/+1} = 1.24 V.

6.5.15 2,5-Bis(4-fluorphenyl)furan (6o)^[301]**6o**C₁₆H₁₀F₂O

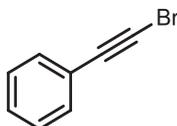
256.25

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 608 mg *p*-Fluoriodbenzol (**1q**) (2.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 63.0 mg (0.25 mmol, 25 %) als farblose Kristalle.

R_f = 0.33 (*n*-Hexan); **Smp.**: 146 °C (Lit.: 140-141 °C)^[301]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 7.05 (s, 2 H), 7.29 (t, ³J = 6.0 Hz, 2 H), 7.86 (dt, ³J = 5.4 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 4 H); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 108.0 (CH), 115.9 (d, ²J = 21.9 Hz, CH), 125.5 (d, ³J = 8.1 Hz, CH), 126.7 (d, ⁴J = 3.0 Hz, C_{quat}), 151.7 (C_{quat}), 161.5 (d, ¹J = 243.5 Hz, C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 256 ([M]⁺, 100), 227 (13), 207 (5), 133 ([C₉H₆F]⁺, 22), 123 ([C₇H₄FO]⁺, 18), 95 ([C₆H₄F]⁺, 16); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924 (w) cm⁻¹, 1599 (m), 1487 (s), 1300 (m), 1229 (s), 1157 (m), 1103 (m), 1026 (m), 928 (m), 829 (s), 810 (m), 787 (m), 774 (s), 664 (m), 635 (m), 623 (s); **EA** für C₁₆H₁₀F₂O (256.25): ber.: C 74.99, H 3.93. gef.: C 74.82, H 4.16; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$: 323 nm (21000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 338 (12000); **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): λ_{max} : 353 nm. Stokes shift: $\Delta E = 3800$ cm⁻¹. Quantenausbeute: $\phi_f = 76$ % (Ref.: *p*-Terphenyl ($\phi_f = 93$ % in Cyclohexan)^[228]); **CV** (CH₂Cl₂): $E_{1/2}^{0/+1} = 1.24$ V.

6.6 Synthesevorschriften zur Darstellung von TIPSAA (15)

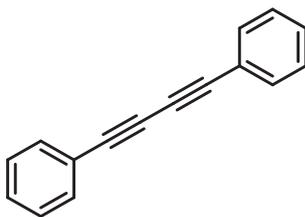
6.6.1 (Bromethynyl)benzol (12)

**12**C₈H₅Br

181.03

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 979 mg *N*-Bromsuccinimid (5.50 mmol, 1.1 Äquiv.), 521 mg Phenylacetylen (7) (5.00 mmol) und 25 mL Aceton vorgelegt. Anschließend wurde 85 mg Silbernitrat (0.5 mmol, 0.1 Äquiv.) zugegeben und 3 h lang bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 939 mg (6.75 mmol, 34 %) eines gelben Feststoffs.

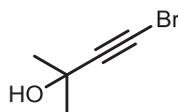
MS (GC-MS) *m/z* (%): 181 ([M]⁺, 63), 101 ([M-Br]⁺, 82), 75 (100), 62 (22), 51 (55).

6.6.2 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin (8)**8**C₁₆H₁₀

202.25

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 2.00 g Phenylacetylen (**7**) (19.6 mmol), 38.8 mg Kupfer(I)-chlorid (0.39 mmol, 2 mol%), 2.98 g DBU (19.6 mmol, 1.00 Äquiv.) und 39.1 mg TMEDA (0.34 mmol, 1.7 mol%) vorgelegt und in 40 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurde die Lösung unter Luftsauerstoff 24 h lang bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 1.24 g (6.11 mmol, 62 %) eines farblosen Feststoffs.

Smp.: 79 °C (Lit.: 78-80 °C)^[301]; **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 7.30-7.38 (m, 6 H), 7.51-7.54 (m, 4 H); **¹³C-NMR** (DMSO, 75 MHz): δ = 73.9 (C_{quat}), 81.6 (C_{quat}), 121.8 (C_{quat}), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 132.5 (CH); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 202 ([M]⁺, 100), 150 (8), 101 (9), 88 (7).

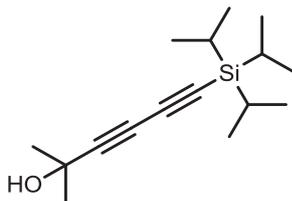
6.6.3 4-Brom-2-methylbut-3-in-2-ol (13)^[274]**13**C₅H₇BrO

163.01

In einem 500 mL Rundkolben wurde 30.1 g KOH (537 mmol 2.60 Äquiv.) vorgelegt und in 200 mL H₂O gelöst. Anschließend wurde langsam 10 mL Brom (152 mmol, 0,75 Äquiv.) zugegeben und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Nach 15 min wurde 20 mL 2-Methylbut-3-in-2-ol (206 mmol) langsam der Reaktion zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min lang bei 0 °C gerührt und langsam auf RT erwärmt (DC-Kontrolle *n*-Hexan/EE = 10/1). Nach etwa 1 min wurde die Lösung kräftig gelb und es setzte sich eine organische farblose Phase am Boden des Rundkolbens ab. Die Reaktionsmischung wurde viermal mit 50 mL Diethylether extrahiert und das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit etwas *n*-Hexan aufgenommen und durch ein Kieselgelpad eluiert (Eluent: *n*-Hexan/EE= 10/1). Man erhielt 33.5 g (205 mmol, 99 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 1.52 (s, 6 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = 31.2 (CH₃), 42.8 (C_{quat}), 66.3 (C_{quat}), 84.5 (C_{quat}); MS (GC-MS) *m/z* (%): 147 ([M-CH₃]⁺, 100), 131 ([M-2(CH₃)]⁺, 9), 83 ([M-Br]⁺, 26), 65 (26), 50 (55).

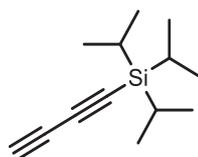
6.6.4 2-Methyl-6-(triisopropylsilyl)hexa-3,5-diin (**14**)^[275]

**14**C₁₆H₂₈OSi

264.48

In einem 200 mL *Schlenk*-Kolben wurde 63 mg Kupfer-(I)-chlorid (0.33 mmol) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Anschließend wurde 27 mL Butylamin in 63 mL H₂O zugegeben, wobei sich die Lösung sofort blau färbte. Deshalb wurde eine Spatelspitze Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben und die Lösung entfärbte sich. Nach der Zugabe von 5.00 g TIPSA (27.4 mmol) wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt. 7.20 g 4-Brom-2-methylbut-3-in-2-ol (**13**) (44.2 mmol, 1.61 Äquiv.) wurde in 5 mL Diethylether gelöst, der Reaktionslösung zugegeben und bei 0°C 15 min lang heftig gerührt. Alle 2 min wurde eine weitere Spatelspitze Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben oder wenn sich die Lösung verfärbte. Es dauerte 40 min lang bis kein weiterer Farbumschlag zu erkennen war. Die Reaktionsmischung wurde viermal mit 50 mL Diethylether und 100 mL Wasser extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Dabei wurde zunnächst die Säule mit ca. einem Liter *n*-Hexan gespült um möglichst alle Reste von TIPSA zu entfernen. Danach wurde die Polarität erhöht (Eluent: *n*-Hexan/Etylacetat = 10/1) und das Produkt konnte abgetrennt werden. Man erhielt 9.35 g (35 mmol, 95 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 1.08 (s, 21 H), 1.54 (s, 6 H), 1.99 (s, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = 11.2 (CH), 18.5 (CH₃), 31.0 (CH), 66.6 (C_{quat}), 67.7 (C_{quat}), 80.6 (C_{quat}), 84.9 (C_{quat}), 88.8 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 221 ([M-ⁱPr]⁺, 32), 193 (11), 179 (9), 165 (9), 151 (17), 139 (11), 125 (17), 109 (25), 93 (18), 85 (18), 75 (100), 61 (33), 53 (12); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3339 (w) cm⁻¹, 2943 (s), 2891 (m), 2866 (s), 2230 (w), 2099 (m), 1709 (w), 1462 (m), 1364 (m), 1240 (w), 1165 (m), 1092 (s), 1017 (m), 995 (m), 951 (m), 882 (s), 856 (s), 689 (s), 675 (s), 660 (s).

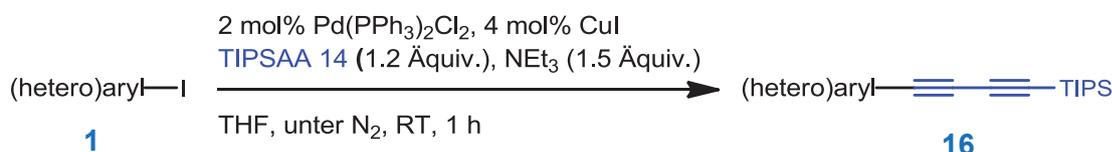
6.6.5 Triisopropylsilyl-1,3-butadiin (15)^[275]**15**C₁₃H₂₂Si

206.40

Ein 80 mL *Schlenk*-Rohr wurde jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert, 1.60 g 2-Methyl-6-(triisopropylsilyl)hexa-3,5-dien-2-ol (6.04 mmol) vorgelegt und in 15 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 479.8 mg Kaliumcarbonat (6.04 mmol, 1.0 Äquiv.) sowie 479.8 mg 18-Crown-6 (1.82 mmol, 0.3 Äquiv.) zugegeben und die Lösung 28 min lang bei 100°C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde per GC kontrolliert. Die Reaktionsmischung wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 1.07 g (5.17 mmol, 86 %) eines leicht rötlichen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 1.09 (s, 21 H), 2.07 (s, 6 H); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 163 ([M-ⁱPr]⁺, 80), 135 (11), 121 ([M-2ⁱPr]⁺, 28), 107 (100), 93 (95), 77 (25), 53 (14).

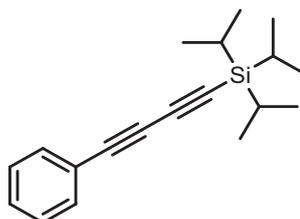
6.7 Allgemeine Synthesevorschrift V4 zur Darstellung von (Hetero)Aryliodiden **16**



In einem 8 mL *Schlenk*-Rohr wurden 7.03 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.01 mmol, 2 mol%) und 3.81 mg Kupfer-(I)-Iodid (0.02 mmol, 4 mol%) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 0.5 mmol des jeweiligen (Hetero)Aryliodids **1** (siehe Tabelle 22) und 124 mg 1-Triisopropylsilyl-1,3-butadiin (**15**) (0.6 mmol, 1.2 Äquiv.) mittels einer Spritze zugegeben, welche anschließend mit 1.00 mL THF gesp\u00fclt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast und die Reaktion mit der Zugabe von 0.10 mL Triethylamin (0.75 mmol) gestartet. Der Ansatz wurde unter Stickstoffatmosph\u00e4re bei Raumtemperatur 1 h lang ger\u00fchrt. Das Produktgemisch wurde anschlie\u00dfend an Celite[®] adsorbiert und s\u00e4ulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Kupplung von TIPSAA mit (Hetero)Aryliodiden **1**.

Eintrag	(Hetero)Aryliodid	Produkt (Ausbeute)
1	1a , Iodbenzol 102 mg (0.50 mmol)	16a , 137 mg (0.49 mmol, 97 %)
2	1b , 2-Iodtoluol 109 mg (0.50 mmol)	16b , 147 mg (0.50 mmol, 99 %)
3	1y , 1-Iod-4-(trifluormethyl)benzol 136 mg (0.50 mmol)	16c , 139 mg (0.40 mmol, 79 %)
4	1s , 4-Iod-1,1'-biphenyl 280 mg, (1.00 mmol)	16d , 331 mg (0.92 mmol, 92 %)
5	1w , 3-Iodchinolin 128 mg, (0.50 mmol)	16e , 162 mg (0.49 mmol, 97 %)

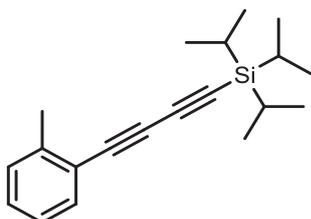
6.7.1 Triisopropyl(phenylbuta-1,3-diin-1-yl)silan (16a)^{[306],[251]}**16a**C₁₉H₂₆Si

282.50

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V4** aus 102 mg Iodbenzol (**1a**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 137 mg (0.49 mmol, 97 %) eines braunen Öls.

R_f = 0.60 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (s, 21 H), 7.30-7.33 (m, 2 H), 7.34-7.38 (m, 1 H), 7.50-7.53 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 11.5 (CH₃), 18.7 (CH), 74.8 (C_{quat}), 75.7 (C_{quat}), 88.0 (C_{quat}), 89.7 (C_{quat}), 121.7 (C_{quat}), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 132.8 (CH); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 282 ([M]⁺, 7), 239([C₁₆H₁₉Si]⁺, 100), 211 (39), 197 ([C₁₃H₂₁Si]⁺, 33), 183 ([C₁₁H₂₁Si]⁺, 45), 169 ([C₁₀H₂₂Si]³⁺, 88), 159 (18), 153 (27), 129 (25), 91 (28), 77 ([C₆H₅]⁺, 10), 59 (11); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2945 (w) cm⁻¹, 2891 (w), 2866 (w), 2814 (w), 2361 (w), 2104 (w), 1614 (w), 1464 (w), 1402 (w), 1385 (w), 1368 (w), 1319 (s), 1233 (w), 1169 (m), 1130 (s), 1105 (m), 1066 (s), 1016 (m), 997 (w), 920 (w), 881 (m), 839 (s), 798 (w), 783 (w), 719 (w), 677 (m), 660 (m), 613 (m); **EA** für C₁₉H₂₆Si (282.50): ber.: C 80.78, H 9.28. gef.: C 80.83, H 9.29.

6.7.2 Triisopropyl(*o*-tolylbuta-1,3-diin-1-yl)silan (**16b**)^[251]

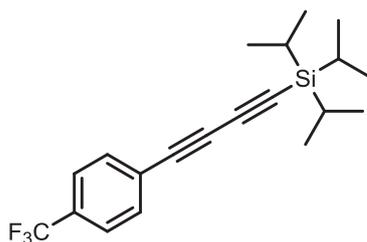
**16b**C₂₀H₂₈Si

296.52

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift **V4** aus 109 mg 2-Iodtoluol (**1b**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 147 mg (0.50 mmol, 99 %) eines braunen Öls.

R_f = 0.59 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ 1.13 (s, 21 H), 2.47 (s, 3 H), 7.10-7.15 (m, 1 H), 7.18-7.21 (m, 1 H), 7.23-7.26 (m, 1 H), 7.46-7.50 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (CH₃), 18.6 (CH), 20.7 (CH₃), 74.6 (C_{quat}), 78.2 (C_{quat}), 88.2 (C_{quat}), 89.6 (C_{quat}), 121.3 (C_{quat}), 125.6 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 133.2 (CH), 142.0 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 296 ([M]⁺, 23), 253 ([C₁₇H₂₁Si]⁺, 100), 225 (40), 211 ([C₁₄H₁₅Si]²⁺, 34), 197 (35), 183 ([C₁₁H₂₃Si]⁺, 71), 99 (33); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2943 (s), 2864 (s), 2201 (m), 2099 (m), 1460 (m), 1016 (s), 995 (s), 881 (s), 806 (m), 754 (s), 704 (s), 677 (s), 658 (s), 608 (s); **EA** für C₂₀H₂₈Si (296.52): ber.: C 81.01, H 9.52. gef.: C 80.30, H 9.63.

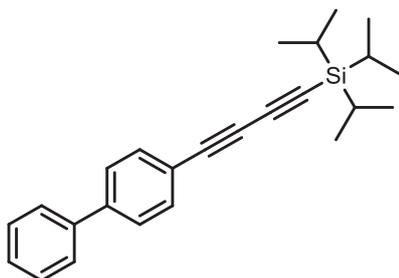
6.7.3 Triisopropyl((4-(trifluormethyl)phenyl)buta-1,3-diin-1-yl)silan (16c)^{[307],[251]}

**16c**C₂₀H₂₅F₃Si

350.49

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V4** aus 136 mg 1-Iod-4-(trifluormethyl)benzol (**1y**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 139 mg (0.40 mmol, 79 %) eines braunen Öls.

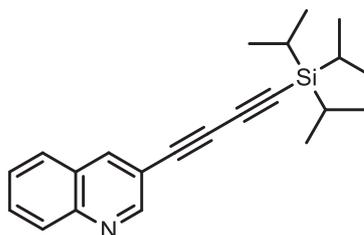
R_f = 0.71 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.12-1.13 (m, 21 H), 7.56-7.63 (m, 4 H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (CH₃), 18.7 (CH), 74.0 (C_{quat}), 77.0 (C_{quat}), 89.0 (C_{quat}), 89.9 (C_{quat}), 123.0 (C_{quat}), 124.8 (C_{quat}), 125.3 (C_{quat}, q, ¹J = 3.6 Hz), 132.9 (CH); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 350 ([M]⁺, 5), 307 ([C₁₇H₁₈F₃Si]⁺, 100), 280 ([C₁₉H₂₅Si]⁺, 48), 265 ([C₁₄H₁₁F₃Si]⁺, 34), 251 (61), 237 (95); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 (w) cm⁻¹, 3061 (w), 2943 (m), 2889 (m), 2864 (m), 2756 (w), 2712 (w), 2359 (w), 2322 (w), 2205 (w), 2102 (m), 1595 (w), 1489 (w), 1462 (m), 1443 (m), 1383 (w), 1368 (w), 1290 (w), 1279 (w), 1232 (w), 1160 (w), 1070 (m), 1018 (m), 1009 (m), 995 (m), 968 (w), 945 (w), 918 (w), 881 (s), 837 (w), 798 (w), 752 (s), 729 (s), 677 (s), 660 (s), 604 (m); **EA** für C₂₀H₂₅F₃Si (350.49): ber.: C 68.54, H 7.19. gef.: C 68.25, H 7.32.

6.7.4 ([1,1'-Biphenyl]-4-ylbuta-1,3-diin-1-yl)triisopropylsilan (**16d**)^[251]**16d**C₂₅H₃₀Si

358.59

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift **V4** aus 280 mg 4-Iod-1,1'-biphenyl (**1s**) (1.00 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 331 mg (0.92 mmol, 92 %) eines braunen Öls.

R_f = 0.53 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (s, 19 H), 1.07 (s, 3 H), 7.29, (t, ³J = 7.4 Hz), 7.37 (t, ³J = 7.7 Hz), 7.45-7.53 (m, 6 H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 11.3 (CH₃), 18.6 (CH), 75.3 (C_{quat}), 75.5 (C_{quat}), 88.2 (C_{quat}), 89.6 (C_{quat}), 120.4 (C_{quat}), 127.0 (CH), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 133.2 (CH), 140.1 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 358 ([M]⁺, 22), 315 ([M-ⁱPr]⁺, 80), 287 (40), 273 (39), 259 (49), 245 (100), 229 (22), 205 (27), 130 (71), 123 (38); **IR** (Kbr): $\tilde{\nu}$ = 2943 (m) cm⁻¹, 2864 (m), 2199 (w), 2156 (w), 2099 (w), 1599 (w), 1485 (m), 1462 (m), 1008 (m), 995 (m), 881 (s), 837 (s), 764 (s), 723 (m), 696 (s), 673 (s), 658 (s); **EA** für C₂₅H₃₀Si (358.59): ber.: C 83.74, H 8.43. gef.: C 83.92, H 8.51.

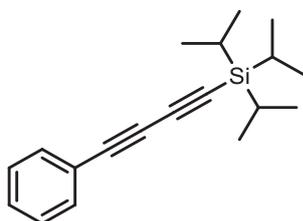
6.7.5 3-((Triisopropylsilyl)buta-1,3-dien-1-yl)chinolin (**16e**)^[251]**16e**C₂₂H₂₇NSi

333.54

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V4** aus 128 mg 3-Iodchinolin (**1w**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat = 10/1). Man erhielt 162 mg (0.49 mmol, 97 %) eines braunen Öls.

R_f = 0.44(*n*-Hexan/Ethylacetat = 10/1); **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, 21 H), 7.55-7.58 (m, 1 H), 7.71-7.74 (m, 1 H), 7.76 (d, ⁴J = 8.4 Hz, 1 H), 8.08 (d, ⁴J = 8.4 Hz, 1 H), 8.29 (d, ³J = 2.0 Hz, 1 H), 8.94 (d, ³J = 2.0 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (CH₃), 18.7 (CH), 72.9 (C_{quat}), 77.9 (C_{quat}), 89.2 (C_{quat}), 89.9 (C_{quat}), 116.0 (C_{quat}), 127.1 (C_{quat}), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 129.6 (CH), 130.8 (CH), 140.2 (CH), 147.1 (C_{quat}), 152.4 (CH); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 333 ([M]⁺, 16), 291([C₁₉H₂₁NSi]⁺, 100), 262 (41), 248 (27), 234 (34), 220 (71), 117 (58), 110 (23); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2943 (m) 2889 (m) cm⁻¹, 2864 (m), 2205 (w), 2102 (m), 1489 (w), 1460 (m), 1443 (m), 1383 (w), 1368 (w), 1290 (w), 1279 (w), 1238 (w), 1179 (w), 1160 (w), 1070 (m), 1018 (m), 1009 (m), 995 (m), 968 (w), 945 (w), 916 (w), 881 (s), 839 (w), 798 (w), 752 (s), 729 (s), 677 (s), 658 (s), 604 (s); **EA** für C₂₂H₂₇NSi (333.54): ber.: C 79.22, H 8.16, N 4.20. gef.: C 79.06, H 8.21, N 4.18.

6.7.6 *In situ* Generierung von TIPSAA und Umsetzung zu Triisopropyl(phenylbuta-1,3-diin-1-yl)silan (**16a**)^{[306],[251]}

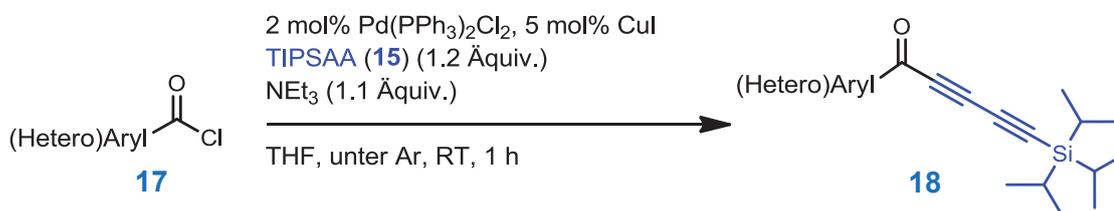
**16a**C₁₉H₂₆Si

282.50

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurden 158 mg 2-methyl-6-(triisopropylsilyl)hexa-3,5-diin-2-ol (**14**) (0.60 mmol) und 82.6 mg Kaliumcarbonat (0.60 mmol, 1 Äquiv.) vorgelegt und jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert. Anschließend wurde im Stickstoffgegenstrom 0.50 mL Toluol mittels einer Spritze zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast. Nach der Zugabe von 47.3 mg 18-Crown-6 (0.20 mmol) im Stickstoffgegenstrom wurde die Reaktionsmischung 40 min lang bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 7.03 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.01 mmol, 2 mol%) und 3.81 mg Kupfer(I)-Iodid (0.02 mmol, 4 mol%) sowie 98 mg Iodbenzol **1a** (0.48 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast und die Reaktion mit der Zugabe von 0.10 mL Triethylamin (0.75 mmol) gestartet. Der Ansatz wurde unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Das Produktgemisch wurde anschließend an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 112 mg (0.40 mmol, 79 %) eines gelben Öls.

R_f: = 0.59 (*n*-Hexan); **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, 21 H), 7.30-7.33 (m, 2 H), 7.34-7.38 (m, 1 H), 7.-7.53 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 11.5 (CH₃), 18.7 (CH), 74.8 (C_{quat}), 75.7 (C_{quat}), 88.0 (C_{quat}), 89.7 (C_{quat}), 121.7 (C_{quat}), 128.5 (CH), 129.4 (CH), 132.8 (CH); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 282 ([M]⁺, 9), 239([C₁₆H₁₉Si]⁺, 100), 211 (42), 197 ([C₁₃H₂₁Si]⁺, 36), 183 ([C₁₁H₂₁Si]⁺, 44), 169 ([C₁₀H₂₂Si]³⁺, 81), 159 (16), 153 (23), 129 (20), 91 (24), 77 ([C₆H₅]⁺, 8), 59 (8); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3065 (s) cm⁻¹, 2943 (m), 2889 (m), 2864 (m), 2689 (w), 2203 (w), 2101 (w), 1838 (w), 1618 (w), 1593 (w), 1564 (m), 1487 (m), 1460 (m), 1412 (w), 1383 (w), 1358 (w), 1287 (w), 1223 (w), 1192 (w), 1124 (w), 1072 (w), 1037 (m), 1018 (m), 996 (m), 949 (m), 907 (m), 881 (m), 867 (m), 802 (w), 783 (m), 750 (s), 673 (s), 642 (m), 612 (s); **EA** für C₁₉H₂₆Si (282.50): ber.: C 80.78, H 9.28. gef.: C 80.80, H 9.40.

6.8 Allgemeine Synthesevorschrift V5 zur Darstellung von Pentadiinonen **18**

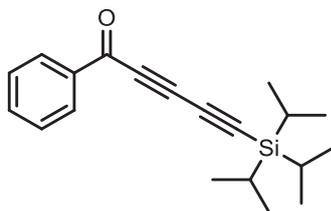


Ein 8 mL *Schlenk*-Rohr wurde jeweils dreimal mit Argon sekuriert und anschließend 7.03 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.01 mmol, 2 mol%) und 4.76 mg Kupfer-(I)-Iodid (0.03 mmol, 5 mol%) zugegeben. Dann wurden im Stickstoffgegenstrom 0.5 mmol des jeweiligen (Hetero)Arylsäurechlorids **1** (siehe Tabelle 23) und 124 mg 1-Triisopropylsilyl-1,3-butadiin (**15**) (0.6 mmol, 1.2 Äquiv.) mittels einer Spritze zugegeben, welche anschließend mit 1.00 mL THF gespült wurde. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Argon entgast und die Reaktion mit der Zugabe von 0.10 mL Triethylamin (0.75 mmol) gestartet. Der Ansatz wurde unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Das Produktgemisch wurde anschließend an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 23: Zusammenfassung der Synthese von Pentadiinonen **18**.

Eintrag	(Hetero)Arylsäurechlorid	Produkt (Ausbeute)
1	17a , Benzoesäurechlorid 70.3 mg (0.50 mmol)	18a , 153 mg (0.49 mmol, 99 %)
2	17b , <i>p</i> -Toluolsäurechlorid 77.3 mg (0.50 mmol)	18b , 154 mg (0.48 mmol, 95 %)
3	17c , <i>p</i> -Chlorbenzoesäureschlorid 87.5 mg (0.50 mmol)	18c , 128 mg (0.37 mmol, 74 %)
4	17d , <i>p</i> -Methoxybenzoesäurechlorid 85.3 mg, (0.50 mmol)	18d , 140 mg (0.41 mmol, 82 %)
5	17e , 2-Thiophensäurechlorid 73.3 mg, (0.50 mmol)	18e , 118 mg (0.37 mmol, 74 %)

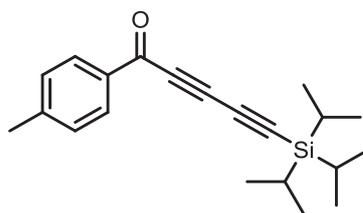
6.8.1 1-Phenyl-5-(triisopropylsilyl)penta-2,4-diin-1-on (**18a**)^{[308],[276]}

**18a**C₂₀H₂₆OSi

310.51

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5** aus 70.3 mg Benzoesäurechlorid (**17a**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 153 mg (0.49 mmol, 99 %) eines braunen Öls.

R_f: 0.16 (*n*-Hexan/THF = 40/1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.12 (m, 21 H), 7.50 (t, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 7.63 (t, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 8.13 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 11.9 (CH), 18.5 (CH₃), 71.7 (C_{quat}), 77.7 (C_{quat}), 87.7 (C_{quat}), 95.4 (C_{quat}), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 134.5 (CH), 136.4 (C_{quat}), 176.9 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 267 ([C₁₇H₁₉OSi]⁺, 100), 239 (34), 225 ([C₁₄H₁₃OSi]⁺, 15), 211 ([C₁₃H₁₁OSi]⁺, 42), 197 (36), 183 (15), 179 (13), 169 (17), 165 (25), 139 (13), 129 (10), 105 ([C₇H₅O]⁺, 25), 92 (10), 77 (29); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3269 (w) cm⁻¹, 3065 (w), 2943 (m), 2891 (w), 2866 (m), 2727 (w), 2621 (w), 2286 (w), 2199 (w), 2095 (m), 1773 (w), 1726 (w), 1692 (w), 1643 (s), 1597 (m), 1582 (w), 1462 (m), 1450 (m), 1422 (w), 1385 (w), 1368 (w), 1314 (m), 1269 (s), 1244 (m), 1205 (w), 1177 (w), 1144 (w), 1092 (w), 1071 (w), 1038 (w), 1018 (w), 997 (m), 976 (w), 918 (s), 881 (s), 843 (w), 791 (w), 775 (w), 696 (s), 679 (s), 661 (s), 626 (m), 615 (m); **HRMS** ber. für C₂₀H₂₇OSi⁺: 311.1826. gef.: 311.1828.

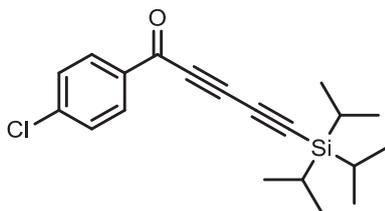
6.8.2 1-(*p*-Tolyl)-5-(triisopropylsilyl)penta-2,4-diin-1-on (18b)^[276]**18b**C₂₁H₂₈OSi

324.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5** aus 77.3 mg *p*-Toluolsäurechlorid (**17b**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 40/1). Man erhielt 154 mg (0.48 mmol, 95 %) eines braunen Öls.

R_f: 0.31 (*n*-Hexan/THF = 40/1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.12 (m, 21 H), 2.44 (s, 3 H), 7.29 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H), 8.02 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 11.2 (CH), 18.5 (CH₃), 21.9 (CH₃), 71.9 (C_{quat}), 87.8 (C_{quat}), 94.9 (C_{quat}), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 134.2 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}), 176.6 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 281 ([C₁₈H₂₁OSi]⁺, 100), 253 (33), 239 ([C₁₅H₁₅OSi]⁺, 15), 225 (37), 211 (32), 197 (12), 183 (16), 179 (19), 119 ([C₈H₇O]⁺, 21), 91 (24), 75 (17); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3034 (w) cm⁻¹, 2943 (m), 2891 (w), 2866 (m), 2727 (w), 2409 (w), 2282 (w), 2199 (m), 2095 (m), 1639 (s), 1604 (m), 1573 (w), 1508 (w), 1460 (m), 1408 (w), 1385 (w), 1368 (w), 1310 (w), 1271 (s), 1213 (w), 1179 (m), 1140 (m), 1115 (w), 1072 (w), 1036 (w), 1015 (w), 997 (m), 972 (w), 918 (s), 881 (s), 831 (m), 814 (w), 795 (m), 737 (s), 671 (s), 635 (s), 604 (m); **EA** ber. für C₂₁H₂₈OSi (324.53): C 77.72, H 8.70. gef.: C 77.51, H 8.64.

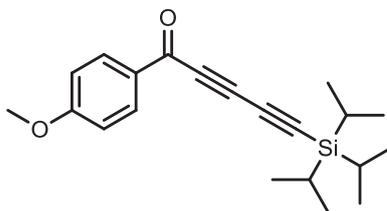
6.8.3 1-(4-Chlorophenyl)-5-(triisopropylsilyl)penta-2,4-diin-1-on (**18c**)^[276]

**18c**C₂₀H₂₅OSi

344.95

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5** aus 70.3 mg *p*-Chlorbenzoesäureschlorid (**17c**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat = 100/1). Man erhielt 128 mg (0.37 mmol, 82 %) eines braunen Öls.

R_f: 0.6 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 100/1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.13 (m, 21 H), 7.47 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H), 8.07 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 11.2 (CH), 18.5 (CH₃), 71.3 (C_{quat}), 78.1 (C_{quat}), 87.5 (C_{quat}), 96.0 (C_{quat}), 129.1 (CH), 13.9 (CH), 134.9 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 175.6 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 344 ([M]⁺, 1), 309 ([C₂₀H₂₅OSi]⁺, 13), 303 (39), 302 (28), 301 ([C₁₇H₁₈ClOSi]⁺, 100), 275 (15), 273 (36), 259 (14), 247 (21), 246 (11), 245 (53), 233 ([C₁₄H₂₁OSi]⁺, 18); 231 (45), 217 (16), 203 (16), 199 (16), 163 ([C₉H₄ClO]⁺, 15), 139 ([C₇H₄ClO]⁺, 28), 122 (13), 111 ([C₆H₄Cl]⁺, 18), 108 (13), 103 (10), 77 (10), 75 (42); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 2943 (m) cm⁻¹, 2891 (w), 2866 (m), 2199 (w), 2095 (m), 1643 (s), 1585 (m), 1570 (w), 1485 (w), 1460 (m), 1400 (w), 1368 (w), 1309 (w), 1265 (s), 1234 (w), 1173 (w), 1142 (w), 1092 (s), 1072 (w), 1013 (m), 997 (m), 968 (w), 916 (s), 881 (s), 842 (m), 743 (s), 673 (s), 664 (s), 646 (m), 626 (m); **EA** ber. für C₂₀H₂₅ClOSi (344.95): C 69.64, H 7.31. gef.: C 70.11, H 7.72; **HRMS** ber. für C₂₀H₂₆ClOSi⁺: 345.1436. gef.: 345.1436.

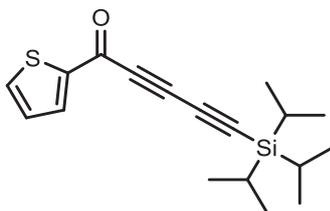
6.8.4 1-(4-Methoxyphenyl)-5-(triisopropylsilyl)penta-2,4-diin-1-on (18d)^[276]**18d**C₂₁H₂₈O₂Si

340.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5** aus 85.3 mg *p*-Methoxybenzoesäurechlorid (**17d**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 10/1). Man erhielt 140 mg (0.41 mmol, 82 %) eines braunen Öls.

R_f: 0.57 (*n*-Hexan/THF = 10/1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.12 (m, 21 H), 3.89 (s, 3 H), 6.69 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 11.2 (CH), 18.5 (CH₃), 55.6 (CH₃), 71.8 (C_{quat}), 76.9 (C_{quat}), 87.8 (C_{quat}), 94.6 (C_{quat}), 114.0 (CH), 129.9 (C_{quat}), 132.1 (CH), 164.8 (C_{quat}), 175.5 (C_{quat}); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 340 ([M]⁺, 5), 297 ([C₁₈H₂₁O₂Si]⁺, 100), 269 (34), 255 (18), 241 (39), 227 (34), 213 (11), 199 (17), 195 (24), 135 (30), 120 (14), 107 (12), 77 (14), 75 (15); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3007 (w) cm⁻¹, 2943 (m), 2891 (w), 2866 (m), 2398 (w), 2197 (w), 2093 (m), 1636 (m), 1593 (s), 1574 (m), 1508 (m), 1460 (m), 1443 (w), 1422 (w), 1385 (w), 1368 (w), 1317 (m), 1302 (w), 1279 (m), 1256 (s), 1171 (s), 1140 (s), 1115 (w), 1072 (w), 1028 (m), 997 (m), 970 (w), 918 (s), 881 (s), 843 (s), 810 (w), 799 (m), 783 (w), 754 (m), 673 (s), 629 (s), 604 (m); **EA** ber. für C₂₁H₂₈O₂Si (340.53): C 74.07, H 8.29. gef.: C 74.14, H 8.59.

6.8.5 1-(Thiophen-2-yl)-5-(triisopropylsilyl)penta-2,4-diin-1-on (**18e**)^[276]

**18e**C₁₈H₂₄OSSi

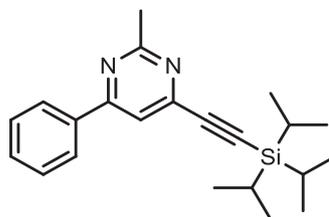
316.53

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5** aus 73.3 mg 2-Thiophensäurechlorid (**17e**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 40/1). Man erhielt 118 mg (0.37 mmol, 74 %) eines braunen Öls.

R_f: 0.29 (*n*-Hexan/THF = 40/1). **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.12 (m, 2 H), 7.17 (t, ³J = 4.4 Hz, 1 H), 7.73 (d, ³J = 4.9 Hz, 1 H), 7.96 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 11.2 (CH), 18.5 (CH₃), 71.1 (C_{quat}), 76.1 (C_{quat}), 87.6 (C_{quat}), 95.3 (C_{quat}), 128.4 (CH), 135.8 (CH), 136.0 (CH), 144.5 (C_{quat}), 168.6 (C_{quat}). **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 316 ([M]⁺, 5), 275 (12), 274 (30), 273 ([C₁₅H₁₇OSSi]⁺, 100), 245 (36), 231 ([C₁₂H₁₀OSSi]⁺, 14), 218 (10), 217 (54), 203 (47), 189 (20), 175 (26), 171 (19), 135 ([C₇H₃OS]⁺, 11), 127 (11), 111 ([C₅H₃OS]⁺, 28), 108 (11), 94 (14), 75 (20). **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3103 (w) cm⁻¹, 2943 (m), 2889 (w), 2864 (m), 2276 (w), 2199 (w), 2093 (m), 1622 (s), 1514 (m), 1460 (m), 1408 (s), 1385 (w), 1354 (m), 1292 (m), 1279 (m), 1260 (m), 1231 (m), 1213 (w), 1184 (w), 1159 (w), 1138 (w), 1103 (w), 1072 (w), 1047 (m), 1040 (w), 1018 (w), 997 (m), 970 (w), 918 (w), 906 (w), 878 (s), 839 (s), 783 (w), 721 (s), 691 (m), 677 (s), 660 (s), 625 (m); **HRMS** ber. für C₁₈H₂₅OSSi⁺: 317.1390. Gef.: 317.1392.

6.9 Synthesevorschriften zur Darstellung diverser Heterocyclen

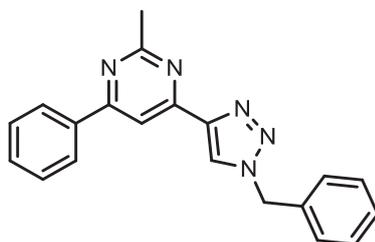
6.9.1 2-Methyl-4-phenyl-6-((triisopropylsilyl)ethynyl)pyrimidin (**21**)

**21** $C_{22}H_{30}N_2Si$

350.57

In einem *Schlenk*-Rohr wurden 346 mg K_2CO_3 (2.50 mmol, 2.5 Äquiv.) und 310 mg 1-Phenyl-5-(triisopropylsilyl)penta-2,4-dien-1-on **18a** (1.00 mmol) vorgelegt und mit Stickstoff sekuriert. Anschließend wurde 1.00 mL THF sowie 1.00 mL MeOH zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang bei 50 °C gerührt, an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/EE = 10/1). Man erhielt 100 mg (0.29 mmol, 29 %) eines braunen Öls.

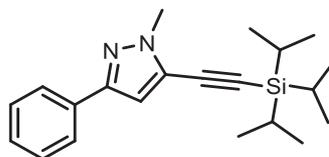
MS (GC-MS) *m/z* (%): 350 ($[M]^+$, 6), 307 ($[M-Pr]^+$, 100), 279 (36), 251 (20), 237 (19), 126 (19), 77 (6).

6.9.2 4-(1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2-methyl-6-phenylpyrimidin (22)**22**C₂₀H₁₇N₅

327.38

Ein 8 mL *Schlenk*-Rohr wurde jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert, 80.0 mg 2-Methyl-4-phenyl-6-((triisopropylsilyl)ethynyl)pyrimidin (**21**) (0.23 mmol) zugegeben und in 0.23 mL MeOH und 0.23 mL THF gelöst. Anschließend wurde langsam 0.35 mL (1.5 Äquiv.) TBAF zugeführt und nach 15 min 2 mg CuCl sowie 25.6 mg TEA (1.1 Äquiv.) und 37 mg Benzylazid (1.2 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung rührte 17 h lang und wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/EE = 3/1). Man erhielt 35 mg (0.11 mmol, 46 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 2.76 (s, 3 H), 5.61 (s, 2 H), 7.34-7.41 (m, 5 H), 7.50-7.52 (m, 3 H), 8.16-8.20 (m, 3 H), 8.36 (s, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = 26.3 (CH₃), 54.5 (CH₂), 109.4 (CH), 109.4 (CH), 123.4 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 130.8 (CH), 134.1 (C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 147.3 (C_{quat}), 157.6 (C_{quat}), 164.9 (C_{quat}), 168.4 (C_{quat}); **MS** (ESI) *m/z* (%): 327 ([M]⁺, 6), 298 (100), 208 (25), 139 (11), 91 (64).

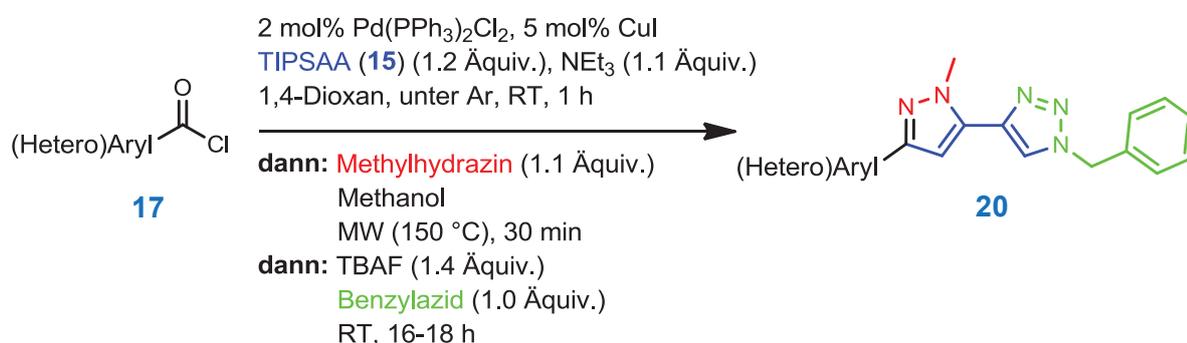
6.9.3 1-Methyl-3-phenyl-5-((triisopropylsilyl)ethynyl)-1H-pyrazol (19)**19**C₂₁H₃₀N₂Si

338.56

Ein 8 mL *Schlenk*-Rohr wurde jeweils dreimal mit Argon sekuriert und 50 mg 5.13.11-Phenyl-5-(triisopropylsilyl)penta-2,4-diin-1-on (**18a**) (0.16 mmol) in 0.80 mL THF zugegeben. Danach wurden 8.16 mg Methylhydrazin (0.18 mmol, 1.1 Äquiv.) und 0.4 mL Methanol zugefügt und die Reaktionsmischung 30 min lang in einem Mikrowellenreaktor bei 150 °C erwärmt. Die Mischung wurde dann an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/THF = 100/1). Man erhielt 49.0 mg (0.15 mmol, 91 %) eines gelblichen Öls.

R_f: 0.15 (*n*-Hexan/THF = 100/1). **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 338 ([M]⁺, 47), 295 ([C₁₈H₂₃N₂Si]⁺, 100), 267 ([C₁₆H₁₉N₂Si]⁺, 34), 253 ([C₁₅H₁₇N₂Si]⁺, 59), 239 ([C₁₅H₁₇NSi]⁺, 43), 225 (65), 119 (38), 112 (18).

6.10 Allgemeine Synthesevorschrift V6 für die *Sonogashira-Cyclokondensation-Click-Sequenz*

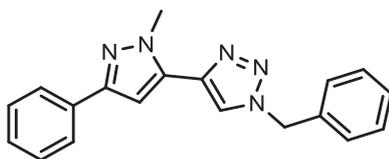


In einem 8 mL Mikrowellengefäß wurden 7.03 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.01 mmol, 2 mol%) und 4.76 mg Kupfer-(I)-Iodid (0.03 mmol, 5 mol%) vorgelegt und jeweils dreimal mit Argon sekuriert. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 0.5 mmol des jeweiligen (Hetero)Arylsäurechlorid **1** (siehe Tabelle 24), 124 mg 1-Triisopropylsilyl-1,3-butadiin (**15**) (0.6 mmol, 1.2 Äquiv.) mittels einer Spritze zugegeben, welche anschließend mit 1.00 mL 1,4-Dioxan gespült wurde. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Argon entgast und die Reaktion mit der Zugabe von 0.07 mL Triethylamin (0.53 mmol, 1.05 Äquiv) gestartet. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang bei RT gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels DC verfolgt. Anschließend wurden 25.3 mg Methylhydrazin (0.55 mmol, 1.1 Äquiv.) und 0.50 mL Methanol zugefügt und die Reaktionsmischung 30 min lang in einem Mikrowellenreaktor bei 150 °C erwärmt. Danach wurde 0.75 mL einer TBAF-Dioxanlösung (c = 1 mol/l. 0.75 mmol, 1.5 Äquiv.) und 67.0 mg Benzylazid (0.5 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 16-18 h lang bei RT gerührt. Das Produktgemisch wurde anschließend an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 24: Zusammenfassung der *Sonogashira*-Cyclokondensation-Click-Sequenz.

Eintrag	(Hetero)Arylsäurechlorid	Produkt (Ausbeute)
1	17a , Benzoessäurechlorid 70.3 mg (0.50 mmol)	20a , 95.0 mg (0.30 mmol, 60 %)
2	17b , <i>p</i> -Toluolsäurechlorid 77.3 mg (0.50 mmol)	20b , 84.2 mg (0.26 mmol, 51 %)
3	17c , <i>p</i> -Chlorbenzoessäureschlorid 87.5 mg (0.50 mmol)	20c , 93.0 mg (0.27 mmol, 53 %)
4	17d , <i>p</i> -Methoxybenzoessäurechlorid 85.3 mg (0.50 mmol)	20d , 82.2 mg (0.24 mmol, 48 %)
5	17e , 2-Thiophensäurechlorid 73.3 mg (0.50 mmol)	20e , 95.2 mg (0.30 mmol, 59 %)

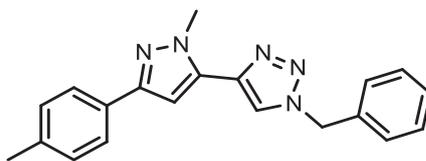
6.10.1 1-Benzyl-4-(1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)-1H-1,2,3-triazol (20a)^[276]

**20a**C₁₉H₁₇N₅

315.37

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6** aus 70.3 mg Benzoesäurechlorid (**17a**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 2/1). Man erhielt 95.0 mg (0.31 mmol, 31 %) als farblose Kristalle.

R_f: 0.51 (*n*-Hexan/Aceton = 2/1); **Smp.**: 159 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 4.21 (s, 3 H), 2.12 (s, 2 H), 6.69 (s, 1H), 7.44-7.25 (m, 8 H), 7.64 (s, 1 H), 7.78 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 38.9 (CH₃), 54.4 (CH₂), 102.6 (CH), 121.5 (CH), 125.5 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 133.1 (C_{quat}), 134.2 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 150.5 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 315 ([M]⁺, 100), 286 (69), 259 (34), 196 ([C₁₂H₁₀N₃]⁺, 38), 183 ([C₁₁H₉N₃]⁺, 67), 169 (12), 156 (16), 139 (13), 125 (14), 115 (11), 111 (18), 109 (11), 97 (23), 91 ([C₇H₇]⁺, 71), 83 (18), 77 (12), 71 (23), 66 (16), 57 (27), 43 (21); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3130 (w) cm⁻¹, 3061 (w), 3034 (w), 2945 (w), 2924 (w), 2901 (w), 2886 (w), 2868 (w), 2371 (w), 1701 (w), 1603 (w), 1470 (w), 1447 (w), 1431 (w), 1420 (w), 1395 (w), 1364 (w), 1327 (w), 1292 (w), 1273 (w), 1227 (w), 1206 (w), 1177 (w), 1146 (w), 1099 (w), 1080 (w), 1067 (w), 1049 (w), 1024 (w), 972 (w), 955 (w), 905 (w), 839 (w), 810 (w), 799 (w), 766 (w), 743 (w), 716 (m), 691 (m), 673 (w), 650 (w); **EA** ber. für C₁₉H₁₇N₅ (315.37): C 72.36, H 5.43, N 22.21. gef.: C 72.09, H 5.51, N 22.28.

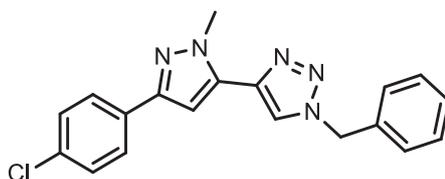
6.10.2 1-Benzyl-4-(1-methyl-3-(*p*-tolyl)-1H-pyrazol-5-yl)-1H-1,2,3-triazol
(20b)^[276]**20b**C₂₀H₁₉N₅

329.40

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6** aus 77.3 mg *p*-Toluolsäurechlorid (**17b**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4/1). Man erhielt 84.2 mg (0.26 mmol, 51 %) eines braunen Feststoffs.

R_f: 0.24 (*n*-Hexan/Aceton = 4/1); **Smp.**: 116 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.36 (s, 3 H), 4.20 (s, 3 H), 5.59 (s, 2 H), 6.66 (s, 1 H), 7.19 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.32 (d, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 7.40 (d, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 7.64 (s, 1 H), 7.67 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 21.2 (CH₃), 38.9 (CH₃), 54.3 (CH₂), 102.4 (CH), 121.5 (CH), 125.4 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (C_{quat}), 134.2 (C_{quat}), 134.2 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 329 ([M]⁺, 100), 300 ([C₁₉H₁₆N₄]⁺, 42), 273 (22), 210 (23), 183 ([C₁₁H₉N₃]⁺, 36), 149 (20), 91 ([C₇H₇]⁺, 34); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3105 (w) cm⁻¹, 3152 (w), 3109 (w), 3088 (w), 3049 (w), 3026 (w), 2941 (w), 2920 (w), 2860 (w), 1699 (w), 1603 (w), 1493 (w), 1473 (w), 1445 (w), 1425 (w), 1398 (w), 1364 (w), 1350 (w), 1317 (w), 1287 (w), 1271 (w), 1234 (w), 1219 (w), 1207 (w), 1186 (w), 1171 (w), 1130 (w), 1115 (w), 1092 (w), 1069 (w), 1043 (w), 1018 (w), 974 (w), 951 (w), 920 (w), 841 (w), 820 (w), 777 (w), 716 (w), 702 (w), 692 (w), 673 (w), 650 (w), 640 (w); **HRMS** ber. für C₂₀H₂₁N₅⁺: 330.1713. gef.: 330.1718.

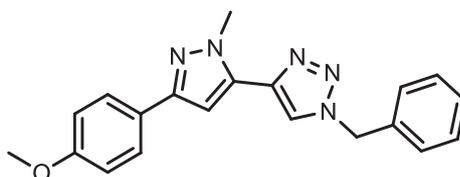
6.10.3 1-Benzyl-4-(3-(4-chlorophenyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yl)-1H-1,2,3-triazol (20c)^[276]

**20c**C₁₉H₁₆ClN₅

349.82

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift **V6** aus 87.5 mg *p*-Chlorbenzoesäureschlorid (**17c**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 3/1). Man erhielt 93.0 mg (0.27 mmol, 53 %) eines braunen Feststoffs.

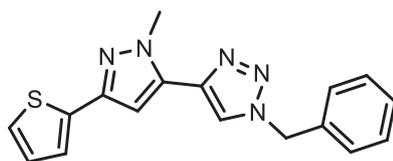
R_f: 0.25 (*n*-Hexan/Aceton = 3/1); **Smp.**: 160 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 4.20 (s, 3 H), 5.60 (s, 2 H), 6.66 (s, 1 H), 7.36–7.32 (m, 4 H), 7.44 – 7.39 (m, 3 H), 7.64 (s, 1 H), 7.71 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 39.0 (CH₃), 54.4 (CH₂), 102.6 (CH), 121.6 (CH), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 131.7 (C_{quat}), 133.3 (C_{quat}), 134.1 (C_{quat}), 134.5 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 149.4 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 349 ([M]⁺, 100), 320 ([C₁₈H₁₃ClN₄]⁺, 53), 293 (25), 230 ([C₁₁H₆ClN₄]⁺, 36), 183 ([C₁₁H₉N₃]⁺, 58), 156 (12), 139 (13), 91 ([C₇H₇]⁺, (66), 66 (14), 58 (11), 43 (47); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3130 (w) cm⁻¹, 3090 (w), 3032 (w), 2984 (w), 2943 (w), 2918 (w), 2886 (w), 2847 (w), 1474 (w), 1445 (w), 1429 (w); 1395 (w), 1366 (w), 1325 (w), 1302 (w), 1271 (w), 1225 (w), 1173 (w), 1148 (w), 1088 (w), 1072 (w), 1049 (w), 1032 (w), 1013 (w), 972 (w), 955 (w), 907 (w), 833 (m), 826 (w), 791 (m), 777 (w), 750 (w), 708 (m), 694 (w), 687 (w), 669 (w), 650 (w); **EA** ber. für C₁₉H₁₆N₅Cl (349.82): C 65.24, H 4.61, N 20.02. gef.: C 65.11, H 4.76, N 19.75.

6.10.4 1-Benzyl-4-(3-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yl)-1H-1,2,3-triazol (20d)^[276]**20d**C₂₀H₁₉N₅O

345.40

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6** aus 85.3 mg *p*-Methoxybenzoesäurechlorid (**17d**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 7/1). Man erhielt 82.2 mg (0.24 mmol, 48 %) eines braunen Öls.

R_f: 0.14 (*n*-Hexan/Aceton = 7/1); **Smp.**: 95 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.17 (s, 1 H), 3.82 (s, 3 H), 4.19 (s, 3 H), 5.59 (s, 2 H), 6.62 (s, 1 H), 6.92 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.33 (d, ³J = 6.8 Hz, 2 H), 7.38–7.42 (m, 2 H), 7.64 (s, 1 H), 7.71 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 38.8 (CH₃), 54.4 (CH₂), 55.3 (CH₃), 102.1 (CH), 114.0 (CH), 121.5 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 134.2 (C_{quat}), 134.2 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 150.3 (C_{quat}), 159.3 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 345 ([M]⁺, 100), 316 ([C₁₉H₁₆N₄O]⁺, 21), 289 (19), 226 (18), 183 (37), 91 ([C₇H₇]⁺, 38); **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3289 (w) cm⁻¹, 3140 (w), 3119 (w), 3061 (w), 2997 (w), 2963 (w), 2941 (w), 2833 (w), 1680 (w), 1672 (w), 1611 (w), 1537 (w), 1522 (w), 1485 (w), 1452 (w), 1433 (w), 1400 (w), 1360 (w), 1319 (w), 1279 (w), 1248 (w), 1202 (w), 1173 (w), 1148 (w), 1115 (w), 1067 (w), 1022 (w), 1013 (w), 1003 (w), 974 (w), 957 (w), 943 (w), 924 (w), 883 (w), 829 (w), 795 (w), 773 (w), 731 (w), 718 (w), 689 (w), 669 (w), 650 (w), 636 (w); **HRMS** ber. für C₂₀H₂₀N₅O⁺: 346.1662. Gef.: 346.1669.

6.10.5 1-Benzyl-4-(1-methyl-3-(thiophen-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)-1H-1,2,3-triazol
(20e)^[276]**20e**C₁₇H₁₅N₅S

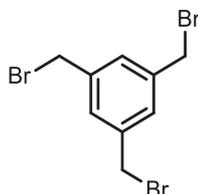
321.40

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6** aus 73.3 mg 2-Thiophensäurechlorid (**17e**) (0.50 mmol). Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 2/1). Man erhielt 95.2 mg (0.30 mmol, 59 %) eines braunen Feststoffs.

R_f: 0.47 (*n*-Hexan/Aceton = 2/1); **Smp.**: 109 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 4.18 (s, 3 H), 5.59 (s, 2 H), 6.60 (s, 1 H), 7.03 (dd, ³J = 5.0 Hz, 3.6 Hz, 1 H), 7.22 (d, ³J = 5.1 Hz, 1 H), 7.28 (d, ³J = 3.5 Hz, 1 H), 7.33 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 7.40 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H), 7.64 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 38.9 (CH₃), 54.4 (CH₂), 102.5 (CH), 121.6 (CH), 123.4 (CH), 124.3 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 134.1 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}); **MS** (EI) *m/z* (%): 321 ([M]⁺, 100), 292 ([C₁₆H₁₂N₄S]⁺, 25), 265 (13), 202 (20), 183 ([C₁₁H₉N₃]⁺, 28), 91 ([C₇H₇]⁺, 33). **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3136 (w) cm⁻¹, 2943 (w), 1601 (w), 1587 (w), 1555 (w), 1501 (w), 1456 (w), 1429 (w), 1418 (w), 1396 (w), 1373 (w), 1360 (w), 1331 (w), 1308 (w), 1287 (w), 1275 (w), 1227 (w), 1167 (w), 1140 (w), 1080 (w), 1051 (w), 1020 (w), 968 (w), 847 (w), 827 (w), 795 (w), 777 (w), 733 (w), 719 (w), 704 (w), 691 (w), 665 (w), 652 (w), 640 (w); **HRMS** ber. für C₁₇H₁₆N₅S⁺: 322.1121. gef.: 322.1127.

6.11 Synthesevorschriften zur Darstellung von bromierten Verbindungen

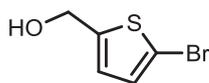
6.11.1 1,3,5-tris(bromomethyl)benzol (**23**)^[309]

**23**C₉H₉Br₃

356.88

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurden 2.00 mL Mesitylen (1.72 g, 14.3 mmol) und 12.0 g *N*-Bromsuccinimid (67.4 mmol, 4.71 Äquiv.) vorgelegt, in 30 mL Benzol gelöst und anschließend 39.7 mg Benzoylperoxid (0.164 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde kurz auf 95 °C erhitzt um die Reaktion zu starten und nachdem das Sieden nachgelassen hat nochmals 3 h lang bei 95 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC-MS kontrolliert. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan). Man erhielt 1.20 g (1.36 mmol, 24 %) eines farblosen Feststoffs.

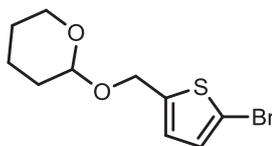
MS (GC-MS) *m/z* (%): 355 ([M]⁺, 6), 277 (100), 196 (36), 115 (57), 91 (26), 57 (24);

6.11.2 (5-Bromthiophen-2-yl)methanol (24)^[310]**24**C₅H₅BrOS

193.06

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurden 5.00 g 2-Thiophenmethanol (43.8 mmol) vorgelegt und in 50 mL Benzol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und über eine halbe Stunde sukzessiv 8.57 g *N*-Bromsuccinimid (48.2 mmol, 1.10 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und am nächsten Tag mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 10/1). Man erhielt 2.00 g (10.4 mmol, 24 %) eines braunen Öls.

MS (GC-MS) *m/z* (%): 194 ([M]⁺, 53), 177 (19), 113 (100), 85 (76); **EA** für C₅H₅BrOS (193.06): ber.: C 31.11, H 2.61, S 16.61; gef.: C 31.22, H 2.53, N 16.65.

6.11.3 2-((5-Bromthiophen-2-yl)methoxy)tetrahydro-2H-pyran (25)^[311]**25**C₁₀H₁₃BrO₂S

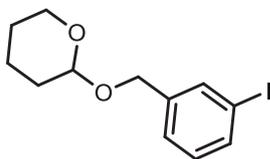
277.18

In einem 250 mL *Schlenk*-Rundkolben wurde 9.91 g 2-(Thiophen-2-ylmethoxy)tetrahydro-2H-pyran (50.0 mmol) vorgelegt und in 100 mL Benzol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und über 0.5 h sukzessiv 8.95 g *N*-Bromsuccinimid (50.3 mmol, 1.05 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang weiter gerührt und dann mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 100/1). Man erhielt 7.32 g (10.4 mmol, 24 %) eines braunen Öls.

MS (GC-MS) *m/z* (%): 278 ([M]⁺, 6), 192 (11), 175 (100), 101 (46), 96 (37), 85 (86), 67 (27), 57 (31).

6.12 Synthesevorschriften zur Darstellung von THP-geschützten Alkoholen

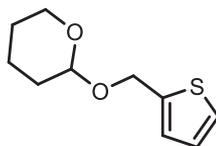
6.12.1 2-((3-Iodbenzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (**26**)

**26**C₁₂H₁₅IO₂

318.15

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurden 4.75 g *m*-Iodobenzylalkohol (20.3 mmol), 510 mg Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) (2.00 mmol, 0.1 Äquiv.) sowie 80 mL Dichlormethan vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde anschließend 5 min lang mit Stickstoff entgast und 2.56 g Dihydropyran (30.4 mmol, 1.5 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 10 h lang bei RT gerührt und dann mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: Dichlormethan/TEA = 1000/1). Man erhielt 4.40 g (13.8 mmol, 68 %) eines farblosen Öls.

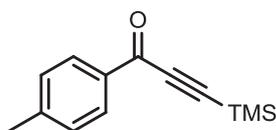
MS (GC-MS) *m/z* (%): 318 ([M]⁺, 1), 217 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 100), 145 (16), 90 (42), 85 (40), 77 (7), 67 (13), 55 (16).

6.12.2 2-(Thiophen-2-ylmethoxy)tetrahydro-2H-pyran (27)**27**C₁₀H₁₄O₂S

198.38

In einem 80 mL *Schlenk*-Rohr wurden 5.00 g 2-Thiophenmethanol (43.8 mmol), 1.10 g Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) (4.38 mmol, 0.1 Äquiv.) sowie 80 mL Dichlormethan vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde anschließend 5 min lang mit Stickstoff entgast und 5.53 g Dihydropyran (65.7 mmol, 1.5 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 10 h lang bei RT gerührt und anschließend mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Da man im GC-MS-Spektrum noch ca. 11 % nicht umgesetztes Edukt finden konnte wurde das erhaltene Öl nochmals mit 550 g Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) (2.19 mmol, 0.1 Äquiv.) und 2.80 g Dihydropyran (32.8 mmol, 1.5 Äquiv.) umgesetzt. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: Dichlormethan/TEA = 1000/1). Die Reaktionsmischung wurde 10 h lang bei RT gerührt und dann mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Man erhielt 9.50 g (13.8 mmol, 68 %) eines farblosen Öls.

MS (GC-MS) *m/z* (%): 198 ([M]⁺, 1), 114 (20), 97 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 100), 85 (28), 67 (11), 57 (11), 53 (11).

6.12.3 1-(*p*-Tolyl)-3-(trimethylsilyl)prop-2-in-1-on (28)^[278]**28**C₁₃H₁₆OSi

216.35

Ein 8 mL *Schlenk*-Rohr wurden jeweils dreimal mit Stickstoff sekuriert und anschließend 7.03 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.01 mmol, 2 mol%) und 4.76 mg Kupfer-(I)-Iodid (0.03 mmol, 5 mol%) vorgelegt. Dann wurden im Stickstoffgegenstrom 154.6 mg *p*-Toluoylchlorid (**17b**) (0.50 mmol) und 118 mg Trimethylsilyl-acetylen (**2**) (0.60 mmol, 1.2 Äquiv.) mittels einer Spritze zugegeben, welche anschließend mit 1.00 mL THF gespült wurde. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast und die Reaktion mit der Zugabe von 0.07 mL Triethylamin (0.53 mmol, 1.05 Äquiv) gestartet. Der Ansatz wurde unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Das Produktgemisch wurde anschließend an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 200/1). Man erhielt 202 mg (0.94 mmol, 94 %) eines braunen Öls.

R_f: 0.31 (*n*-Hexan/THF = 200/1); **MS** (GC-MS) *m/z* (%): 216 ([M]⁺, 27), 201 ([C₁₂H₁₃OSi]⁺, 100), 173 (36), 119 ([C₈H₇O]⁺, 33), 91 ([C₇H₇]⁺, 41), 65 (20).

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung 20a

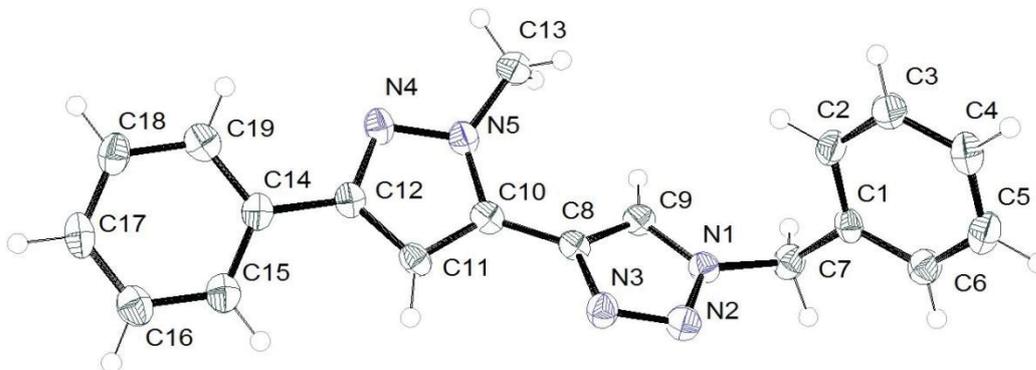
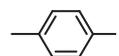
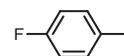
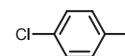
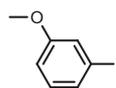
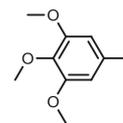
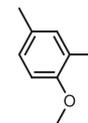
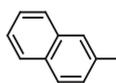
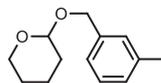
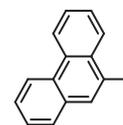
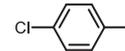
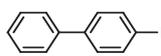
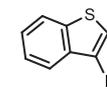
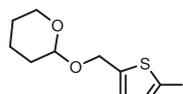
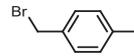
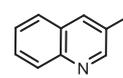
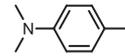
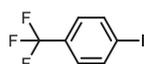
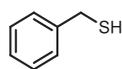
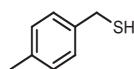
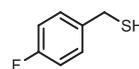
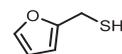
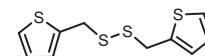
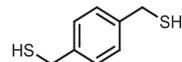
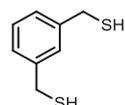
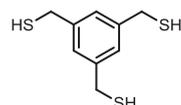
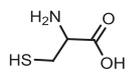
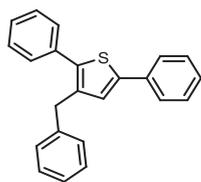
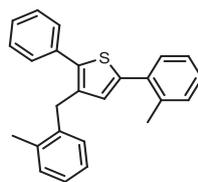
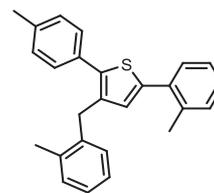
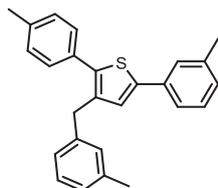
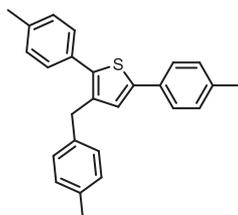
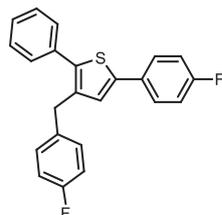
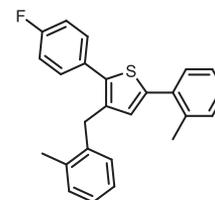
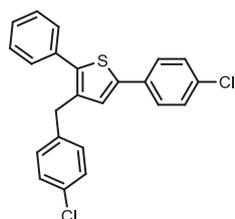
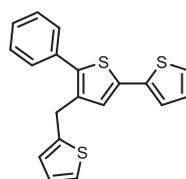
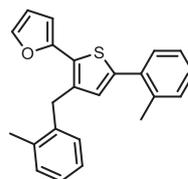
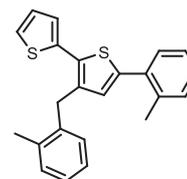
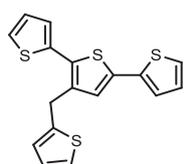
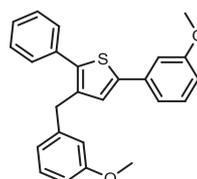
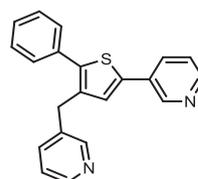
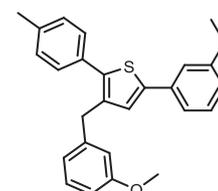
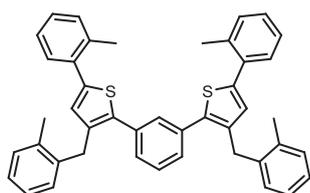
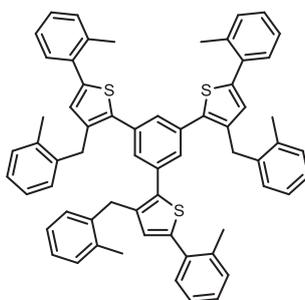
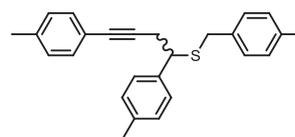


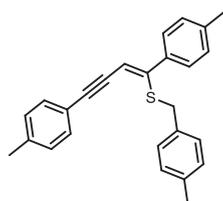
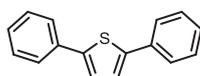
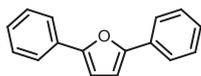
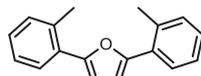
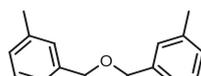
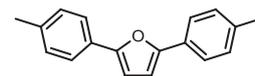
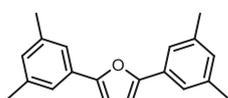
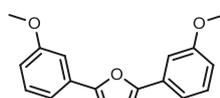
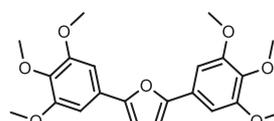
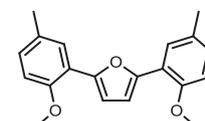
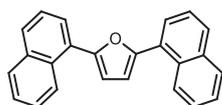
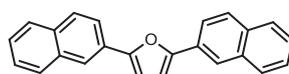
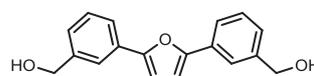
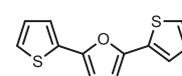
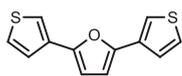
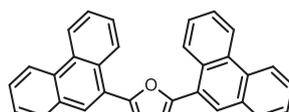
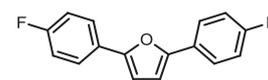
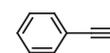
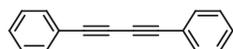
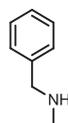
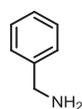
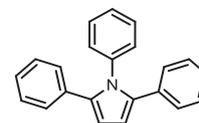
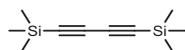
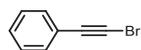
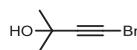
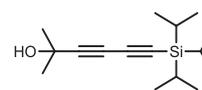
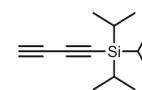
Tabelle 25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20a.

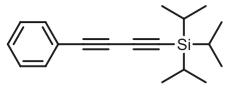
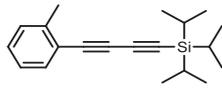
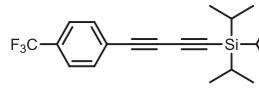
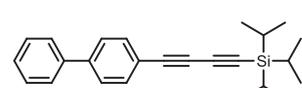
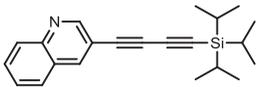
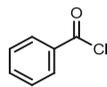
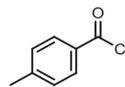
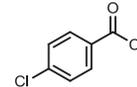
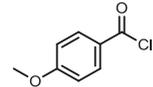
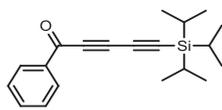
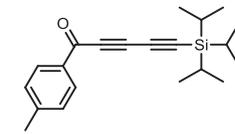
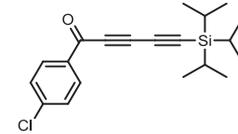
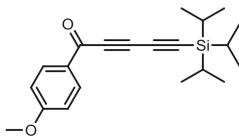
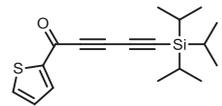
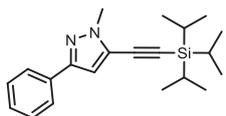
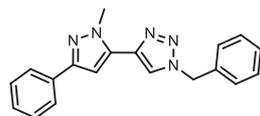
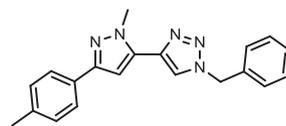
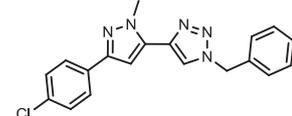
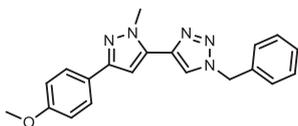
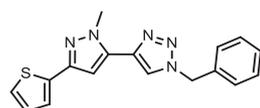
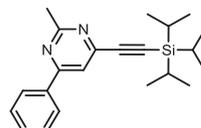
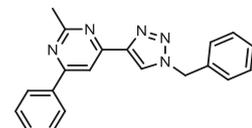
Summenformel	C ₁₉ H ₁₇ N ₅	
Molmasse	315.38 g/mol	
Temperatur	140 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.372 (3) Å	α = 90 °
	b = 16.418 (4) Å	b = 105.518 (16)°
	c = 10.576 (2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1568.0 (7) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.336 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient m	0.08 mm ⁻¹	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Farblos	
Gemessener Theta-Bereich	2.3 bis 19.5°	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	7593	
Unabhängige Reflexe	1395 R _[int] = 0.041	
Beobachtete Reflexe	1095 I > 2s(I)	
Max/min Transmission	T _{min} = 0.762, T _{max} = 1.000	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1395/0/219	
Goodness-of-fit an F ²	1.06	
R-Werte (I > 2s(I))	R ₁ = 0.041, wR ₂ = 0.109	
Max/min Restelektronendichte	0.16 e/Å ³ und -0.19 e/Å ³	

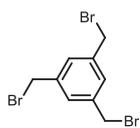
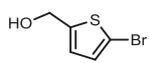
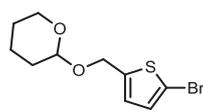
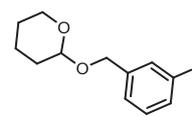
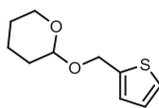
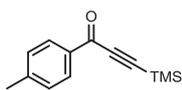
8 Molekülverzeichnis

**1a****1b****1c****1d****1e****1f****1g****1h****1i****1j****1k****1l****1m****1n****1o****1p****1q****1r****1s****1t****1u****1v****1w****1x****1y****2****3a****3b****3c****3d****3e****3f****3g****3h****3i****3j**

**3k****4a****4b****4c****4d****4e****4f****4g****4h****4i****4j****4k****4l****4m****4n****4o****4p****4q****5a**

**5b****5c****6a****6b****6c****6d****6e****6f****6g****6h****6i****6j****6k****6l****6m****6n****6o****7****8****9a****9b****9c****10****11****12****13****14****15**

**16a****16b****16c****16d****16e****17a****17b****17c****17d****17e****18a****18b****18c****18d****18e****19****20a****20b****20c****20d****20e****21****22**

**23****24****25****26****27****28**

9 Literaturverzeichnis

- ¹ B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784-5800. DOI: 10.1021/ja00853a023
- ² T. J. J. Müller, *Top. Heterocycl. Chem.* **2010**, *25*, 25-94. DOI: 10.1007/7081_2010_43
- ³ C. Gers, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2014**.
- ⁴ T. J. J. Müller (Herausgeber), *Science of Synthesis: "Multicomponent Reactions 1"*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2014**.
- ⁵ J. D. Sunderhaus, S. F. Martin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1300-1308. DOI: 10.1016/j.tet.2009.05.009
- ⁶ N. Isambert, R. Lavilla, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8444-8454. DOI: 10.1002/chem.200800473
- ⁷ R. V. A Orru, M. de Greef, *Synthesis* **2003**, 1471-1499. DOI: 10.1055/s-2003-40507
- ⁸ D. Bonne, Y. Coquerel, T. Constantieux, J. Rodriguez, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1085-1109. DOI: 10.1016/j.tetasy.2010.04.045
- ⁹ G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 831-844. DOI: 10.1021/cr00075a007
- ¹⁰ D. E. Fogg, E. N. Dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365-2379. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.05.012
- ¹¹ L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131-163. DOI: 10.1002/anie.199301313
- ¹² L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136. DOI: 10.1021/cr950027e
- ¹³ T. J. J. Müller, D. M. D'Souza, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 609-620. DOI: 10.1351/pac200880030609
- ¹⁴ M. D. Burke, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 48-60. DOI: 10.1002/ange.200300626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 46-58. DOI: 10.1002/anie.200300626
- ¹⁵ F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436-2488. DOI: 10.1002/ange.19961082004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2288-2337. DOI: 10.1002/anie.199622881
- ¹⁶ S. L. Schreiber, *Science* **2000**, *287*, 1964-1969. DOI: 10.1126/science.287.5460.1964
- ¹⁷ R. W. Heidebrecht, C. Mulrooney, C. P. Austin, R. H. Barker, J. A. Beaudoin, K. C. Cheng, E. Comer, S. Dandapani, J. Dick, J. R. Duvall, E. H. Eklund, D. A. Fidock, M. E. Fitzgerald, M. Foley, R. Guha, P. Hinkson, M. Kramer, A. K. Lukens, D. Masi, L. A. Marcaurelle, X. Z. Su, C. J. Thomas, M. Weiwer, R. C. Wiegand, D. Wirth, M. Xia, J. Yuan, J. Zhao, M. Palmer, B. Munoz, S. Schreiber, *ACS Med. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 112-117. DOI: 10.1021/ml200244k
- ¹⁸ A. Dömling, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17-89. DOI: 10.1021/cr0505728
- ¹⁹ L. Weber, *Curr. Med. Chem.* **2002**, *9*, 2085-2093. DOI: 10.2174/0929867023368719
- ²⁰ A. Y. Shaw, C. R. Denning, C. Hulme, *Synthesis* **2013**, *45*, 459-462. DOI: 10.1055/s-0032-1317983

- ²¹ T. J. J. Müller, *"Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies, and Applications"*, Wiley-VCH, **2007**, 179-223.
- ²² A. S. Karpov, E. Merkul, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2005**, 2581–2583. DOI: 10.1039/b502324f
- ²³ W. Koch. „*A Chemist's Guide to Density Functional Theory*“, Wiley-VCH, 2. Auflage, **2001**. DOI: 10.1002/3527600043
- ²⁴ M. Teiber, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2013**.
- ²⁵ O. Gidron, M. Bendikov, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2580-2589. DOI: 10.1002/ange.201308216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2546-2555,. DOI: 10.1002/anie.201308216
- ²⁶ Stand Dezember **2014**: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
- ²⁷ Stand Dezember **2014**: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/press.html
- ²⁸ R. Y. Tsien, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5721-5736. DOI: 10.1002/ange.200901916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5612-5626. DOI: 10.1002/anie.200901916
- ²⁹ E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, H. F Hess, *Science* **2006**, *313*, 1642-1645. DOI: 10.1126/science.1127344
- ³⁰ E. Merkul, D. Urselmann, T. J. J. Müller *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 238–242. DOI: 10.1002/ejoc.201001472
- ³¹ Stand Dezember **2014**: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html
- ³² R. Chinchilla, C. Néjera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922. DOI: 10.1021/cr050992x
- ³³ R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3133-3135.
- ³⁴ H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94049-X
- ³⁵ L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94048-8
- ³⁶ R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518-5526. DOI: 10.1021/ja01022a03
- ³⁷ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- ³⁸ N. Miyaura, *"Cross-Coupling Reactions"*, Springer, **2000**.
- ³⁹ E.-I. Negishi, A. de. Meijere, A, *"Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis"* Wiley-VCH, **2002**.
- ⁴⁰ V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047-1062. DOI: 10.1021/cr00028a008
- ⁴¹ A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386. DOI: 10.1002/1521-3757(20021115)114:22<4350::AID-ANGE4350>3.0.CO;2-0; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4276–4211. DOI: 10.1002/1521-3773(20021115)41:22<4176::AID-ANIE4176>3.0.CO;2-U
- ⁴² A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **1998**, *17*, 954-959. DOI: 10.1021/om9709502

-
- ⁴³ P. Bertus, F. Fécourt, C. Bauder, P. Pale, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 12-14. DOI: 10.1039/B309094A
- ⁴⁴ A. Jutand, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 565-576. DOI: 10.1351/pac200476030565
- ⁴⁵ C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254-278. DOI: 10.1016/S0022-328X(98)01063-8
- ⁴⁶ K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01158-0
- ⁴⁷ F. Barrios-Landeros, B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8141-8154. DOI: 10.1021/ja900798s
- ⁴⁸ J. P. Stambuli, M. Buehl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9346-9347. DOI: 10.1021/ja0264394
- ⁴⁹ J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Buehl, J. F. J. Hartwig, *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184-1194. DOI: 10.1021/ja037928m
- ⁵⁰ M. Yamashita, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5344-5345. DOI: 10.1021/ja0315107
- ⁵¹ R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121. DOI: 10.1039/c1cs15071e
- ⁵² J. Nordmann, N. Breuer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4303-4310. DOI: 10.1002/ejoc.201300235
- ⁵³ L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94048-8
- ⁵⁴ T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729-1731. DOI: 10.1021/ol0058947
- ⁵⁵ C. Yi, R. Hua, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2535-2537. DOI: 10.1021/jo0525175
- ⁵⁶ C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2701-2716. DOI: 10.1002/chem.200601142
- ⁵⁷ C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Organometallics* **2007**, *26*, 2758-2767. DOI: 10.1021/om070094m
- ⁵⁸ C. Torborg, J. Huang, T. Schulz, B. Schäffner, A. Zapf, A. Spannenberg, A. Börner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1329-1336. DOI: 10.1002/chem.200802444
- ⁵⁹ S. Protti, M. Fagnoni, A. Albin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1258-1262. DOI: 10.1002/ange.200461444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5675-5678. DOI: 10.1002/anie.200501541
- ⁶⁰ B. Willy, T. J. J. Müller, *Arkivoc* **2008**, *2008*, 195-208. DOI: 10.3998/ark.5550190.0009.107
- ⁶¹ A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2003**, *18*, 2815-2826. DOI: 10.1055/s-2003-42480
- ⁶² B. Willy, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4157-4168. DOI: 10.1002/ejoc.200800444
- ⁶³ B. Willy, T. J. J. Müller, *Curr. Org. Chem.* **2009**, *13*, 1777-1790. DOI: 10.2174/138527209789630479
- ⁶⁴ M. Teiber, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2080-2082. DOI: 10.1039/C2CC17548G

- ⁶⁵ C. Fehér, Á. Kuik, L. Márk, L. Kollár, R. J. Skoda-Földes, *Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4036-4041. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.08.029
- ⁶⁶ A. S. Karpov, E. Merkul, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7112-7117. DOI: 10.1002/ange.200501703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6951-6956. DOI: 10.1002/anie.200501703
- ⁶⁷ W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3504-3537. DOI: 10.1002/ange.200905684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3428-3459. DOI: 10.1002/anie.200905684
- ⁶⁸ M.-J. Jin, D.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1137-1140. DOI: 10.1002/ange.200905626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1119-1122. DOI: 10.1002/anie.200905626
- ⁶⁹ J. Moon, M. Jeong, H. Nam, J. Ju, J. H. Moon, H. M. Jung, S. Lee, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 945-948. DOI: 10.1021/ol703130y
- ⁷⁰ M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199-3202. DOI: 10.1021/ol026266n
- ⁷¹ R. Severin, J. Reimer, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3518-3521. DOI: 10.1021/jo100460v
- ⁷² H. Sakai, K. Tsutsumi, T. Morimoto, K. Kakiuchi, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2498-2502. DOI: 10.1002/adsc.200800405
- ⁷³ D. K. Chand, P. Kumar, *Catal. Commun.* **2014**, *47*, 40-44. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.12.029
- ⁷⁴ C. Glaser, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
- ⁷⁵ F. Klukas, *Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2012**.
- ⁷⁶ G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889-896. DOI: 10.1039/JR9590000889
- ⁷⁷ F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 4247. DOI: 10.1021/ja01572a079
- ⁷⁸ A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320-3321. DOI: 10.1021/jo01056a511
- ⁷⁹ W. Shi, A. Lei, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2763-2772. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.03.022
- ⁸⁰ P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740-2767. DOI: 10.1002/1521-3757(20000804)112:15<2740::AID-ANGE2740>3.0.CO;2-F; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657. DOI: 10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2632::AID-ANIE2632>3.0.CO;2-F
- ⁸¹ A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1050-1073. DOI: 10.1002/ange.200502071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1034-1057. DOI: 10.1002/anie.200502071
- ⁸² S. F. Mayer, A. Steinreiber, R. V. A. Orru, K. Faber, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9115-9121. DOI: 10.1021/jo020073w
- ⁸³ H. A. Stefani, I. M. Costa, G. Zeni, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9215-9217. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)01967-X

- ⁸⁴ G. Zeni, R. B. Panatieri, E. Lissner, P. H. Menezes, A. L. Braga, H. A. Stefani, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 819-821. DOI: 10.1021/ol006946v
- ⁸⁵ C. Fouquey, J.-M. Lehn, J. Malthête, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1424–1426. DOI: 10.1039/C39870001424
- ⁸⁶ T. Kitamura, C. H. Lee, Y. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 619–620. DOI: 10.1021/ja963203p
- ⁸⁷ G. Abbiatia, A. Arcadi, E. Beccalli, G. Bianchi, F. Marinelli, E. Rossi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3033–3039. DOI: 10.1016/j.tet.2006.01.041
- ⁸⁸ Q. Zheng, R. Hua, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4512–4514. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.06.092
- ⁸⁹ D. Urselmann, D. Antovic, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1499–1503. DOI: 10.3762/bjoc.7.174
- ⁹⁰ K; Ichihara, M. Noda, *Agr. Biol. Chem.* **1975**, *39*, 1103-1108. DOI: 10.1271/bbb1961.39.1103
- ⁹¹ F.; Bohlmann, S.; Köhn, C. Arndt, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3433-3436. DOI: 10.1002/cber.19660991107
- ⁹² J.-N. Tisserant, R. Hany, E. Wimmer, A. Sanchez-Ferrer, J. Adamcik, G. Wicht, F. Nuesch, D. Rentsch, A. Borgschulte, R. Mezzenga, J. Heier, *Macromolecules* **2014**, *47*, 721-728. DOI: 10.1021/ma401677v
- ⁹³ J. Wang, Y. Shen, S. Kessel, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yagai, D. G. Kurth, H. Mohwald, T. Nakanishi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2200-2204. DOI: 10.1002/ange.200900106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2166-2170. DOI: 10.1002/anie.200900106
- ⁹⁴ F. Bohlmann, H. Schoenowsky, E. Inhoffen, G. Grau, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 794-800. DOI: 10.1002/cber.19640970322
- ⁹⁵ P. Chaudhury, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 329. DOI: 10.1002/9780470166369.ch4
- ⁹⁶ L. Fomina, B. Vazquez, E. Tkachouk, S. Fomine, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6741–6747. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00669-5
- ⁹⁷ A. Lei, M. Srivastava, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1969-1971. DOI: 10.1021/jo011098i
- ⁹⁸ R. Rossi, A. Carpita, C. Bigelli, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 523-526. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)61928-7
- ⁹⁹ M. Vlasa, I. Ciocan-Tarta, F. Margineanu, I. Oprean, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1337-1342. DOI: 10.1016/0040-4020(95)00961-2
- ¹⁰⁰ S.-N. Chen, W.-Y. Wu, F.-Y. Tsai, *Green Chem.* **2009**, *11*, 269–274. DOI: 10.1039/B815812F
- ¹⁰¹ H. V Gunter., M. Dekker, *Chemistry of Acetylenes*, New York, **1969**, 597–647.
- ¹⁰² S. Adimurthy, C. C. Malakar, U. Beifuss, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5648–5651. DOI: 10.1021/jo900246z
- ¹⁰³ L. Bettanin, G. V. Botteselle, M. Godoi, A. L. Braga, *Green Chem. Lett. Rev.* **2014**, *7*, 105-112. DOI: 10.1080/17518253.2014.895868

-
- ¹⁰⁴ A. Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1841-1844. DOI: 10.1021/ol034320+
- ¹⁰⁵ S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8551-8553. DOI: 10.1021/jo9808021
- ¹⁰⁶ P. Cadiot, W. Chodkiewicz, "Chemistry of Acetylenes", Viehe, H. G., Ed.; Marcel Dekker: **1969**, 597-647.
- ¹⁰⁷ W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.* **1957**, 2, 819-869.
- ¹⁰⁸ T. Luu, Y. Morisaki, N. Cunningham, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9622-9629. DOI: 10.1021/jo701810g
- ¹⁰⁹ V. Mouries, R. Waschbuesch, J. Carran, P. Savignac, *Synthesis* **1998**, 1998, 271-274. DOI: 10.1055/s-1998-2037
- ¹¹⁰ W. Shi, Y. D. Luo, X. C. Luo, L. Chao, H. Zhang, J. Wang, A. W. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14713-14720. DOI: 10.1021/ja8049436
- ¹¹¹ J. Tsuji, H. Nagashima, H. Nemoto, *Org. Synth.* **1990**, 7, 137-139. DOI: 10.15227/orgsyn.062.0009
- ¹¹² T. Matsuda, S. Kadowaki, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2007**, 2627-2629. DOI: 10.1039/B703397D
- ¹¹³ T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1056-1058. DOI: 10.1021/ol1000445
- ¹¹⁴ Q. Zheng, R. Hua, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4512-4514. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.06.092
- ¹¹⁵ A. J. Chalk, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 33, 3487-3490. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94079-1
- ¹¹⁶ V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadiu, M. Soleihavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5302-5306. DOI: 10.1002/ange.200801136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5224-5228. DOI: 10.1002/anie.200801136.
- ¹¹⁷ S. Kramer, J. L. H. Madsen, M. Rottländer, T. Skrydstrup, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2758-2761. DOI: 10.1021/ol1008685
- ¹¹⁸ A. M. Beauchemin, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 7039-7050. DOI: 10.1039/c3ob41172a
- ¹¹⁹ X. Yu, N. Huang, X. Feng, Y. Yamamoto, M. Bao, *Synthesis* **2014**, 46, 2422-2429. DOI: 10.1055/s-0034-1378660
- ¹²⁰ L. Wang, X. Yu, Y. Feng, M. Bao. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1693-1698. DOI: 10.1021/jo302732v
- ¹²¹ L. Wang, X. Yu, Y. Feng, M. Bao. *Org. Lett.* **2012**, 14, 2418-2421. DOI: 10.1021/ol300872e
- ¹²² F. Freeman, H. Lu, E. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1753-1756. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)60770-0
- ¹²³ F. Freeman, H. Lu, Q. Zeng, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4350-4354. DOI: 10.1021/jo00094a062
- ¹²⁴ B. Willy, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2009**.

- ¹²⁵ R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279-282. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)83996-9
- ¹²⁶ A. De la Hoz, Á. Díaz-Ortíz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 164-178. DOI: 10.1039/b411438h
- ¹²⁷ L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9199-9223. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00905-X
- ¹²⁸ J.-S. Schanche, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 291-298. DOI: 10.1023/B:MODI.0000006866.38392.f7
- ¹²⁹ X. Zhang, D. O. Hayward, D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.* **1999**, 975-976. DOI: 10.1039/A901245A
- ¹³⁰ D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci.* **1992**, 30A, 1647-1653. DOI: 10.1002/pola.1992.080300817
- ¹³¹ K. D. Raner, C. R. Strauss, F. Vyskoc, L. Mokbel, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 950. DOI: 10.1021/jo00056a031
- ¹³² S. D. Pollington, G. Bond, R. B. Moyes, D. A. Whan, J. P. Candlin, J. R. Jennings, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1313-1314. DOI: 10.1021/jo00003a074
- ¹³³ K. D. Raner, C. R. Strauss, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6231-6234. DOI: 10.1021/jo00049a034
- ¹³⁴ M. Hájek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 347-354. DOI: 10.1135/cccc19970347
- ¹³⁵ B. Willy, W. Frank, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 90-95. DOI: 10.1039/b917627f
- ¹³⁶ J. D. Moseley, C. O. Kappe, *Green Chemistry* **2011**, 13, 794-806. DOI: 10.1039/c0gc00823k
- ¹³⁷ J. F. W Herschel, *Phil. Trans. R. Soc. London* **1845**, 135, 143-145.
- ¹³⁸ G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. London* **1852**, 463-562.
- ¹³⁹ Abbildung in Anlehnung von: O. Grotkopp, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2012**.
- ¹⁴⁰ L. Stryer, *Ann. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819-846. DOI: 10.1146/annurev.bi.47.070178.004131
- ¹⁴¹ S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1260-1264. DOI: 10.1021/ed076p1260
- ¹⁴² R. K. Bansal, „*Heterocyclic Chemistry*“, New Age International, 3rd Ed., **1999**.
- ¹⁴³ D. R. Shridhar, M. Jogibhukta, P. S. Rao, V. K. Handa, *Synthesis* **1982**, 1982, 1061-1062. DOI: 10.1055/s-1982-30065
- ¹⁴⁴ G. Blay, I. Fernández, A. Monleón, J. R. Pedro, C. Vila, *Tetrahedron* **2009**, 65, 9264-9270. DOI: 10.1016/j.tet.2009.09.011
- ¹⁴⁵ J. Xuan, Z.-J. Feng, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3045-3049. DOI: 10.1002/chem.201304898
- ¹⁴⁶ J. J. Apperloo, L. B. Groenendaal, H. Verheyen, M. Jayakannan, R. A. J. Janssen, A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2384-2396. DOI: 10.1002/1521-3765(20020517)8:10<2384::AID-CHEM2384>3.0.CO;2-L

-
- ¹⁴⁷ S. Schröter, C. Stock, T. Bach, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2245-2267. DOI: 10.1016/j.tet.2004.11.074
- ¹⁴⁸ L. Xu, S. Ding, P. Li, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1853-1857. DOI: 10.1002/ange.201309546;
Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *126*, 1822-1826. DOI: 10.1002/anie.201309546
- ¹⁴⁹ H. Nakano, C. L. Cantrell, L. K. Mamonov, W. L. A. Osbrink, S. A. Ross, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6228-6231. DOI: 10.1021/ol202680a
- ¹⁵⁰ B. M. Abegaz, M. Tadesse, R. Majinda, *Biochem. Syst. Ecol.* **1991**, *19*, 323-328.
DOI: 10.1016/0305-1978(91)90021-Q
- ¹⁵¹ F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 834-841. DOI: 10.1002/cber.19701030324
- ¹⁵² F. Bohlmann, K-M Klein, H. Bornowski, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2934-2938.
DOI: 10.1002/cber.19620951215
- ¹⁵³ J. Swanston, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2006**, *36*, 657-669.
DOI: 10.1002/14356007.a26_793.pub2
- ¹⁵⁴ L. A. Esposito, M. C. Yadon, J. Cummings, F. M. Hudson, T. Lake, F. F. Hefti, G. Golding, S.-R. Choi, X. Li, A. D. Snow, Q. Hu, J. Cam, WO2012118935
- ¹⁵⁵ G. Gigli, O. Inganäs, M. Anni, M. De Vittorio, R. Cingolani, G. Barbarella, L. Favaretto, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1493-1495. DOI: 10.1063/1.1355991
- ¹⁵⁶ O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183-200. DOI: 10.1021/cr00083a009
- ¹⁵⁷ L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C
- ¹⁵⁸ J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1875-1893. DOI: 10.1039/A902747E
- ¹⁵⁹ T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2565-2575. DOI: 10.1039/B203780G
- ¹⁶⁰ M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827-838. DOI: 10.1039/B614393H
- ¹⁶¹ C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451. DOI: 10.1021/cm049391x
- ¹⁶² L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423. DOI: 10.1021/ar9600446
- ¹⁶³ M. S. Wrackmeyer, M. Hummert, H. Hartmann, M. K. Riede, K. Leo, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 8729-8733. DOI: 10.1016/j.tet.2010.09.004
- ¹⁶⁴ M. Suzuki, M. Fukuyama, Y. Hori, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 5706-5711. DOI: 10.1063/1.1465510
- ¹⁶⁵ M. Mazzeo, V. Vitale, F. D. Sala, D. Pisignano, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, A. Zanelli, R. Cingolani, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2060-2063. DOI: 10.1002/adma.200305562
- ¹⁶⁶ K. Müllen, G. Wegner: „*Electronic Materials: The Oligomer Approach*“, Wiley-VCH, **1998**, Kap. 2.
- ¹⁶⁷ G. Hughes, M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 94-107. DOI: 10.1039/b413249c

- ¹⁶⁸ S.-M. Park, K. Ebihara, T. Ikegami, B.-J. Lee, K.-B. Lim, P.-K. Shin, *Curr. Appl. Phys.* **2007**, *7*, 474-479. DOI: 10.1016/j.cap.2006.10.013
- ¹⁶⁹ S. Tanaka, S. Tamba, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16734-16737. DOI: 10.1021/ja205953g
- ¹⁷⁰ T. Matsushima, C. Adachi, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2881-2883. DOI: 10.1021/cm800098f
- ¹⁷¹ S. Hofmann, M. Hummert, R. Scholz, R. Luschtinetz, C. Murawski, P.-A. Will, S. I. Hintschich, J. Alex, V. Jankus, A. P. Monkman, B. Lüssen, K. Leo, M. C. Gather, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2414-2426. DOI: 10.1021/cm500602y
- ¹⁷² H.-H. Chou, C.-H. Cheng, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2468-2471. DOI: 10.1002/adma.201000061
- ¹⁷³ Mechanismus über Effektive Emitter: C. Adachi, R. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082-2084. DOI: 10.1063/1.1400076
- ¹⁷⁴ G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 551-554. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199805)10:7<551::AID-ADMA551>3.0.CO;2-Y
- ¹⁷⁵ C.-Q. Ma, W. Pisula, C. Weber, X.-L. Feng, K. Müllen, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1507-1518. DOI: 10.1002/chem.201002198
- ¹⁷⁶ S. Tanaka, D. Tanaka, G. Tatsuta, K. Murakami, S. Tamba, A. Sugie, A. Mori, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1658-1665. DOI: 10.1002/chem.201203331
- ¹⁷⁷ C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067-207. DOI: 10.1021/ol025943a
- ¹⁷⁸ C.-Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1709-1713. DOI: 10.1002/ange.200602653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1679-1683. DOI: 10.1002/anie.200602653
- ¹⁷⁹ J. Perkampus, *Bachelorarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2012**.
- ¹⁸⁰ F. Klukas, J. Perkampus, D. Urselmann, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2014**, *46*, 3415-3422. DOI: 10.1055/s-0034-1379074
- ¹⁸¹ D. Urselmann, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2013**.
- ¹⁸² W. D. Weringa, H. J. M. Sinnige, M. J. Janssen, *Org. Mass. Spectrom.* **1971**, *5*, 1399-1407. DOI: 10.1002/oms.1210051207
- ¹⁸³ B. B. Çarbaş, A. Kivrak, M. Zora, A. M. Önal, *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 579-587. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2011.02.008
- ¹⁸⁴ J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738. DOI: 10.1021/cr00012a009
- ¹⁸⁵ Müllen, K.; Wegner, G.; *Electronic Materials: "The Oligomer Approach"*, Wiley-VCH, **1998**
- ¹⁸⁶ M. Nandakumar, R. Sivasakthikumar, A. K. Mohanakrishnan, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3647-365. DOI: 10.1002/ejoc.201200311
- ¹⁸⁷ T. L. Gilchrist, *"Heterocyclenchemie"*, Wiley-VCH, Kapitel 6.3, **1995**.

- ¹⁸⁸ E. Altınok, S. Friedle, S. W. Thomas, *Macromolecules* **2013**, *46*, 756–762. DOI: 10.1021/ma3025656
- ¹⁸⁹ J. Seixas de Melo, F. Elisei, R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4428–4435. DOI: 10.1063/1.1498115
- ¹⁹⁰ Kutsyna L. M. et al. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR* **1962**, *26*, 1304–1322.
- ¹⁹¹ V. Amarnath, K. Amarnath, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 301–307. DOI: 10.1021/jo00107a006
- ¹⁹² X. Zheng, S. Lu, Z. Li, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5432–5435. DOI: 10.1021/ol402509u
- ¹⁹³ A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2083–2090. DOI: 10.1021/ja01368a057
- ¹⁹⁴ H. Gilman, H. E. Mallory, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 733–736. DOI: 10.1021/ja01341a042
- ¹⁹⁵ Y. Gong, H. W. Pauls, *Synlett* **2000**, *6*, 829–831. DOI: 10.1055/s-2000-6718
- ¹⁹⁶ J. Haner, K. Jack, J. Nagireddy, M. Abdul Raheem, R. Durham, W. Tam, *Synthesis* **2011**, *5*, 732–738. DOI: 10.1055/s-0030-1259484
- ¹⁹⁷ M. L. N. Rao, D. K. Awasthi, J. B. Talode, *Synlett* **2012**, *23*, 1907–1912. DOI: 10.1055/s-0032-1316567
- ¹⁹⁸ A. S. Karpov, E. Merkul, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2991–300. DOI: 10.1002/ejoc.200600225
- ¹⁹⁹ S. Kramer, J. L. H. Madsen, M. Rottländer, T. Skrydstrup, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2758–2761. DOI: 10.1021/ol1008685
- ²⁰⁰ H. Jiang, W. Zeng, Y. Li, W. Wu, L. Huang, W. Fu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5179–5183. DOI: 10.1021/jo300692d
- ²⁰¹ J. M. Pérez, R. Cano, M. Yus, D. J. Ramón, *Synthesis* **2013**, *45*, 1373–1379. DOI: 10.1055/s-0032-1316872
- ²⁰² M. B. Ksebati, F. J. Schmitz, *J. Nat. Prod.* **1988**, *51*, 857–861. DOI: 10.1021/np50059a007
- ²⁰³ A. Carpita, R. Rossi, C. A. Veracini, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1919–1930. DOI: S0040-4020(01)96555-X
- ²⁰⁴ R. B. de Oliveira, E. M. de Souza-Fagundes, H. A.J. Siqueira, R. S. Leite, C. L. Donnici, C. L. Zani, *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 756–760, DOI: 10.1016/j.ejmech.2006.03.010
- ²⁰⁵ U. Brackmann, “*Lambdachrome® Laser Dyes*“, Lambda Physik GmbH, **1994**.
- ²⁰⁶ H. P. Broida, S. C. Haydon, *Appl. Phys. Letters* **1970**, *16*, 142–144. DOI: 10.1063/1.1653130
- ²⁰⁷ M. Masood, K. P. Tiwari, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 295–296. DOI: 10.1016/0031-9422(81)85110-2
- ²⁰⁸ P. Majumder, S. Saha, *Phytochemistry* **1978**, *77*, 1439–1440. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)94610-7

- ²⁰⁹ H. Perrier, C. Bayly, F. Laliberté, Z. Huang, R. Rasori, A. Robichaud, Y. Girard, D. Macdonald, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, 9, 323-326. DOI: 10.1016/S0960-894X(98)00742-2
- ²¹⁰ T. Wenzler, D. W. Boykin, M. A. Ismail, J. E. Hall, R. R. Tidwell, R. Brun, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2009**, 53, 4185-4192. DOI: 10.1016/S0960-894X(98)00742-2
- ²¹¹ M. F. Paine, M. Z. Wang, C. N. Generaux, *Curr. Opin. Investig. Drugs* **2010**, 11, 876–883.
- ²¹² P. Michael, Barrett, L. Simon, Croft, *British Medical Bulletin* **2012**, 104, 175–196. DOI: 10.1093/bmb/lds031
- ²¹³ J: Spychała, *Bioorg. Chem.* **2008**, 36, 183–189. DOI: 10.1016/j.bioorg.2008.05.002
- ²¹⁴ N. Issaeva, P. Bozko, M. Enge, M. Protopopova, L. G. G. C. Verhoef, M. Masucci, A. Pramanik, G. Selivanova, *Nat. Med.* **2004**, 10, 1321-1328. DOI:10.1038/nm1146
- ²¹⁵ W. Nieves-Neira, M. I. Rivera, G. Kohlhagen, M. L. Hursey, P. Pourquier, E. A. Ssausville, Y. Pommier, *Mol. Pharmacol.* **1999**, 56, 478–484. DOI: 0026-895X/99/030478-07
- ²¹⁶ T. Agapie, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2008**, 27, 6123–6142. DOI: 10.1021/om8002653
- ²¹⁷ T. Agapie, L. M. Henling, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2008**, 27, 6245-6256. DOI: 10.1021/om800136y
- ²¹⁸ A. Grunwald, *Bachelorarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2013**.
- ²¹⁹ F. Menschel, *Bachelorarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2013**.
- ²²⁰ F. Klukas, A. Grunwald, F. Menschel, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 672–679. DOI: 10.3762/bjoc.10.60
- ²²¹ D. H. Camacho, S. Saito, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1085-1088. DOI: S0040-4039(01)02318-8
- ²²² J. Ji, X. Lu, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 9,764-765. DOI: 10.1039/C39930000764
- ²²³ H. Reich, R. E. Olson, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2315-2317. DOI: 10.1021/jo00387a043
- ²²⁴ J. W. Tilley, B. Burghardt, C. Burghardt, T. F. Mowles, F.-J. Leinweber, L. Klevans, R. Young, G. Hirkalar, K. Fahrenholtz, S. Zawoiski, L. J. Todaro, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 466-472. DOI: 10.1021/jm00397a034
- ²²⁵ H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2449-2458. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.04.006
- ²²⁶ H. H. Jaffé, M. Orchin, *“Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy”* sec. print. John Wiley & Sons, Inc., 307-309, **1964**.
- ²²⁷ H Wynberg, H; Van Driel, R. M. Kellogg, J. Buter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3487-3494. DOI: doi/abs/10.1021/ja00990a023
- ²²⁸ T. G. Pavlopoulos, P. R. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6568-6579. DOI: 10.1021/ja00828a005

- ²²⁹ G. Jones II, W. R. Jackson, C. Choi; W. R. Bergmark *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294-300. DOI: 10.1021/j100248a024
- ²³⁰ J. Seixas de Melo, F. Elisei, R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4428-4435. DOI: 10.1063/1.1498115
- ²³¹ C. S. Krämer, *Dissertation Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg* **2003**.
- ²³² J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-916. DOI: 10.1002/ange.19840961104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847. DOI: 10.1002/anie.198408313
- ²³³ J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349. DOI: 10.1002/ange.19931050906, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1268-1288. DOI: 10.1002/anie.199312681
- ²³⁴ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, GAUSSIAN 09 (Revision A.02) Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- ²³⁵ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- ²³⁶ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913
- ²³⁷ K. Kim, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10089-10094. DOI: 10.1021/j100091a024
- ²³⁸ P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001
- ²³⁹ R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. DOI: 10.1063/1.438955
- ²⁴⁰ G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110-114124. DOI: 10.1063/1.3359469
- ²⁴¹ J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 551-554. DOI: 10.1002/adma.19950070608
- ²⁴² E. Beutler, *Blood Cell. Mol. Dis.* **2007**, *39*, 140-147. DOI: 10.1016/j.bcmd.2007.03.009
- ²⁴³ J. R. Lakowicz, *"Principles of Fluorescence Spectroscopy"*, Springer, 3. Ed., **2006**.
- ²⁴⁴ S. K. Sahoo, D. Sharma, R. K. Bera, G. Crisponi, J. F. Callan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7195-7227. DOI: 10.1039/C2CS35152H
- ²⁴⁵ K. M. Dean, Y. Qin, A. E. Palmer, *BBA-Mol Cell. Res.* **2012**, *1823*, 1406-1415. DOI: 10.1016/j.bbamcr.2012.04.001

- ²⁴⁶ Z.-X. Li, L.-F. Zhang, W.-Y. Zhao, X.-Y. Li, Y.-K. Guo, M.-M. Yu and J.-X. Liu, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1656–1658. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.032
- ²⁴⁷ X. Qian, Y. Xiao, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2991-2994. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)00441-0
- ²⁴⁸ H. J. Jung, N. Singh, D. O. Jang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2960-2964. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.03.002
- ²⁴⁹ W. Lin, L. Yuan, J. Feng, X. Cao, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 2689-2692. DOI: 10.1002/ejoc.200800077
- ²⁵⁰ J. R. Pollack, J. B. Neilands, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1970**, *38*, 989-992. DOI: 10.1016/0006-291X(70)90819-3
- ²⁵¹ S. Boden, *Forschungspraktikum Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2014**.
- ²⁵² P. Lühring, A. Schumpe, *J Chem. Eng. Data* **1989**, *34*, 250-252. DOI: 10.1021/je00056a029
- ²⁵³ M. A. R. B. Castanho, M. J. E. Prieto, *Biochim. Biophys. Acta.* **1998**, *1373*, 1-76. DOI: 10.1016/S0005-2736(98)00081-9
- ²⁵⁴ F. Bohlmann, H. Kapteyn, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1927-1935. DOI: 10.1002/cber.19671000621
- ²⁵⁵ Y. Morisaki, T. Luu, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 689-692. DOI: 10.1021/ol0528888
- ²⁵⁶ B. M. Trost, V. S. Chan, D. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5186–5192. DOI: 10.1021/ja910656b
- ²⁵⁷ B. M. Trost, A. Quintard, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6808-6812. DOI: 10.1002/ange.201203035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *27*, 6704-6708. DOI: 10.1002/anie.201203035
- ²⁵⁸ M. Turlington, Y. Du, S. G. Ostrum, V. Santosh, K. Wren, T. Lin, M. Sabat, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11780–11794. DOI: 10.1021/ja204289q
- ²⁵⁹ T. Luu, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2006**; *8*, 6035-6038. DOI: 10.1021/ol062522a
- ²⁶⁰ D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 45-56. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)89260-8
- ²⁶¹ M. F. Ford, D. R. M. Walton, *Synthesis* **1973**, 1973, 47-48. DOI: 10.1055/s-1973-22131
- ²⁶² C. D. Smith, K. Tchabanenko, R. M. Adlington, J. E. Baldwin, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3209-3212. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.03.052
- ²⁶³ B. C. Doak, M. J. Scanlon, J. S. Simpson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 537-539. DOI: 10.1021/ol102852z
- ²⁶⁴ M. M. Haley, B. L. Langsdorf, *Chem. Commun.* **1997**, 1121-1122. DOI: 10.1039/A701712J
- ²⁶⁵ R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1643-1645. DOI: 10.1002/ange.19921041219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1643-1645. DOI: 10.1002/anie.199216431
- ²⁶⁶ K.-P. Wang, E. J. Cho, S. Y. Yun, J. Y. Rhee, D. Lee, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9105-9110. DOI: 10.1016/j.tet.2013.08.024

- ²⁶⁷ F.-G. Zhang, H. Ma, Y. Zheng, J.-A. Ma, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7663-7669.
DOI: 10.1016/j.tet.2012.05.086
- ²⁶⁸ M. Turlington, Y. Du, S. G. Ostrum, V. Santosh, K. Wren, T. Lin, M. Sabat, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11780-11794. DOI: 10.1021/ja204289q
- ²⁶⁹ M. Y.-W. Jiang, M. Rawat, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5970-5971.
DOI: 10.1021/ja049836i
- ²⁷⁰ Y. Nishihara, K. Ikegashira, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4075-4078. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)00662-5
- ²⁷¹ J. Wityak, J. B. Chan, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 977-979. DOI: 10.1080/00397919108019785
- ²⁷² V. Fiandanese, D. Bottalico, G. Marchese, A. Punzi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5126-5132.
DOI: 10.1016/j.tet.2006.03.043
- ²⁷³ V. Fiandanese, D. Bottalico, G. Marchese, A. Punzi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5126-5132.
DOI: 10.1016/j.tet.2006.03.043
- ²⁷⁴ J. P. Marino, H. N. Nguyen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6841-6844. DOI: 10.1021/jo025745x
- ²⁷⁵ M. Turlington, Y. Du, S. G. Ostrum, V. Santosh, K. Wren, T. Lin, M. Sabat, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11780-11794. DOI: 10.1021/ja204289q
- ²⁷⁶ H. Berens, *Bachelorarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2014**.
- ²⁷⁷ A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3451-3454. DOI: 10.1021/ol035212q
- ²⁷⁸ D. M. Arnold, M. G. Laporte, S. M. Anderson, P. Wipf, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 7719-7731.
DOI: 10.1016/j.tet.2013.04.127
- ²⁷⁹ F. Bohlmann, H. Bornowski, D. Kramer, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 584-587.
DOI: 10.1002/cber.19630960231
- ²⁸⁰ T. Farooqa, L. K. Sydnese, K. W. Törnroosa, B. E. Haug, *Synthesis* **2012**, *44*, 2070-2078
DOI: 10.1055/s-0031-1291160
- ²⁸¹ Y. Kong, M. Tang, Y. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 576-579 DOI: 10.1021/ol403447g
- ²⁸² P. K. Mandal, D. K. Chand, *Catal. Commun.* **2014**, *47*, 40-44. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.12.029
- ²⁸³ M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199-3202. DOI: 10.1021/ol026266n
- ²⁸⁴ D.-H. Song, J.-S. Ryu, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 2635-2644.
DOI: 10.5012/bkcs.2014.35.9.2635
- ²⁸⁵ A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844-14845. DOI: 10.1021/ja028865v
- ²⁸⁶ J. Cuthbertson, V. J. Gray, J. D. Wilden, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2575-2578.
DOI: 10.1039/C3CC49019J

- ²⁸⁷ N. Thomson, A. L. Kanibolotsky, J. Cameron, T. Tuttle, N. J. Findlay, P. J. Skabara, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1243-1251. DOI: 10.3762/bjoc.9.141
- ²⁸⁸ G. H. Beaven, D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. E. Turner, G. R. Bird, *J. Chem. Soc.* **1954**, *1954*, 131-137. DOI: 10.1039/JR9540000131
- ²⁸⁹ E. G. Barbosa, L. A. S. Bega, A. Beatriz, T. Sarkar, E. Hamel, M. S. do Amaral, D. P. de Lima, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 2685-2688. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.12.018
- ²⁹⁰ T. Stark, M. Suhartono, M. W. Göbel, M. Lautens, *Synlett* **2013**, *24*, 2730-2734. DOI: 10.1055/s-0033-1339892
- ²⁹¹ J. G. Rodríguez, R. Martín-Villamil, A. Lafuente, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1021-1032. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01628-9
- ²⁹² B. Bogányji, J. Kámán, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9512-9519. DOI: 10.1016/j.tet.2013.08.019
- ²⁹³ A. A. Cant, R. Bhalla, S. L. Pimlott, A. Sutherland, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3993-3995. DOI: 10.1039/C2CC30956D
- ²⁹⁴ E. Kolvari, A. Amoozadeh, N. Koukabi, S. Otokesh, M. Isari, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3648-3651. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.02.073
- ²⁹⁵ A. Brembilla, D. Roizard, J. Schoenleber, P. Lochon, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2330-2336. DOI: 10.1139/v84-397
- ²⁹⁶ T. Hofmann, P. Schieberle, *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 2187-2194. DOI: 10.1021/jf00056a042
- ²⁹⁷ F. Freeman, L. Hengyao, Z. Qingbei, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4350-4354. DOI: 10.1021/jo00094a062
- ²⁹⁸ T Hofmann, P. Schieberle, *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 2187-2194. DOI: 10.1021/jf00056a042
- ²⁹⁹ J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6825-6836. DOI: 10.1021/ja00256a040
- ³⁰⁰ D. M. Tal, S. J. D. Karlish, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3823-3830. DOI: 10.1016/0040-4020(95)00105-H
- ³⁰¹ M. Zhang, H.-F. Jiang, H. Neumann, M. Beller, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1709-1712. DOI: 10.1002/ange.200805531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1681-1684. DOI: 10.1002/anie.200805531
- ³⁰² R. B. de Oliveira, A. BM Vaz, R. O. Alves, D. B. Liarte, C. L. Donnici, A. J. Romanha, C. L. Zani, *Mem. Inst. Oswaldo Cruz* **2006**, *101*, 169-173. DOI: 10.1590/S0074-02762006000200009
- ³⁰³ G. Yin, Z.; Wang, A. Chem, M. Gao, A. Wu, Y. Pan, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3377-3383. DOI: 10.1021/jo702585s
- ³⁰⁴ J. Kagan, S. K. Arora, *Heterocycles* **1983**, *20*, 1941-1943. DOI: 10.3987/R-1983-10-1941
- ³⁰⁵ R. M. Moriarty, O. Prakash, M. P. Duncan, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 789-795. DOI: 10.1080/00397918508063874
- ³⁰⁶ M. A. Heuft, S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2883-2886. DOI: 10.1021/ol016414u

-
- ³⁰⁷ S. Chassaing, A. Alix, T. Boningari, K. S. S. Sido, M. Keller, P. Kuhn, B. Louis, J. Sommer, P. Pale, *Synthesis* **2010**, *9*, 1557-1567. DOI: 10.1055/s-0029-1218733
- ³⁰⁸ R. K. Shirooti, M. Soltani, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9882-9885. DOI: 10.1021/ja504892c
- ³⁰⁹ a) D. M. Tal, S. J. D. Karlish, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3823-3830. DOI: 10.1016/0040-4020(95)00105-H b) F. Qiu, C. Tu, Y. Chen, Y. Shi, L. Song, R. Wang, X. Zhu, B. Zhu, D. Yan, T. Han, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12710-12717. DOI: 10.1002/chem.201001084
- ³¹⁰ J. Lee, T. Ryu, S. Park, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4821-4825. DOI: 10.1021/jo300236u
- ³¹¹ Y.-S. Lin, C.-Y. Lin, D.-Y. Huang, T. Y. R. Tsai, *J. Chin. Chem. Soc.* **2005**, *52*, 849-852. DOI: 10.1002/jccs.200500119