



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

**Synthese von festkörperlumineszenten
Bordifluorid-Enaminon-Komplexen auf Basis einer
Palladium-katalysierten Multikomponentenreaktion**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Janis Dohe
aus Ibbenbüren

Düsseldorf, Oktober 2017

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.2017

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-HeineUniversität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 06. Oktober 2017

(Janis Dohe)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2013 bis Oktober 2017 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die Möglichkeit, meine Promotion unter seiner Leitung durchführen zu dürfen, und für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Für seine immerwährende Ansprechbarkeit und fachliche Beratung bin ich ihm äußerst dankbar.

Ich danke den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises. Ganz besonderer Dank gilt dabei meinen Freunden Alissa Götzinger, Elena Dirksen, Julian Papadopoulos, Dragutin Antovic, Pascal Gesse, Gereon Sommer, Ella Damke und Markus Börgardts sowie meinen Freunden und Laborkollegen Lars May, Tim Meyer, Lucilla Levi und Tobias Deden, welche für die schönste Atmosphäre, die ich mir in einem Chemielabor nur vorstellen kann, verantwortlich waren. Luci und Tobi danke ich darüber hinaus für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Meinen Bachelorstudentinnen Jo Sing Julia Tang und Janina Kossmann bin ich für ihr Engagement und ihre tatkräftige Unterstützung dankbar.

Allen technischen Assistenten/innen, insbesondere Heidi Webers, Dagmar Koschel und Dagmar Riedel, danke ich für ihre freundliche Hilfsbereitschaft. Bei Frau Beuer bedanke ich mich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Dr. Bernhard Mayer danke ich für die Hilfe bei den quantenmechanischen Rechnungen und für die Lösung aller labortechnischen Probleme und Angelegenheiten. Sie sind das Herz des Arbeitskreises, Herr Mayer!

PD Dr. Klaus Schaper danke ich herzlich für die Aufnahme der NMR-Spektren und für die Beantwortung all meiner Fragen bezüglich NMR-Spektren.

Dr. Guido J. Reiß danke ich für die Aufnahme einer Kristallstrukturanalyse.

Meinem Freund und Trainer Ismail Hakan Geyik danke ich für die stetige Unterstützung und Motivation, nicht nur innerhalb des Trainings.

Ich möchte mich zutiefst bei meinen Freunden Sabrina Pompe und Mats Dietrich bedanken. Mit euren Ratschlägen und Denkanstößen wart ihr mir immer ein Wegweiser. Auch für euer Schweigen und eure Ruhe in vielen Situationen bin ich euch zu Dank verpflichtet.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder Gregor Dohe, die immer für mich da sind und die ich während meines Studiums stets an meiner Seite wusste.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form von Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Posterpräsentationen

“Synthesis and optical properties of solid-state fluorescent boron enaminone complexes”,
24. Lecture Conference on Photochemistry, 29. September - 01. October **2014** in Cologne.

“Boron enaminone complexes - Synthesis and optical properties”, 12. Tagung über
Iminiumsalze (IMSAT-12), 14.-17. September **2015** in Goslar.

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis	1
2	Zusammenfassung	5
3	Abstract	9
4	Einleitung und Zielsetzung	13
5	Allgemeiner Teil	20
5.1	Multikomponentenreaktionen	20
5.2	Kreuzkupplungen	24
5.2.1	Sonogashira-Kupplung	27
5.2.2	Alkinone	35
5.3	Chromophore mit AIE-Eigenschaften	38
5.4	Bordifluorid-Enaminon-Komplexe	43
5.4.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht	43
5.4.2	Entwicklung einer Vierkomponentensynthese	49
5.4.3	Modifizierung der Vierkomponentensynthese	59
5.4.4	Strukturaufklärung	60
5.4.5	Photophysikalische Eigenschaften	73
5.4.6	Quantenchemische Rechnungen	92
6	Substitution der Fluorliganden in Bordifluorid-Enaminon-Komplexen	99
6.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht	99
6.2	Substitutionsreaktionen an Bordifluorid-Enaminon-Komplexen	103
6.3	Strukturaufklärung	107
7	Ausblick	116
8	Experimenteller Teil	119
8.1	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik	119
8.2	Eduktsynthesen	120
8.2.1	Synthese von 4-Cyanobenzoylchlorid (1a)	120
8.2.2	Synthese von ((4-Methoxyphenyl)ethinyl)trimethylsilan (2a-TMS)	121

8.2.3	Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)benzotrill (2b-TMS)	122
8.2.4	Synthese von Trimethyl(thiophen-2-ylethinyl)silan (2c-TMS)	123
8.2.5	Synthese von 1-Ethinyl-4-methoxybenzen (2a)	124
8.2.6	Synthese von 4-Ethinylbenzotrill (2b)	125
8.2.7	Synthese von 2-Ethinylthiophen (2c)	126
8.2.8	Synthese des 1,3-Diphenylprop-2-in-1-on (3) ¹²²	127
8.2.9	Synthese des (Z)-1,3-Diphenyl-3-(phenylamino)prop-2-en-1-on (4) ¹²³	128
8.3	Synthesevorschriften und Spektroskopische Daten für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe 5	129
8.3.AV1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AV1) zur kupferfreien Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5	129
8.3.AV2	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AV2) zur Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5	130
8.3.AV3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AV3) zur modifizierten Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5	134
8.3.1	2,2-Difluor-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/Ph))	135
8.3.2	2,2-Difluor-3,4-diphenyl-6-(p-tolyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-Tolyl/Ph/Ph))	136
8.3.3	2,2-Difluor-6-(4-methoxyphenyl)-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-Anisyl/Ph/Ph))	137
8.3.4	2,2-Difluor-6-(2-fluorphenyl)-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(o-F-C ₆ H ₄ /Ph/Ph))	139
8.3.5	6-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-NC-C ₆ H ₄ /Ph/Ph))	140
8.3.6	2,2-Difluor-3,4-diphenyl-6-(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(2-Thienyl/Ph/Ph))	141
8.3.7	2,2-Difluor-6-(4-nitrophenyl)-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-NO ₂ -C ₆ H ₄ /Ph/Ph))	143
8.3.8	2,2-Difluor-3,6-diphenyl-4-(p-tolyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/p-Tolyl/Ph))	144

8.3.9	2,2-Difluor-4-(4-methoxyphenyl)-3,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/p-Anisyl/Ph))	145
8.3.10	4-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-3,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/p-NC-C ₆ H ₄ /Ph))	146
8.3.11	2,2-Difluor-3,6-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/2-Thienyl/Ph))	147
8.3.12	4-Butyl-2,2-difluor-3,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/n-Butyl/Ph))	148
8.3.13	2,2-Difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-Anisyl))	150
8.3.14	3-(4-Chlorophenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-Cl-C ₆ H ₄))	151
8.3.15	2,2-Difluor-3-(4-iodophenyl)-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-I-C ₆ H ₄))	152
8.3.16	2,2-Difluor-3-(3-nitrophenyl)-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/m-NO ₂ -C ₆ H ₄))	153
8.3.17	3-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-NMe ₂ -C ₆ H ₄))	154
8.3.18	3-(2,6-Dimethylphenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃))	156
8.3.19	3-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-NC-C ₆ H ₄))	157
8.3.20	2,2-Difluor-3-(naphtalen-1-yl)-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/1-Naphthyl))	158
8.3.21	3-Benzyl-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/Bn))	159
8.3.22	2,2-Difluor-3-isopropyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/i-Pr))	160
8.3.23	4-Butyl-2,2-difluor-3-phenyl-6-(p-tolyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-Tolyl/n-Butyl/Ph))	162

8.3.24	2,2-Difluor-3,6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-Anisyl/Ph/p-Anisyl))	163
8.3.25	2,2-Difluor-3,4-bis(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/p-Anisyl/p-Anisyl))	164
8.3.26	2,2-Difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(2-Thienyl/Ph/p-Anisyl)).....	165
8.3.27	6-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-NC-C ₆ H ₄ /Ph/p-Anisyl))	167
8.3.28	2,2-Difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4,6-di(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(2-Thienyl/2-Thienyl/p-Anisyl))	168
8.3.29	3-Benzyl-2,2-difluor-4-phenyl-6-(p-tolyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-Tolyl/Ph/Bn)).....	169
8.3.30	2,2-Difluor-4,6-diphenyl-3-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/Ph-C ₂ -Ph))	170
8.4	Synthesevorschriften und Spektroskopische Daten für die Bor-Enaminon-Komplexe 6-9b.....	172
8.4.1	2,2-Diethynyl-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (6)	172
8.4.2	2,2-Bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7a).....	173
8.4.3	3,4,6-Triphenyl-2,2-bis(phenylethynyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7b) ..	175
8.4.4	2,2-Bis((4-cyanophenyl)ethynyl)-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7c)	176
8.4.5	2,2-Bis(3-oxo-3-phenylprop-1-in-1-yl)-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7d).....	177
8.4.6	2-(1-Methyl-3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)-2-(3-oxo-3-phenylprop-1-in-1-yl)-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (8a)	179
8.4.7	2,2-Bis(1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (8b).....	180
8.4.8	3',4',6'-Triphenylspiro[dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaborepin-6,2'-[1,3,2]oxazaborinin]-3'-ium-13-uid (9a).....	182

8.4.9	3',4',6'-Triphenylspiro[benzo[d][1,3,2]dioxaborol-2,2'-[1,3,2]oxazaborinin]-3'-ium-9-uid (9b).....	183
9	Röntgenstrukturdaten der Verbindung 8b.....	185
10	Molekülverzeichnis	187
11	Literaturverzeichnis.....	191

1 Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl (Substituent)
AIE	Aggregationsinduzierte Emission (<i>aggregation-induced emission</i>)
AcOH	Essigsäure
Äq.	Äquivalent(e)
Aryl	Aryl (Substituent)
(Het)aryl	Heteroaryl (Substituent)
Ber.	Berechnet
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	Benzyl (Substituent)
BODIPY	Bordipyrrromethen
br	breites Signal
Bu	Butyl (Substituent)
δ	chemische Verschiebung
CIE	kristallisationsinduzierte Emission (<i>crystallisation-induced emission</i>)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	<i>N</i> -Ethyl-diisopropylamin

Abkürzungsverzeichnis

DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	Dimethylformamid
EE	Ethylacetat
EET	elektronischer Energietransfer (<i>electronic energy-transfer</i>)
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
ESIPT	<i>excited-state intramolecular proton transfer</i>
Et	Ethyl (Substituent)
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
GFP	Grünfluoreszierendes Protein
Hal	Halogen
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPS	Hexaphenylsilol
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl (Substituent)
IR	Infrarot
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	<i>middle</i> , Multiplett
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (<i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization</i>)
MCR	Multikomponentenreaktion (<i>multi-component reaction</i>)
Me	Methyl (Substituent)
MeCN	Acetonitril

Abkürzungsverzeichnis

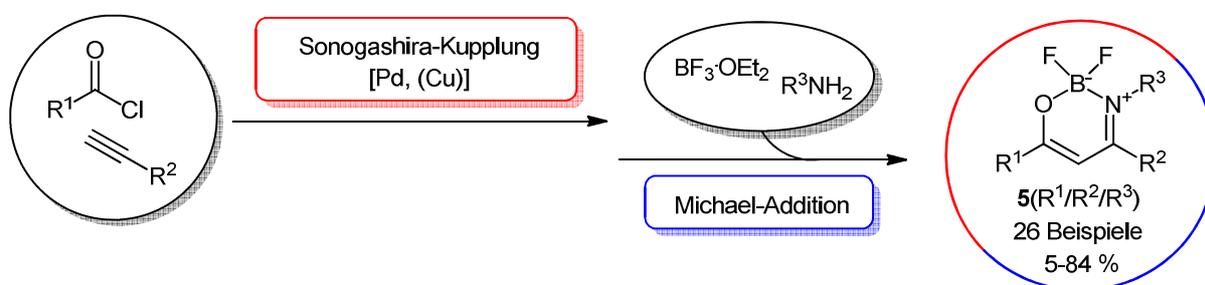
MeOH	Methanol
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse-/Ladungsverhältnis
MW	Mikrowellenbestrahlung
n.i.	nicht isoliert
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>organic light emitting diode</i>)
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl (Substituent)
PhMe	Toluol
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
QY	externe Quantenausbeute (<i>quantum yield</i>)
R	Substituent
RT	Raumtemperatur
s	<i>strong</i> , Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
STED	stimulierte Emissionslöschung (<i>stimulated-emission-depletion</i>)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl (Substituent)
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit, Triplett
TEA	Triethylamin

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl (Substituent)
TMSA	Trimethylsilylacetylen
Vinyl	Vinyl (Substituent)
w	<i>weak</i>

2 Zusammenfassung

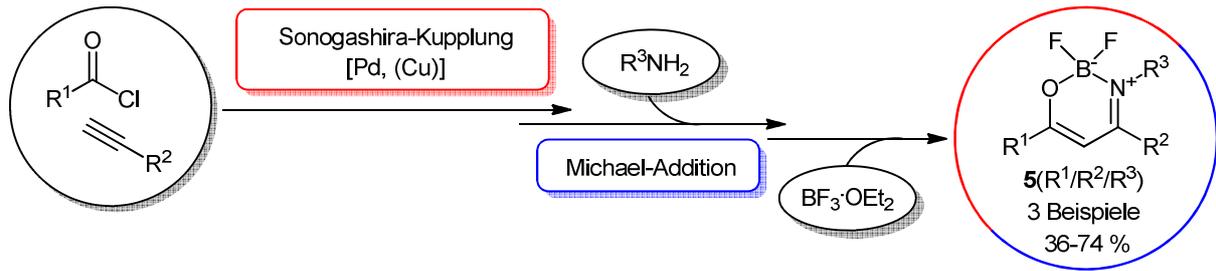
Im Rahmen dieser Arbeit stand die Entwicklung einer Vierkomponentensynthese zur Darstellung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen im Vordergrund, wobei die Anforderungen an moderne Multikomponentenreaktionen (*multi-component Reactions* – MCRs), welche einer „idealen Synthese“ sehr nahekommen, bei der Syntheseplanung mitberücksichtigt wurden.

Diese neue sequentielle Ein-Topf-Reaktion wird zunächst durch eine Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion in Form einer Sonogashira-Kupplung eingeleitet, wobei ein reaktives Alkinon als Zwischenprodukt generiert wird. Die Zugabe von Bortrifluorid-Diethyletherat und eines primärenamins führen schließlich zur Bildung des Bordifluorid-Enaminon-Komplexes. Unter Ausnutzung der drei vorhandenen Diversitätspunkte konnte über ein breites Substratspektrum eine Substanzbibliothek erstellt werden. Insgesamt konnten 26 Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** mit Ausbeuten von 5-84 % synthetisiert werden (Schema 1).



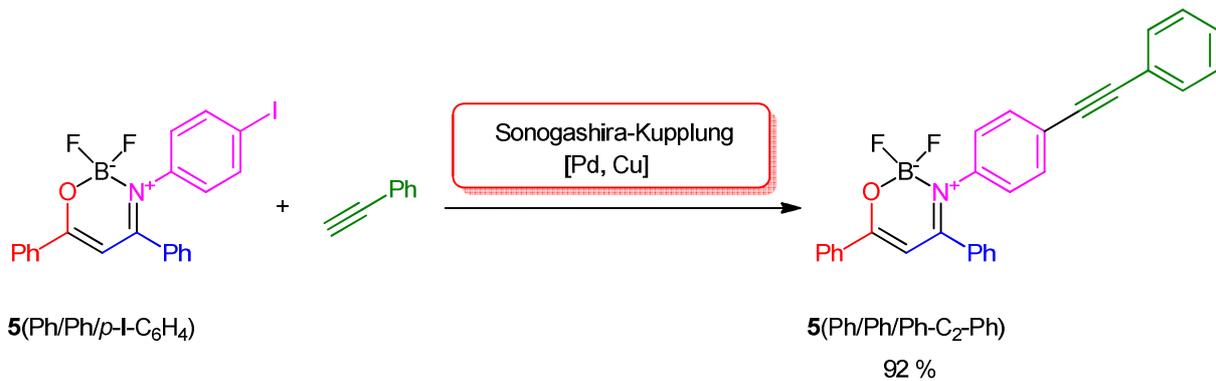
Schema 1. Konzept einer Multikomponentenreaktion zur Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Durch Modifizierung der Reaktionsführung konnten drei weitere Beispiele mit Ausbeuten von 36-74 % hergestellt werden. Diese Modifikation findet darin ihre Berechtigung, dass nun auch elektronenreiche Amine toleriert werden, die bei einer gleichzeitigen Zugabe von Bortrifluorid-Diethyletherat zu einer sehr geringen oder zu keiner Produktbildung führten (Schema 2).



Schema 2. Modifizierung der Multikomponentenreaktion zur Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Tolerierung elektronreicher Amine.

Die Verbindung **5(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph)** konnte durch Sonogashira-Kupplung des Bordifluorid-Enaminon-Komplexes **5(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄)** mit Phenylacetylen dargestellt werden, was eine Möglichkeit von weiteren Modifikationen aufzeigt (Schema 3).

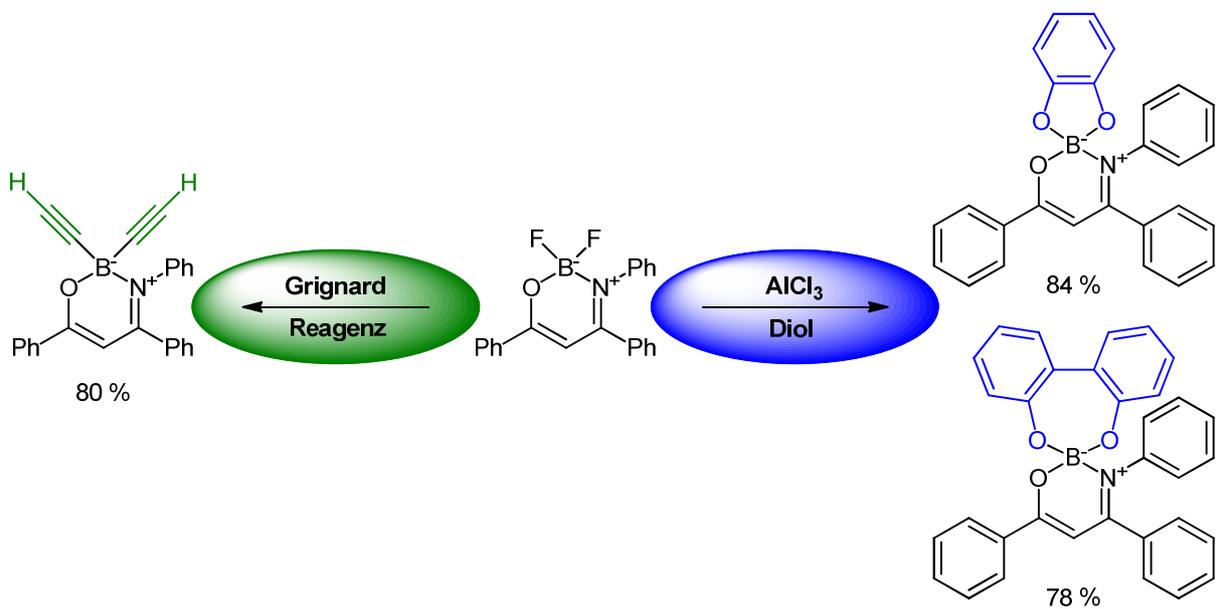


Schema 3. Verwendung des Bordifluorid-Enaminon-Komplexes **5(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄)** als Edukt für eine Sonogashira-Kupplung.

Bordifluorid-Enaminon-Komplexe sind von großem Interesse, da sie aufgrund ihrer aggregationsinduzierten Emission (AIE) Fluoreszenz im Festkörper zeigen, was einen Einsatz dieser Moleküle als chemische Sensoren, biologische Sonden oder in der OLED-Technologie ermöglicht. Aus diesem Grund wurde mittels einer Ulbricht-Kugel die Festkörperfluoreszenz von 26 Verbindungen vermessen. Dabei sollten Substituenteneinflüsse auf Emissionseigenschaften wie die Lage des Emissionsmaximums und die Quantenausbeute untersucht werden. Es wurden Emissionsmaxima von 455-595 nm gemessen mit Quantenausbeuten von 1-39 %. Anhand der Messungen und mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass sich das π -System aus einem Donor-Akzeptor-System zusammensetzt, in welchem die Aminkomponente die Donoreinheit und die Carbonylkomponente die Akzeptoreinheit darstellt. Aus dieser

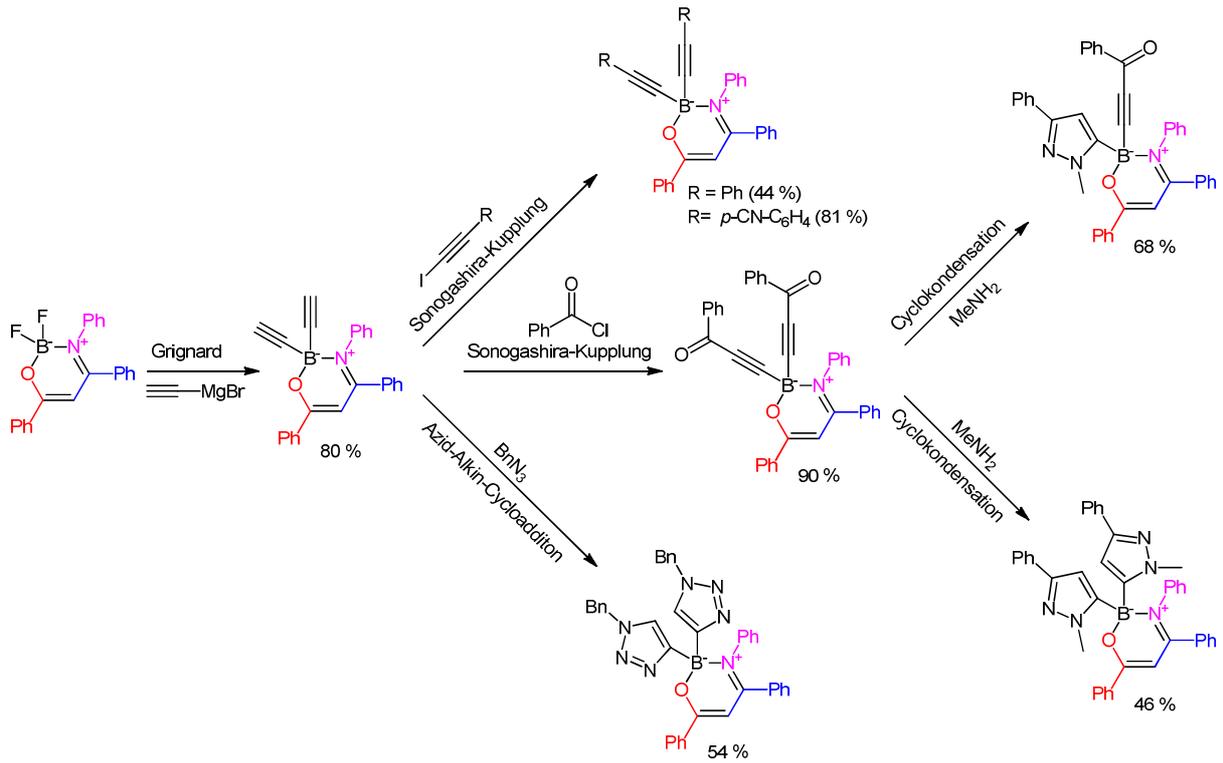
Tatsache heraus kommt es zu einer starken Annäherung der Grenzorbitale, wenn elektronenschiebende Substituenten an der Aminkomponente und elektronenziehende Substituenten an der Carbonylkomponente vorliegen.

Weitere Modifikationen an Bordifluorid-Enaminon-Komplexen lassen sich durch Substitution der Fluoratome erreichen. Dies kann sowohl durch Umsetzung mit Grignard-Reagenzien als auch durch Reaktion mit Diolen in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid geschehen (Schema 4).



Schema 4. Mögliche Substitutionen der Fluoratome in Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Gerade die Substitution mit Ethynylmagnesiumbromid ist vielversprechend, da diese weitere Reaktionspfade öffnet. Beispielsweise wurden weitere Sonogashira-Kupplungen und darauf aufbauende Heterocyclensynthesen durchgeführt (Schema 5).

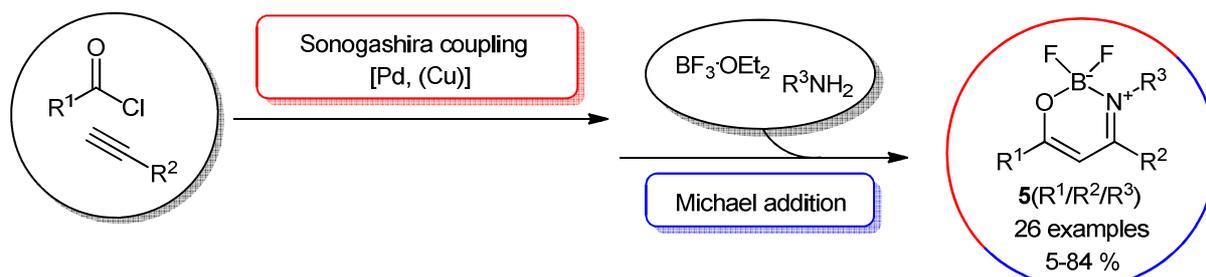


Schema 5. Übersicht über Modifizierungen an Bordifluorid-Enaminon-Komplexen nach Substitution der Fluoratome *via* Grignard-Reagenz.

3 Abstract

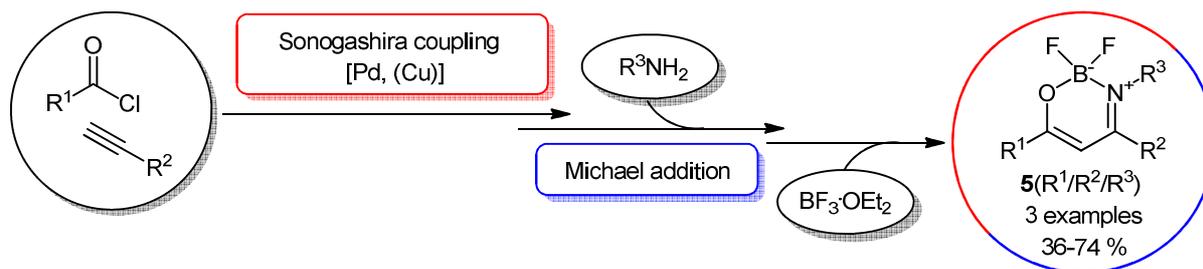
The presented work deals with the development of a new four-component reaction for the synthesis of boron difluoride enaminone complexes in a one-pot fashion. This modern multi-component reaction (MCR) was designed under the aspects of an “ideal synthesis” and fits some of its requirements such as easy available and accessible starting materials and a high diversity.

In this novel sequential one-pot reaction an alkynone is generated *via* palladium-catalyzed cross coupling reaction in form of Sonogashira coupling, followed by the addition of boron trifluoride diethyletherate and an amine to form the boron difluoride enaminone complex. Due to three points of diversity and a broad substrate scope a high diversity is granted, which allows for the creation of a substance library. All in all, 26 boron difluoride enaminone complexes **5** with yields ranging from 5 to 84 % could be synthesized by this method (Scheme 1).



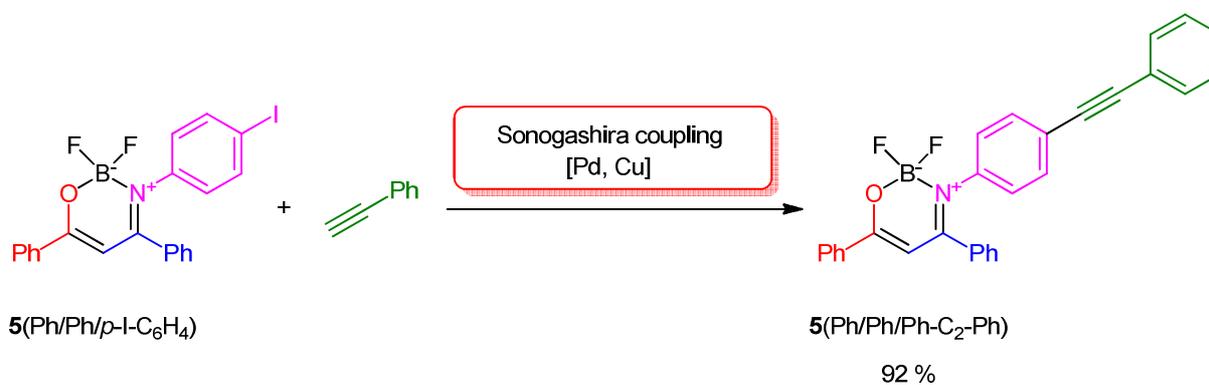
Scheme 1. Concept of a multi-component reaction for the preparation of boron difluoride enaminone complexes.

By a small modification of the reaction path, three more compounds with yields from 36 to 74 % could be obtained. This modification allows for the successful implementation of electron rich amines, which did not react when the amine and boron trifluoride diethyletherate had been added simultaneously (Scheme 2).



Scheme 2. Modification of the multi-component reaction for the preparation of boron difluoride enaminone complexes that enables the incorporation of electron rich amines.

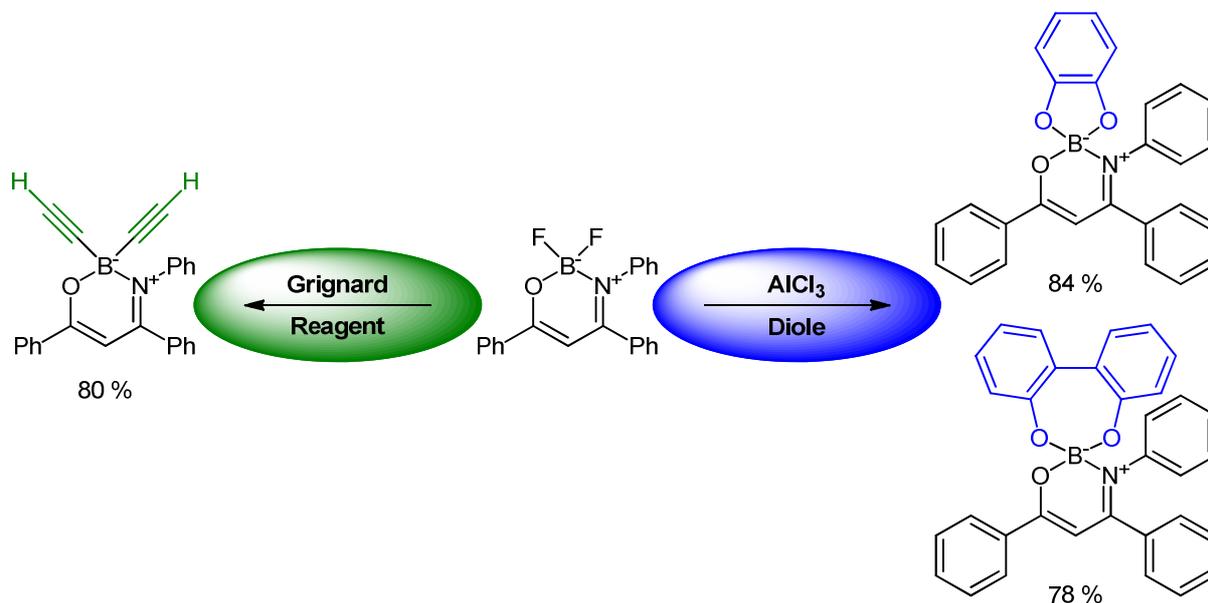
The boron difluoride enaminone complex **5**(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph) has been formed by Sonogashira coupling of **5**(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄) with phenylacetylene. This shows the option of using these compounds as starting material and allowing further modifications (Scheme 3).



Scheme 3. Boron difluoride enaminone complex **5**(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄) employed as a reagent for Sonogashira coupling.

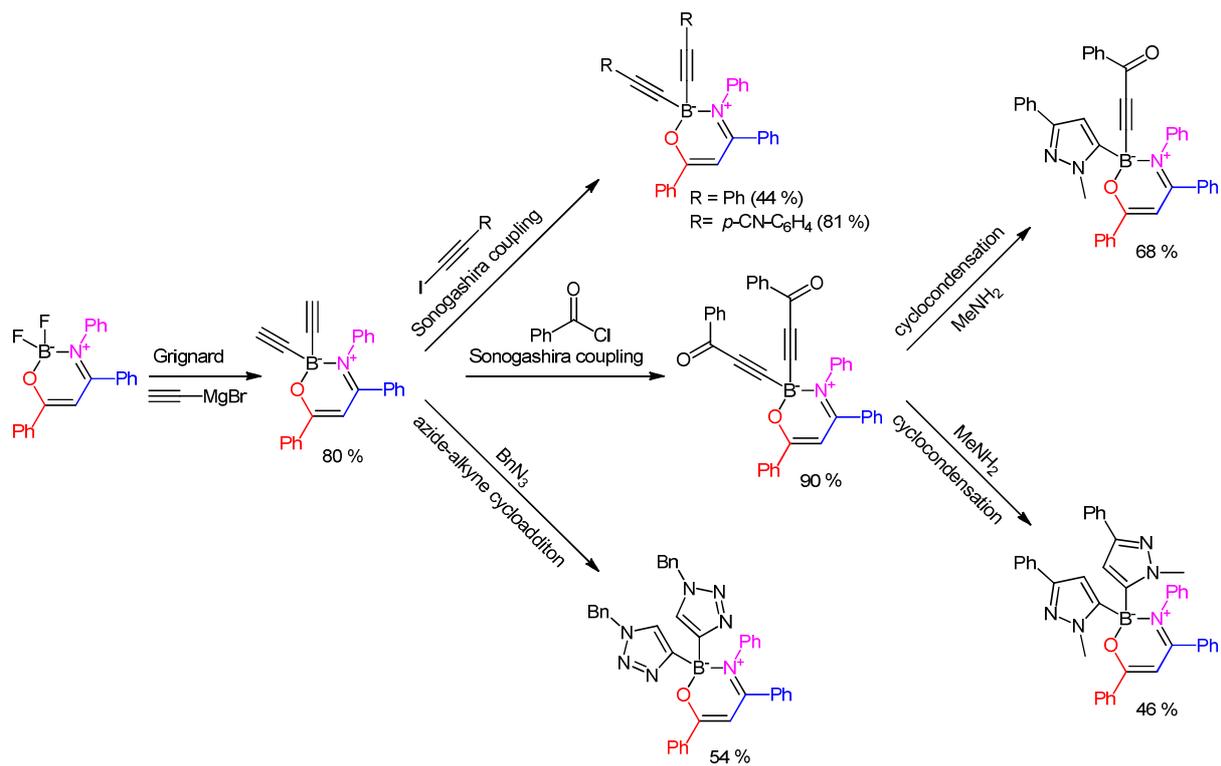
Since boron difluoride enaminone complexes show aggregation-induced emission (AIE) it is important to investigate the optical properties of these compounds. Their fluorescence exhibited in the solid-state allows for an application as chemical sensors, as biological probes or in OLED technologies. The solid-state fluorescence of 26 complexes has been measured and the influence of different substituents on fluorescence properties like emission maxima (λ_{max}) and external quantum yields (QY) has been determined. Emission maxima from 455 to 595 nm with quantum yields between 1-39 % could be observed. From the measurements of the solid-state fluorescence and assisted by quantum mechanical computations it was shown that the π -system consists of a donor-acceptor-unit, in which the amine moiety acts as a donor and the carbonyl moiety as an acceptor. In consideration of this, a lower energy gap of the frontier orbitals can be achieved by attaching an electron withdrawing group to the carbonyl group and an electron donating group to the amine.

Further modifications of the boron difluoride enaminone complexes can be achieved by substitution of the fluorine atoms. This can be realized either by reaction with Grignard reagents or by reaction with a diole in presence of aluminium trichloride (Scheme 4).



Scheme 4. Different ways of substituting the fluorine atoms in boron difluoride enaminone complexes.

Especially, the reaction with a Grignard reagent is promising. The substitution of the fluorine atoms with ethynylmagnesium bromide opens new pathways for further Sonogashira coupling reactions and the formation of heterocycles (Scheme 5).



Scheme 5. Modifications of boron difluoride enaminone complexes after substitution of the fluorine atoms *via* Grignard reagent.

4 Einleitung und Zielsetzung

Licht hatte schon immer eine enorm große Bedeutung für den Menschen und die große Faszination, die es auf ihn ausübt, veranlasste ihn dazu, lichtemittierende Prozesse zu entschlüsseln und somit neue Technologien zu entwickeln. Aufgrund dessen wurde das Jahr 2015 durch die Generalversammlung der Vereinten Nationen zum „Internationalen Jahr des Lichts und der lichtbasierten Technologien“ gekürt. Es sollte die Menschen sowohl an die Bedeutung von Licht als Ursprung allen Lebens als auch an die auf Licht basierenden technologischen Errungenschaften erinnern.¹

Als Licht wird der für das menschliche Auge sichtbare Teil der elektromagnetischen Strahlung bezeichnet, welcher sich über einen Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm erstreckt (Abbildung 1).

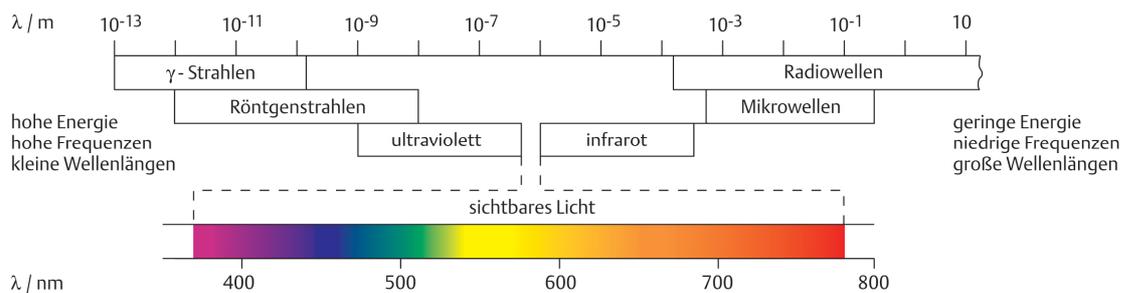


Abbildung 1. Das elektromagnetische Spektrum.²

Seit jeher sind die Menschen fasziniert von Lichterscheinungen, wie beispielsweise das Leuchten der Polarlichter oder das Brennen des weißen Phosphors. Die Aufgabe der Wissenschaftler liegt darin, sich mit den Ursachen und den Nutzen solcher allgemein als Lumineszenz³ bezeichnete Phänomene zu beschäftigen. Dabei können unterschiedliche Gründe für ihr Auftreten angeführt werden. So können Systeme z.B. durch chemische Reaktionen, elektrische Felder oder durch die Aufnahme von Photonen angeregt werden und diese Energie anschließend wieder in Form von Licht abgeben.

Viele der in dieser Arbeit thematisierten Moleküle zeigen Photolumineszenz. Dies beschreibt den Prozess, bei dem Materie in der Lage ist, Energie in Form von Licht zu emittieren, welche zuvor als Photonen absorbiert wurde. Auf Photolumineszenz basierende Technologien finden sich beispielsweise in Medizin, Materialwissenschaften oder der

alternativen Gewinnung von Energie wieder. Im Jahre 2008 wurde der Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung und Weiterentwicklung des grünfluoreszierenden Proteins (GFP) an Shimomura, Chalfie und Tsien vergeben.⁴ Das GFP ist ein 1962 erstmals von Shimomura beschriebenes Protein, welches bei Anregung mit blauem oder ultraviolettem Licht grün fluoresziert.⁵ So ist es durch Verknüpfung mit einem anderen Protein möglich, dessen räumliche und zeitliche Verteilung im Organismus zu verfolgen.⁶

Nicht nur in biologischen Sonden, sondern auch in chemischen Sensoren spielen Fluoreszenzfarbstoffe eine zunehmend wichtige Rolle. Diese dienen etwa zur Untersuchung von Schadstoffen, Metallionen und pH-Werten in Gewässern sowie dem Messen von O₂- oder CO₂-Konzentrationen. Der Einsatz von Luminophoren in chemischen Sensoren birgt einige Vorteile. Vor allem stechen dabei die durch die hohe Empfindlichkeit der Luminophore bedingte Messgenauigkeit und die Möglichkeit, kontinuierliche Veränderungen der Messwerte zu beobachten, heraus.⁷

Die Vergabe des Nobelpreises für Chemie an Hell, Betzig und Moerner im Jahre 2014 für die Entwicklung des STED-Mikroskops unterstreicht ein weiteres mal die enorme aktuelle Bedeutung für die Erforschung von Fluoreszenzfarbstoffen.⁸ Dabei handelt es sich um ein hochauflösendes Fluoreszenzmikroskop, welches mittels stimulierter Emissionslöschung (*stimulated-emission-depletion* - STED) von Fluoreszenzfarbstoffen die Abbe'sche Auflösungsgrenze von 200 nm umgeht.⁹

Besonders auf dem Gebiet der Materialwissenschaften gewinnen Fluoreszenzfarbstoffe zunehmend an Bedeutung. In der Beleuchtungstechnologie werden organische Farbstoffe in organischen Leuchtdioden (*organic light emitting diode* - OLED) verbaut, welche zu einer Reduzierung der benötigten Beleuchtungselektrizitätsleistung dienen. Neben der positiven Energiebilanz bestechen organische Leuchtdioden dadurch, dass sie großflächig und kostengünstig durch Druckverfahren hergestellt werden können.¹⁰ Dadurch, dass die Farbstoffe in der OLED-Technologie als dünner Film aufgetragen werden, sind die OLEDs meist nicht wesentlich dicker als das Substrat, auf dem die Farbstoffe aufgetragen werden. Dies ermöglicht die Produktion von schlanken und teilweise auch flexiblen Displays, die sich etwa aufrollen lassen.¹¹ Darüber hinaus bestechen sie oftmals durch ihren hohen Farbkontrast. Ein wesentlicher Nachteil der OLEDs besteht in der geringen Lebensdauer¹² im Vergleich zu den herkömmlichen anorganischen LEDs. Gerade dann, wenn die Farbstoffe

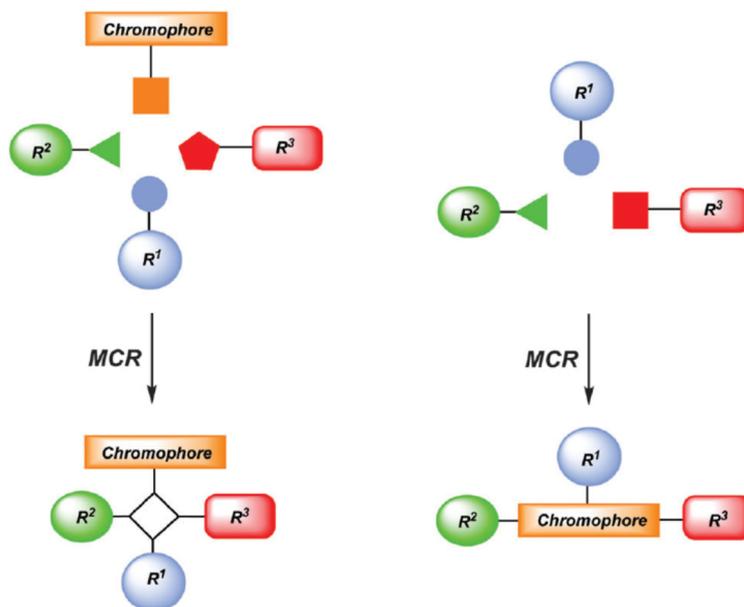
als dünne Schichten aufgetragen werden, sind sie sehr anfällig für eine Zerstörung durch Wasser und Sauerstoff. Dadurch kommt es zu einer vergleichsweise schnellen Verminderung der Leuchtdichte und Farbqualität.

Dass ein Großteil der Fluorophore nur in Lösung bei geringer Konzentration zu fluoreszieren vermag, erweist sich für die meisten Anwendungen als problematisch. Seit Beginn des 21. Jahrhunderts begann eine intensive Erforschung von Fluorophoren, die im Festkörper, beziehungsweise mit zunehmender Aggregation der Moleküle, Fluoreszenzerscheinungen zeigen.¹³ Zu dieser Klasse von Fluorophoren gehören beispielsweise die in dieser Arbeit thematisierten Bordifluorid-Enaminon-Komplexe. Neben der Untersuchung der Eigenschaften dieser Substanzen besteht auch ein reges Interesse an ihrer Herstellung, welche an ökologische und ökonomische Bedingungen geknüpft ist.

Dem organischen Chemiker stellt sich somit heutzutage längst nicht nur die Aufgabe, gezielt ein bestimmtes Molekül zu synthetisieren. Ihm stellen sich viele Herausforderungen hinsichtlich der Synthese an sich. Nach Möglichkeit soll diese nicht nur das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute liefern, sondern auch experimentell einfach und sicher, kostengünstig und umweltfreundlich sein. Dabei wäre es von Vorteil, wenn leicht zugängliche Ausgangsstoffe in einem Schritt vollständig zum Produkt miteinander reagieren. Multikomponentenreaktionen (*multi-component reactions* – MCRs) sind bemüht, diesen Ansprüchen gerecht zu werden.¹⁴ Im Gegensatz zu den konventionellen Reaktionen, bei denen jeder Reaktionsansatz vor der Zugabe eines weiteren Edukts zunächst aufgearbeitet werden muss, wird bei Multikomponentenreaktionen das Produkt einer mehrstufigen Reaktion in einem Ein-Topf-Verfahren erhalten. Seit ihrer Entdeckung in den frühen 1970er Jahren spielen Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen bei der Entwicklung moderner MCRs oftmals eine tragende Rolle. Der Einsatz solcher Katalysatoren birgt den Vorteil, reaktive Intermediate unter meist milden Reaktionsbedingungen zu erzeugen, die dann mit weiteren Reagenzien zu komplexen Zielstrukturen weiterreagieren können.

MCRs stellen gerade für die Synthese von funktionellen Farbstoffen ein zunehmend beliebtes Werkzeug dar. Dabei existieren zwei unterschiedliche Konzepte. So besteht zum einen die Möglichkeit, einen bereits existierenden Chromophor mit anderen Komponenten zu verknüpfen, um dadurch seine elektronischen Eigenschaften zu verändern. Das andere

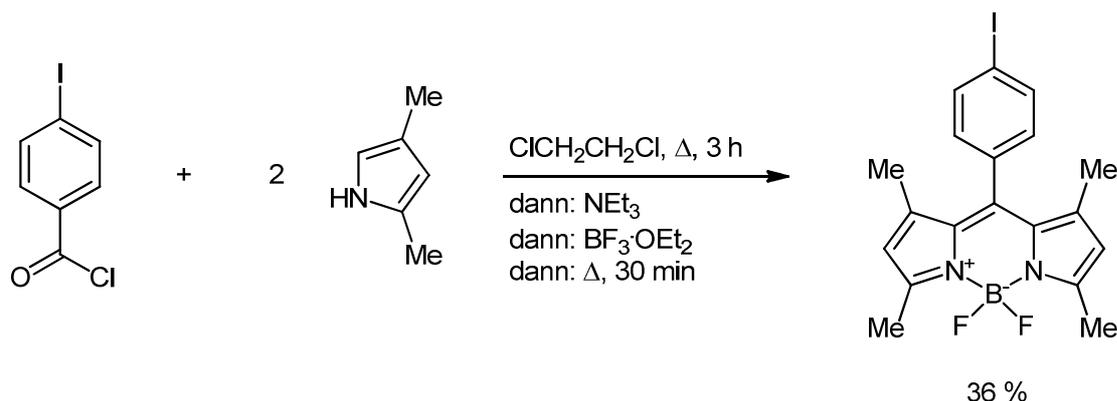
Konzept sieht vor, aus einfachen Startmaterialien neue π -Elektronensysteme aufzubauen (Schema 6).¹⁵



Schema 6. Die Verknüpfung eines Chromophors mit anderen Komponenten mittels MCR (links) und die Verknüpfung einfacher Startmaterialien zu neuen Chromophoren durch MCRs (rechts).¹⁵

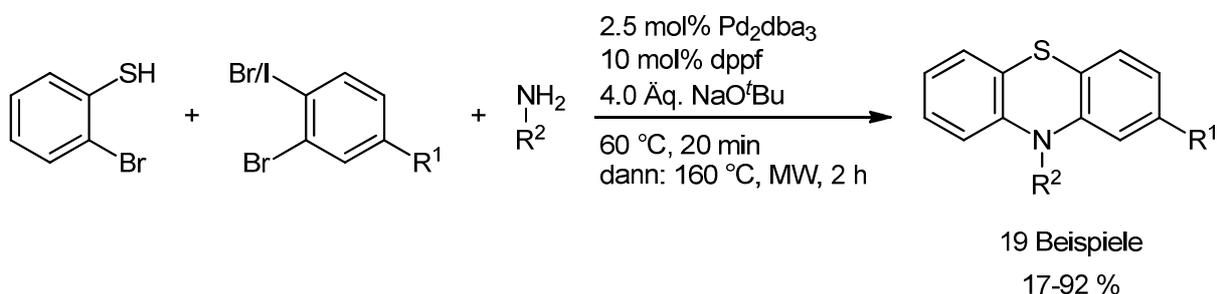
Organobor-Komplexe sind bereits seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannt. Erst in den 1950er Jahren jedoch stieg das Interesse an ihrer Erforschung aufgrund ihrer ausgeprägten Fluoreszenz. Heutzutage ist gerade in den Materialwissenschaften die Festkörperfluoreszenz einiger dieser Komplexe von besonderem Interesse, da diese eine Anwendung von Organobor-Komplexen als emittierende Komponente in OLEDs ermöglicht.

BODIPY-Komplexe gehören zu den meistuntersuchten Organobor-Komplexen und sind bereits in zahlreichen Applikationen, wie beispielsweise in lumineszenten biomolekularen Markern, Laserfarbstoffen, Lichtabsorbern und in optischen Schaltern zu finden. Im Jahre 2000 veröffentlichten Burgess und seine Mitarbeiter eine effiziente Ein-Topf-Reaktion zur Gewinnung der begehrten BODIPY-Komplexe, bei der zunächst ein aromatisches Säurechlorid mit zwei Äquivalenten eines Pyrrols reagiert. Nach erfolgter Zugabe von Triethylamin und Bortrifluorid-Diethyletherat wird schließlich der BODIPY-Komplex erhalten (Schema 7).¹⁶



Schema 7. MCR zur Synthese von BODIPY-Komplexen nach Burgess.

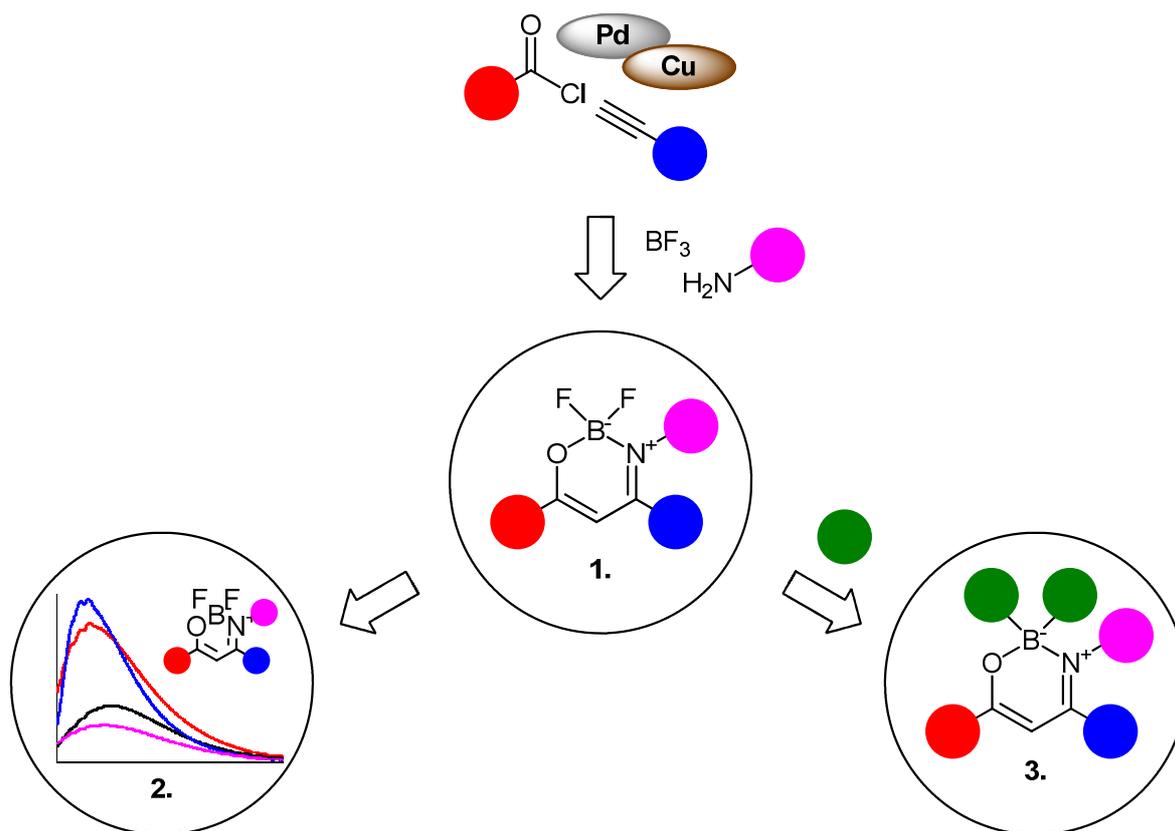
Für die Synthese von Farbstoffen, wie beispielsweise Phenothiazinen (Schema 8), wird heutzutage gerne auf Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen zurückgegriffen, deren Vorteil ihre hohe Diversität darstellt. So lässt sich nicht einfach nur eine hohe Anzahl unterschiedlicher Moleküle darstellen, sondern auch gezielt Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Farbstoffe nehmen, da für ihre Synthese in der Regel ein breites Substratspektrum zur Verfügung steht.



Schema 8. Palladium-katalysierte Reaktion zur Synthese von 2,10-disubstituierten Phenothiazinen.¹⁷

Bordifluorid-Enaminon-Komplexe zeigen eine intensive Fluoreszenz im festen Aggregatzustand, sind aber im Vergleich zu den BODIPY-Komplexen bislang wenig erforscht. Gerade bei ihrer Synthese wird in der Literatur meist auf Reaktionen der „klassischen“ organischen Chemie zurückgegriffen, was oftmals zu Ungunsten von Effizienz und Diversität geht.

Aufgrund des steigenden Interesses an festkörperfluoreszenten Bordifluorid-Enaminon-Komplexen und dem Anspruch an eine ideale Synthese ergeben sich maßgeblich drei Ziele für die vorliegende Arbeit (Schema 9).



Schema 9. Übersicht über die Ziele in der vorliegenden Arbeit.

1) Entwicklung einer effizienten Mehrkomponentenreaktion zur Darstellung von Bor-Enaminon-Komplexen

Die Entwicklung einer modernen Synthesestrategie zur Darstellung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen steht zunächst im Vordergrund. Hierbei dient die Sonogashira-Kupplung der Generierung eines Alkinons, welches im Anschluss *in situ* in einem Ein-Topf-Verfahren zum Bordifluorid-Enaminon-Komplex umgesetzt wird.

2) Untersuchung photophysikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit der Struktur

Die photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten Bordifluorid-Enaminon-Komplexe werden untersucht. Dabei sollen Einflüsse unterschiedlicher Substituenten auf Eigenschaften wie Emissionsmaximum und externe Quantenausbeute dargestellt werden.

3) Modifizierungen von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen

Untersuchungen sollen zeigen, inwiefern sich Bordifluorid-Enaminon-Komplexe weiter modifizieren lassen. Dabei steht vor allem die Substitution der Fluorliganden im Vordergrund. Dies wird durch eine Umsetzung mit Grignard-Reagenzien oder einer Kombination aus Aluminiumtrichlorid und eines Diols erreicht.

5 Allgemeiner Teil

5.1 Multikomponentenreaktionen

In Hinblick auf die heutzutage zunehmend an Bedeutung gewinnende Nachhaltigkeit werden an die moderne Organische Chemie eine Vielzahl von Ansprüchen gestellt. Synthesen sollen möglichst sowohl ökonomisch als auch ökologisch sein. Die Entwicklung neuartiger Synthesen orientiert sich an dem 1975 von Hendrickson geprägten Begriff der „idealen Synthese“¹⁸, welcher im Laufe der Zeit einige Ergänzungen erfahren hat.¹⁹ In der Praxis ist eine ideale Synthese nur hypothetisch realisierbar (Abbildung 2), so dass dies nur ein Konzept darstellt und bei der Syntheseplanung zwangsläufig Kompromisse eingegangen werden müssen.

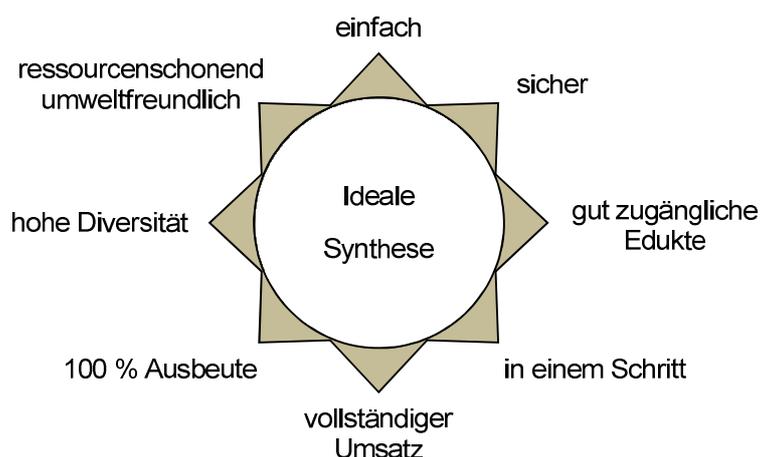


Abbildung 2. Die Anforderungen einer „idealen Synthese“.²⁰

Eine ideale Synthese sollte zunächst einfach und sicher durchführbar sein. Dabei ist es wünschenswert, dass leicht zugängliche Ausgangsstoffe in einem Schritt vollständig zum gewünschten Produkt reagieren, welches erstrebenswerter Weise in quantitativer Ausbeute erhalten werden soll. Die Synthese soll eine hohe Diversität gewährleisten, d.h. eine große Anzahl an strukturverwandten Edukten umsetzen können. In diesem Zusammenhang ist auch eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen vonnöten. Zu guter Letzt soll die ideale Synthese zugleich auch ökologischen Ansprüchen und Standards gerecht werden, wie z.B. wenig Abfall in Form von Nebenprodukten erzeugen.

Moderne Multikomponentenreaktionen (MCRs)²¹ erfüllen viele dieser Ansprüche. Das Konzept solcher Reaktionen basiert auf der Generierung reaktiver Intermediate, die ohne vorausgehende Isolierung in einem Ein-Topf-Verfahren weiterreagieren können. Dabei werden konsekutive MCRs, sequentielle MCRs und Dominoreaktionen unterschieden (Abbildung 3).

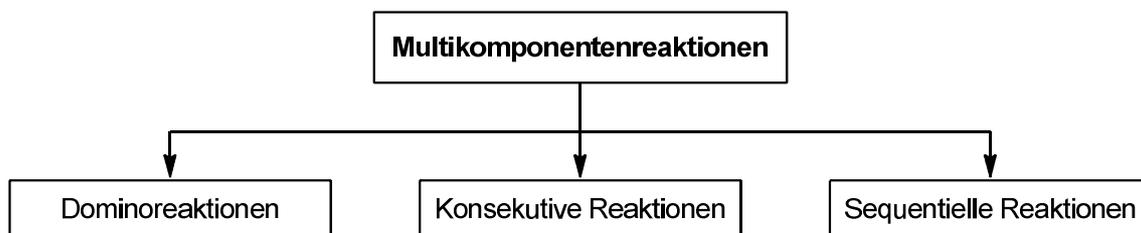
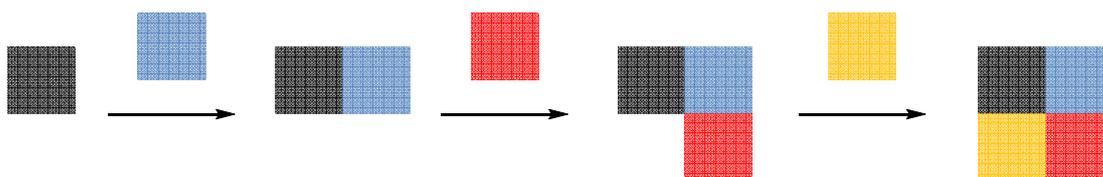


Abbildung 3. Gliederung der Multikomponentenreaktionen.

Dominoreaktionen gelten als anspruchsvollster Typ von MCRs, da sich alle an der Reaktion beteiligten Stoffe von Beginn an im Reaktionsgefäß befinden und selbstorganisiert zum Endprodukt reagieren. Konsekutive MCRs und sequentielle MCRs unterscheiden sich von Dominoreaktionen insofern, dass die Edukte nach Teilreaktionen hinzugegeben werden. Bei der konsekutiven Reaktionsführung werden die Reaktionsbedingungen für die einzelnen Reaktionsschritte variiert, während diese bei sequentiellen MCRs über die gesamte Sequenz hinweg konstant bleiben (Abbildung 4).²²

konsekutive bzw. sequentielle Multikomponentenreaktion



Dominoreaktion

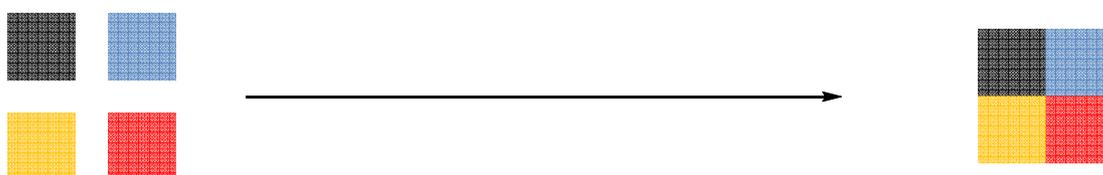
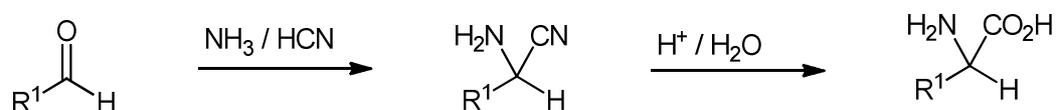


Abbildung 4. Vergleich unterschiedlicher Typen von Multikomponentenreaktionen.

Dabei sind Multikomponentenreaktionen keineswegs ein Phänomen der jüngeren chemischen Geschichte. Ihren Ursprung kann man in der 1850 von Strecker²³ publizierten

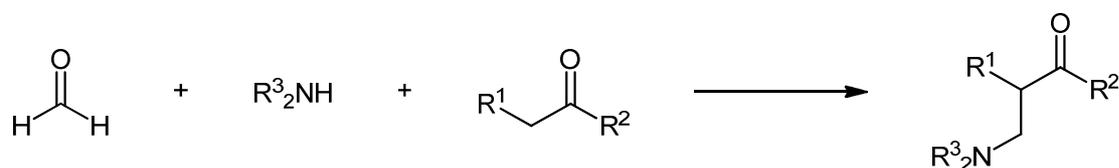
Synthese zur Darstellung von Aminosäuren aus Aldehyden, Ammoniak und Cyanwasserstoff festlegen (Schema 10).



Schema 10. Strecker-Synthese zur Darstellung von Aminosäuren.

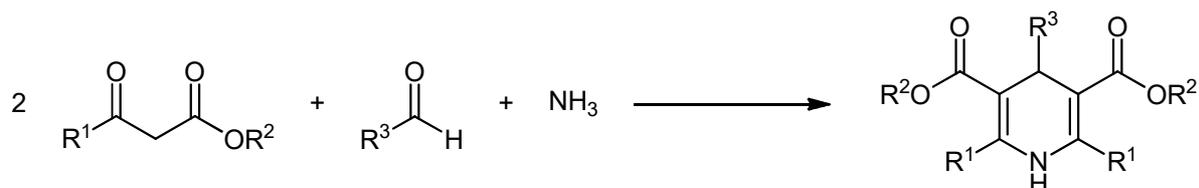
Mittlerweile steht dem Chemiker ein breites Spektrum von Multikomponentenreaktionen zur Verfügung. An dieser Stelle sollen einige wichtige Vertreter vorgestellt werden, die auch heute noch, wenn auch in weiterentwickelter Form, eine große Bedeutung besitzen.²⁴

Die Mannich-Reaktion von 1912 stellt eine Methode dar, um C-H-azide Verbindungen einer Aminomethylierung zu unterziehen (Schema 11).²⁵ Das Amin greift dabei zunächst nukleophil an der Carbonylgruppe des Formaldehyds an. Nach Dehydratisierung reagiert die Schiff'sche Base in einer elektrophilen Additionsreaktion mit einem Enol zum Produkt, der Mannich Base.



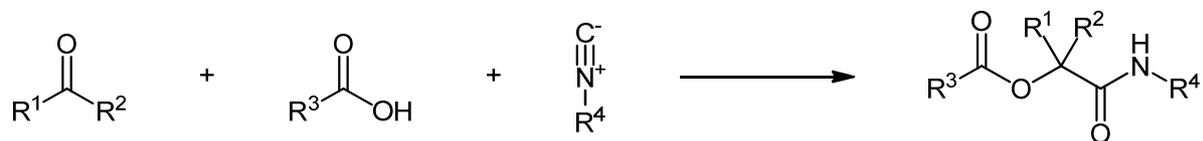
Schema 11. Mannich-Reaktion.

1881 entwickelte Hantzsch eine Synthese von Dihydropyridinen²⁶, welche bis heute eine enorme Bedeutung hat (Schema 12).²⁷ Zunächst erfolgt eine Knoevenagel-Reaktion eines β -Ketoesters mit einem Aldehyd. In einem Folgeschritt kondensiert das Zwischenprodukt mit Ammoniak und einem weiteren Molekül des β -Ketoesters in einer Dreikomponenten-Reaktion zum Dihydropyridin. Anschließend kann durch Oxidation an einem Festphasenkatalysator das Pyridin gebildet werden.



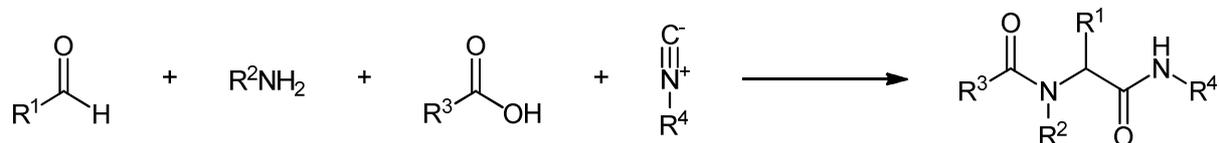
Schema 12. Hantzsch-Synthese zur Darstellung von Dihydropyridinen.

Zu den moderneren Multikomponentenreaktionen gehören beispielsweise die Passerini- oder die Ugi-reaktion. Bei der 1921 von Passerini beschriebenen Dreikomponentensynthese werden α -Hydroxycarboxamide aus der Reaktion eines Ketons oder Aldehyds mit einer Carbonsäure und einem Isocyanid erzeugt (Schema 13).²⁸



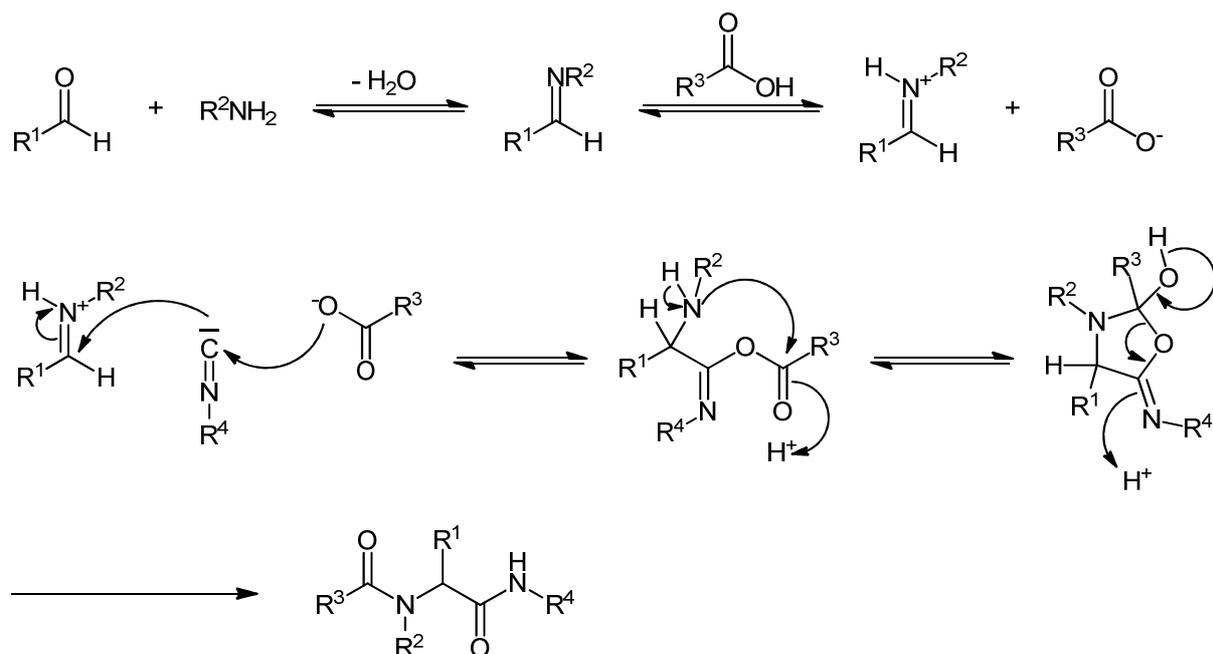
Schema 13. Passerini-Dreikomponentensynthese.

Besonders die Ugi-Vierkomponentensynthese, welche aufgrund des zusätzlichen Einsatzes eines Amins eine Erweiterung zur Passerini-Dreikomponentenreaktion darstellt, ist heutzutage ein mächtiges Werkzeug zur Gewinnung von α -Aminoacylamiden (Schema 14).²⁹



Schema 14. Ugi-Vierkomponentensynthese.

Im Folgenden soll der Mechanismus der Ugi-Reaktion vorgestellt werden, um die Bedeutung der Generierung von reaktiven Intermediaten in MCRs zu verdeutlichen (Schema 15).³⁰



Schema 15. Der Mechanismus der Ugi-Vierkomponentensynthese.

Zunächst bildet sich aus dem Aldehyd und dem Amin ein Imin. Dieses wird durch die Carbonsäure zum Iminium-Ion protoniert und im Anschluss vom Isocyanid angegriffen, welches wiederum als Target für das Carbonsäure-Anion dient. Die Mumm-Umlagerung im letzten Schritt ist als einziger Reaktionsschritt nicht reversibel und ist somit die Triebkraft für die gesamte Reaktionssequenz.

Die Generierung reaktiver Intermediate stellt also ein Schlüsselkonzept in der Entwicklung neuer MCRs dar. In der heutigen Zeit werden dafür oftmals Kreuzkupplungsreaktionen in Betracht gezogen.³¹ Diese Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen bedienen ein breites Spektrum an einzusetzenden Substraten, verfügen häufig über eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und verlaufen in vielen Fällen unter milden Reaktionsbedingungen ab. Diese Eigenschaften kommen den Anforderungen an eine diversitätsorientierte Synthese über MCRs entgegen.

5.2 Kreuzkupplungen

Eine herausragende Bedeutung in der Organischen Chemie besitzt die Knüpfung von neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Besonders der Aufbau von sp^2 - sp^3 -, sp^2 - sp^2 - und sp^2 - sp -Bindungen stellt für die klassische Organische Chemie häufig eine Herausforderung dar.

Mit der Erfindung der Kreuzkupplungsreaktionen wurde dem Chemiker ein Werkzeug an die Hand gegeben, das diese Problematik lösen und die organische Synthesechemie weitgehend revolutionieren würde. Bei Kreuzkupplungsreaktionen handelt es sich um Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen, bei denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden. Die überragende Bedeutung Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen wurde 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie an Heck, Negishi und Suzuki gewürdigt.³²

Im Folgenden soll eine kurze Einführung in die Entwicklung der Kreuzkupplungsreaktionen gegeben und ihre wichtigsten Vertreter vorgestellt werden.

Die erste übergangsmetallbasierende Reaktion zur C-C-Bindungsknüpfung, welche als Wegbereiter für die modernen Kreuzkupplungsreaktionen diente, entwickelten Stephens und Castro im Jahr 1963.³³ Dabei reagiert ein Kupferacetylid mit einem Arylhalogenid in

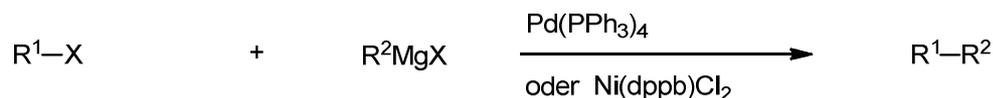
siedendem Pyridin zu einem internen Alkin (Schema 16). Zu den Nachteilen dieser Reaktion zählen zum einen die drastischen Reaktionsbedingungen und zum anderen der stöchiometrische Einsatz des Kupferacetylids.



X = I, Br, Cl

Schema 16. Stephens-Castro-Kupplung mit einer stöchiometrischen Menge Kupferacetylid.

In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts begann eine rasante Entwicklung der Kreuzkupplungsreaktionen. Kumada publizierte 1972 eine Palladium- bzw. Nickel-katalysierte Reaktion von Grignard-Reagenzien mit Vinyl- bzw. Arylhalogeniden (Schema 17).³⁴



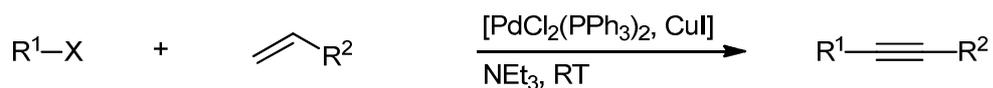
R¹ = Aryl, Vinyl, Alkyl

R² = Aryl, Vinyl

X = Cl, Br, I

Schema 17. Kumada-Kupplung von Grignard-Reagenzien mit Vinyl- und Arylhalogeniden.

Im Jahre 1972 publizierte Heck eine Palladium-katalysierte Reaktion zur direkten Olefinierung von Aryl- und Vinylhalogeniden (Schema 18).³⁵



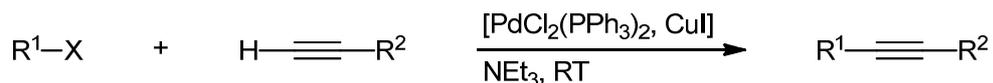
R¹ = Vinyl, Aryl

R² = H, Ph, CH₂OH

X = I, Br, OTf

Schema 18. Heck-Reaktion zur Olefinierung von Aryl- und Vinylhalogeniden.

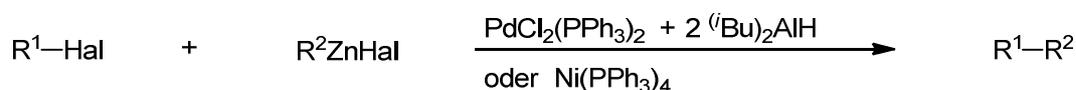
In Anlehnung an die vorangegangenen Arbeiten von Stephens und Castro, veröffentlichten Sonogashira und Hagihara 1975 eine Palladium-Kupfer-katalysierte Alkinylierungsmethode, deren Reaktionsbedingungen wesentlich milder sind (Schema 19).³⁶



R¹ = Vinyl, Aryl
 R² = H, Ph, CH₂OH
 X = I, Br, Cl

Schema 19. Sonogashira-Kupplung zur Alkinylierung von Aryl- und Vinylhalogeniden.

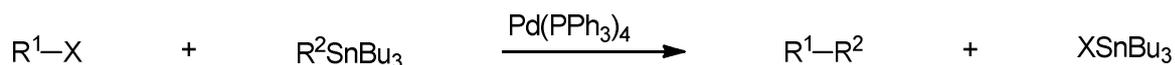
Negishi entwickelte 1977 eine Kreuzkupplungsreaktion unter Palladium- bzw. Nickel-Katalyse, bei der Arylhalogenide mit Zinkorganyle zu unsymmetrischen Biarylen gekuppelt werden (Schema 20).³⁷



R¹ = Alkenyl, Aryl, Allyl, Benzyl, Propargyl
 R² = Alkenyl, Aryl, Alkyl, Benzyl, Allyl

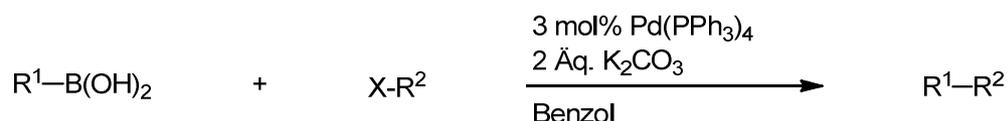
Schema 20. Negishi-Kupplung zur Darstellung von Biarylen.

Während dieser Zeit entwickelten Stille und Milstein eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Halogeniden und Pseudohalogeniden mit Stannanen (Schema 21).³⁸ Die Reaktion besticht vor allem durch Vielseitigkeit, da eine überaus hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besteht. Die hohe Toxizität von Organozinnverbindungen ist jedoch ein großer Nachteil der Stille-Kupplung.



Schema 21. Stille-Kupplung von Stannanen mit Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden.

Suzuki und Miyaura publizierten 1979 eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Organoboronsäuren und Arylhalogeniden (Schema 22).³⁹



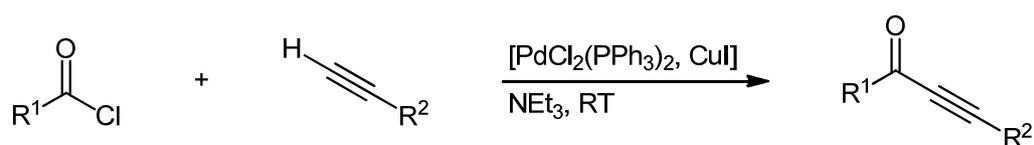
R¹ = Aryl
 R² = Aryl
 X = Br, I, OTf

Schema 22. Erste Suzuki-Kupplungen von Organoboronsäuren mit Arylhalogeniden.

Im Laufe der Jahre erfuhren Kreuzkupplungsreaktionen stetige Weiterentwicklungen und Modifikationen. Um das Substratspektrum zu erweitern, wurden neue Katalysatorsysteme und Liganden sowie eine Vielzahl verschiedener Basen und Lösungsmittel eingesetzt und miteinander kombiniert. Dies soll im Falle der Sonogashira-Kupplung, der eine große Bedeutung in dieser Arbeit zukommt, veranschaulicht werden.

5.2.1 Sonogashira-Kupplung

Bei der 1975 von Sonogashira und Hagihara entwickelten Kreuzkupplungsreaktion handelt es sich um eine Palladium- und Kupfer-katalysierte Reaktion eines terminalen Alkins mit einem Vinyl- oder Arylhalogenid unter milden Reaktionsbedingungen. 1977 konnte erstmals gezeigt werden, dass unter identischen Bedingungen bei Verwendung von Säurechloriden auf effiziente Weise Alkinone generiert werden können (Schema 23).⁴⁰



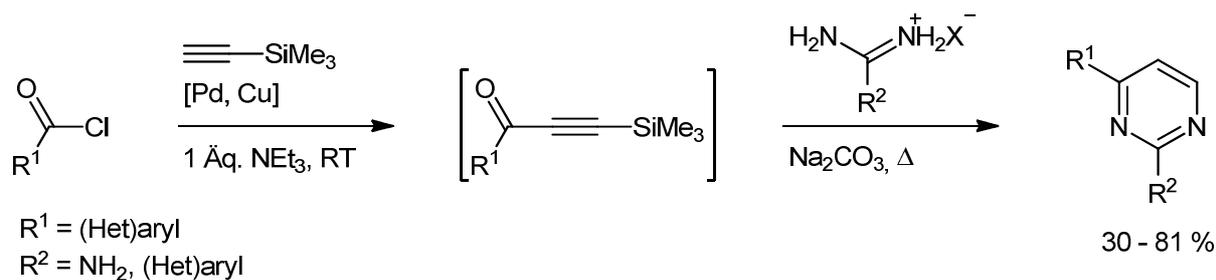
R¹ = Aryl, Vinyl, ⁱPr, ^tBu, NMe₂

R² = Ph, ⁿBu, TMS

Schema 23. Sonogashira-Kupplung zur Darstellung von Alkinonen.

Diese Methode hat gegenüber herkömmlichen Synthesen einige entscheidende Vorteile. Zusätzlich zu den milden Reaktionsbedingungen muss auch nicht auf stöchiometrische Mengen schwer handhabbarer Metallacetylide zurückgegriffen werden. Des Weiteren sind Säurechloride und terminale Alkine meist stabil und leicht zugänglich. Außerdem ist die Reaktion oft schon nach wenigen Minuten oder Stunden abgeschlossen.

Eine von Müller und Karpov im Jahre 2003 entwickelte Modifizierung dieser Variante stellt die Vorteile einer Reaktionsführung mit nur einem Äquivalent Triethylamin dar.⁴¹ Aufgrund des nahezu pH-neutralen Milieus kann das generierte Alkinon *in situ* in einer Folgereaktion weiter umgesetzt werden. Auf diese Weise ist es möglich, komplexe Heterocyclen in einem Ein-Topf-Verfahren darzustellen (Schema 24).⁴²

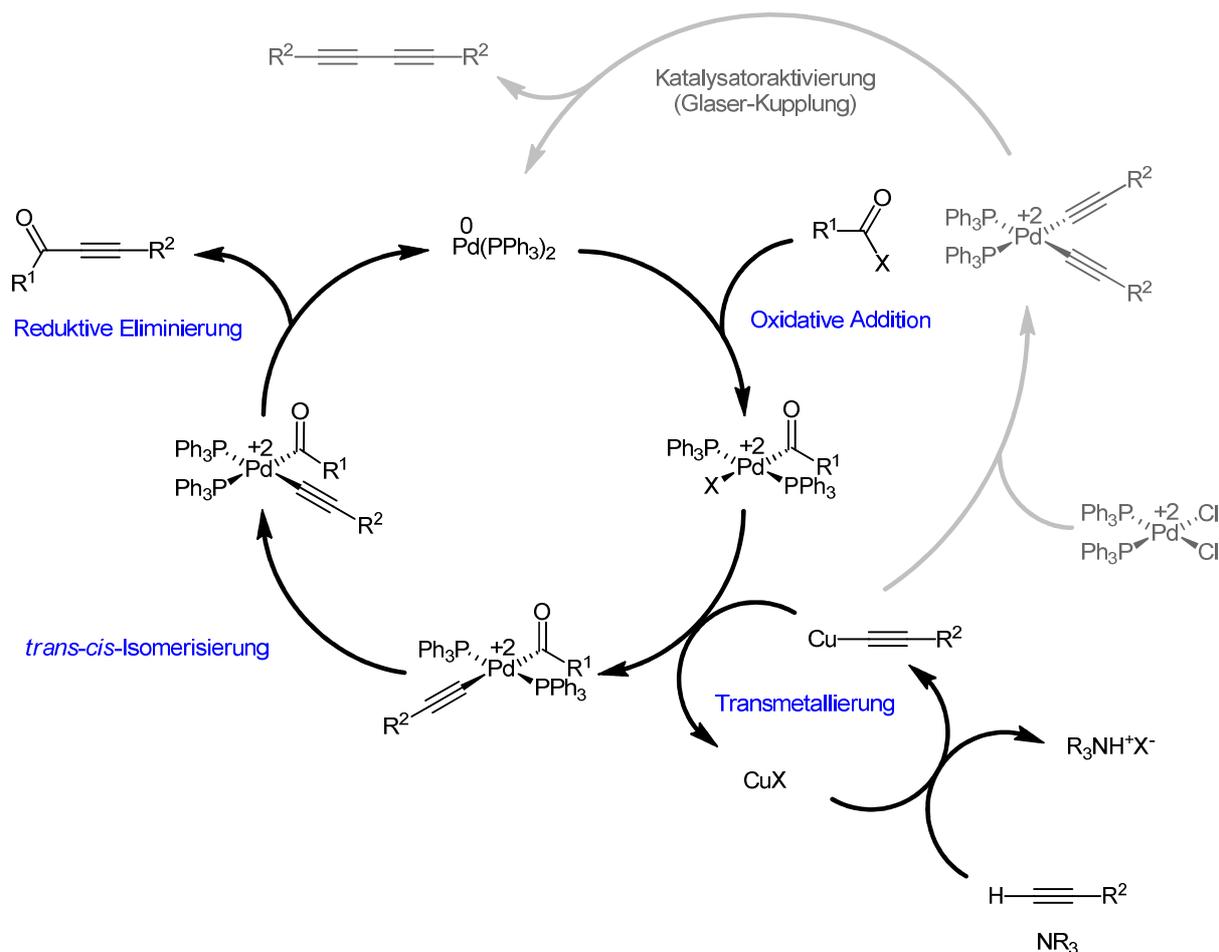


Schema 24. Sonogashira-Kupplungs-Additions-Cyclocondensations-Sequenz von Karpov und Müller.

Im Laufe der Jahre wurden weitere Methoden etabliert. Dazu gehören z.B. kupfer-, basen- oder lösungsmittelfreie Varianten der Sonogashira-Kupplung.⁴³ Anstelle von Aminbasen lassen sich auch Mineralbasen verwenden. In wenigen Fällen ist sogar eine Reaktion in wässrigem Milieu durchführbar.⁴⁴

Obwohl Palladium in der Oxidationsstufe 0 die aktive Spezies in der Sonogashira-Kupplung darstellt, werden häufig auch Palladium(II)-Komplexe als Präkatalysatoren eingesetzt. Diese können *in situ* aktiviert werden. Aufgrund dessen ist ein breites Spektrum an möglichen Palladiumkatalysatoren vorhanden.

Der Mechanismus der Sonogashira-Kupplung ist nicht vollständig aufgeklärt, wird aber weitestgehend folgendermaßen beschrieben:⁴⁵ Zunächst erfolgt eine oxidative Addition des Säurechlorids am aktivierten Palladiumkomplex. Die Aktivierung der Katalysatorspezies kann auf unterschiedlichen Wegen geschehen. Die Glaser-Kupplung stellt dabei nur eine Variante dar (Schema 25 grau).⁴⁶ Des Weiteren ist eine Reduzierung des Palladiums durch das Amin oder auch durch das Phosphan möglich.⁴⁷ Im Anschluss kommt es zu einer Transmetallierung zwischen dem Palladium(II)-Komplex und dem *in situ* gebildeten Kupferacetylid. Das regenerierte Kupfer(I)-halogenid kann mit der Aminbase und dem terminalen Alkin erneut ein Kupferacetylid bilden. Nach einer *trans-cis*-Isomerisierung erfolgt die reduktive Eliminierung, bei der unter Regeneration der Palladium(0)-Spezies das Alkin freigesetzt wird (Schema 25).

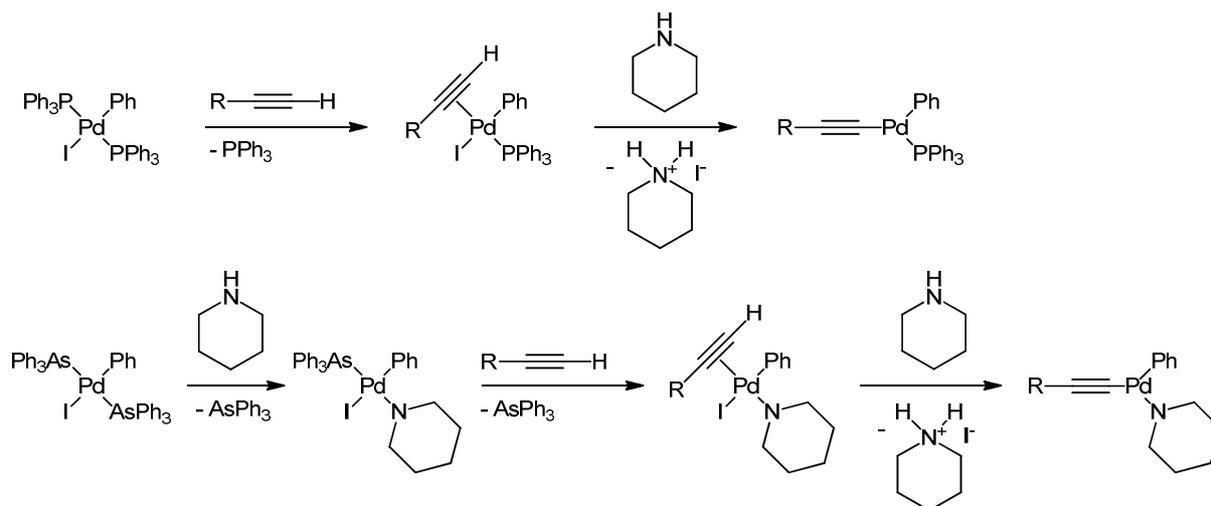


Schema 25. Mechanismus der Sonogashira-Kupplung.

Von zunehmender Bedeutung ist die kupferfreie Variante der Sonogashira-Kupplung. Es gibt gute Gründe auf Kupfer als Co-Katalysator zu verzichten. Nicht allein aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist der Einsatz von Kupfer bedenklich, sondern auch aus der Tatsache heraus, dass bei Verwendung von Kupfer eine Reaktionsführung unter Ausschluss von Sauerstoff nötig ist, da es sonst zu einer Oxidation zu Kupfer(II) kommt und vermehrt Glaser-Kupplung auftritt.⁴⁸

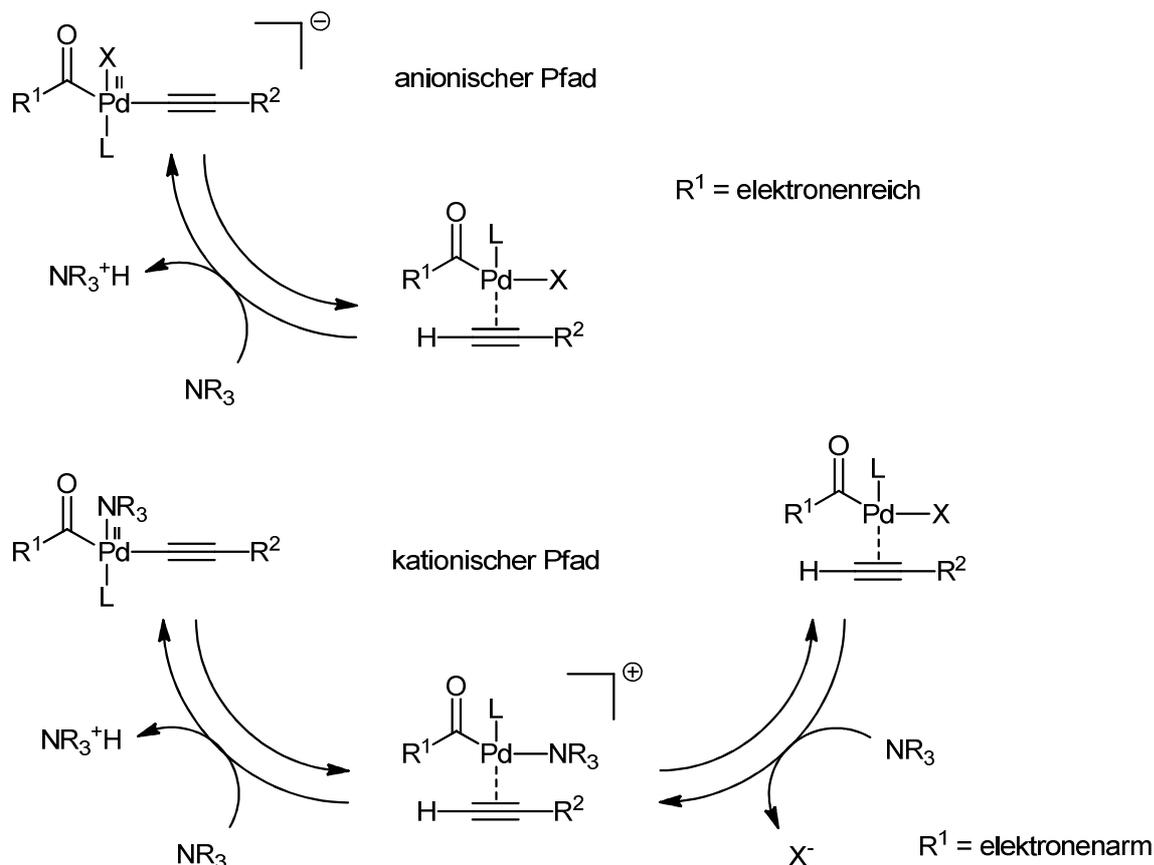
Es wurden einige interessante mechanistische Studien zur kupferfreien Sonogashira-Kupplung durchgeführt.⁴⁹ Dabei wurde herausgefunden, dass die Aminbase stärker am Reaktionsmechanismus beteiligt ist als zuvor angenommen. Im Falle von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Katalysator beschleunigt sie die oxidative Addition, da bei einer Substitution eines Liganden durch ein Amin ein reaktiveres Palladiumzentrum entsteht. Des Weiteren können die Wahl der Aminbase und der Liganden erheblichen Einfluss auf den Ablauf des Katalysezyklus nehmen. Beispielsweise wird nach erfolgter oxidativer Addition ein PPh_3 -Ligand im *trans*-

$[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ zunächst durch Koordination des terminalen Alkins ausgetauscht, welches dann von der Aminbase Piperidin deprotoniert werden kann. Beim *trans*- $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{AsPh}_3)_2]$ hingegen wird zunächst ein AsPh_3 -Ligand durch das Piperidin substituiert und anschließend der zweite AsPh_3 -Ligand durch das Alkin ersetzt. Erst jetzt erfolgt die Deprotonierung des Alkins durch ein weiteres Piperidinmolekül, was eine deutlich längere Reaktionsdauer zur Folge hat (Schema 26).



Schema 26. Einfluss der Liganden auf den Mechanismus der Sonogashira-Kupplung.

Um Näheres über den Einfluss des Alkins zu erfahren, wurden Hammett-Korrelationsstudien durchgeführt. Dafür wurden elektronenreiche und elektronenarme *para*-substituierte Phenylacetylene mit *p*-Iodobenzotrifluorid gekuppelt und Unterschiede im mechanistischen Verlauf der Reaktion beobachtet. Die Autoren schließen aus den Untersuchungen, dass die Reaktion mit elektronenarmen Alkinen eher über einen anionischen Pfad verläuft, bei dem die Deprotonierung des Alkins durch die Aminbase von einem neutralen Palladium(II)-Komplex erfolgt und daher langsam ist. Der Reaktionspfad für elektronenreiche Alkine ist von kationischer Natur. Hier entsteht zunächst durch Ligandenaustausch durch das Amin ein kationisch geladener Palladium(II)-Komplex, an dem nun ein schneller Protonentransfer verläuft (Schema 27).



Schema 27. Mechanistische Vorstellung der kupferfreien Sonogashira-Kupplung in Abhängigkeit von der elektronischen Struktur des Alkins.

Die Bedingungen der Sonogashira-Kupplung können bzw. müssen je nach einzusetzenden Substraten angepasst werden. Neben der Auswahl unterschiedlicher Katalysatoren und Basen kann auch über den Einsatz bestimmter Liganden eine Reaktionssteuerung erfolgen. Ein beliebter Ansatz ist die Substitution des Triphenylphosphans durch sterisch anspruchsvollere und elektronenreichere Phosphanliganden. Dadurch kann anstelle des üblichen 14-Elektronen-Pd⁰-L₂-Komplexes der reaktivere 12-Elektronen-Pd⁰L-Komplex gebildet werden. Dieser ist in der Lage auch unreaktive (Hetero)arylchloride umzusetzen.⁵⁰

Enorme Beiträge zur kupferfreien Variante der Sonogashira-Kupplung lieferten Fu (P^tBu₃)⁵¹, Beller (cataCXium[®] A und cataCXium[®] P)⁵², Fleckenstein/Plenio (cataCXium[®] F)⁵³ und Buchwald (Biarylphosphate)⁵⁴ mit ihren Liganden (Abbildung 5).

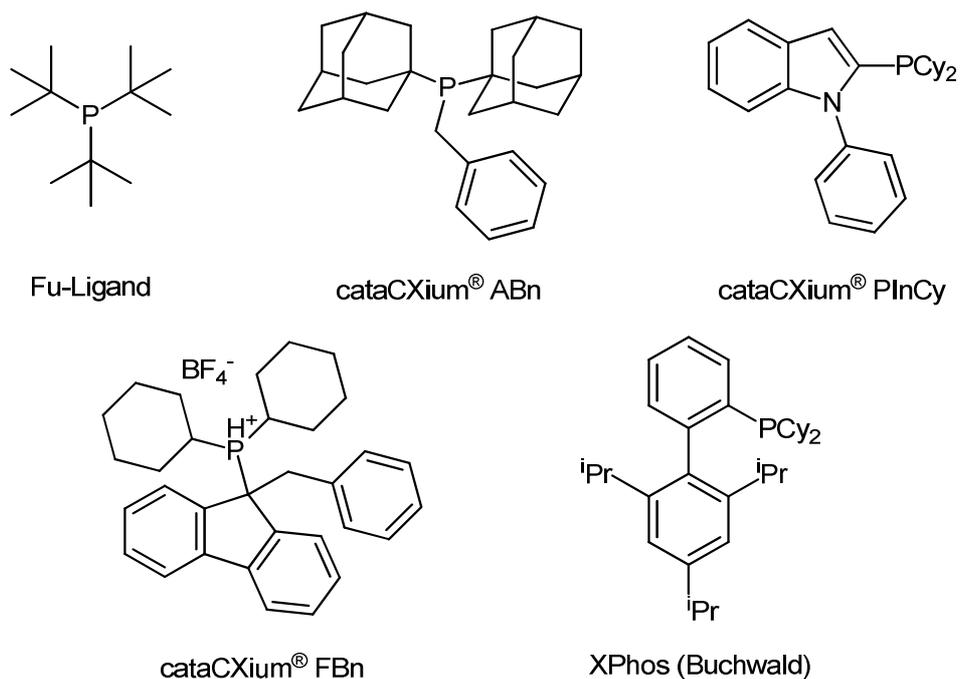
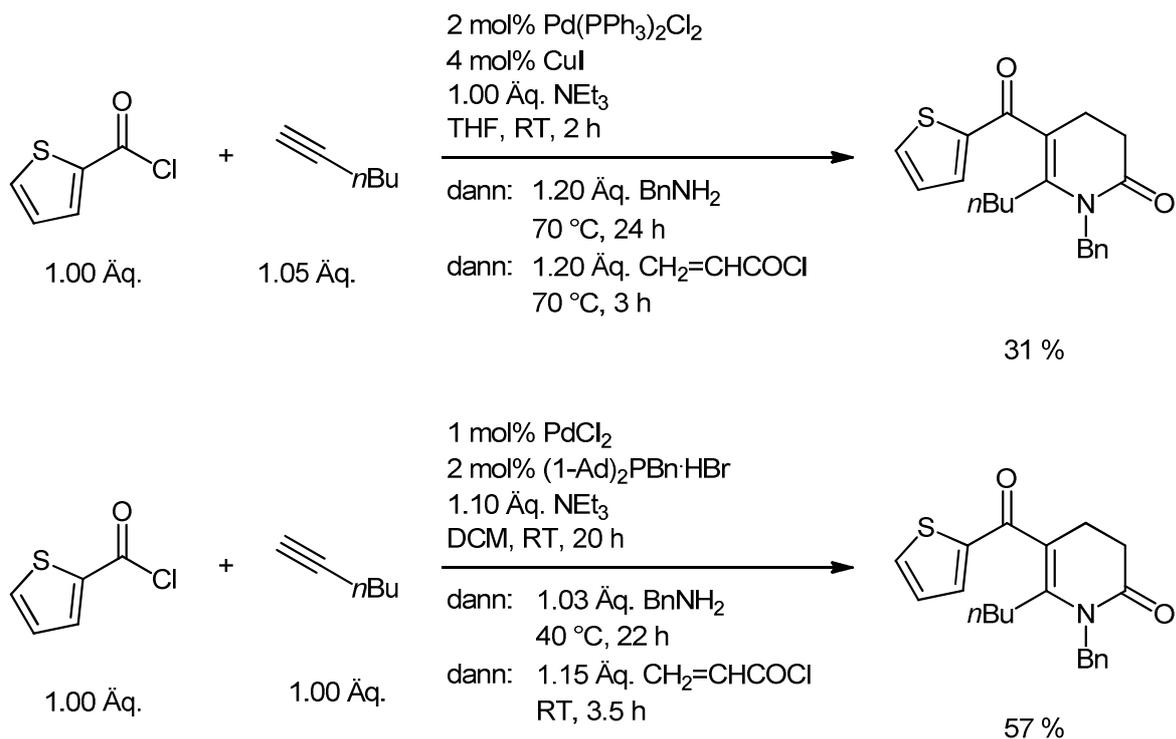


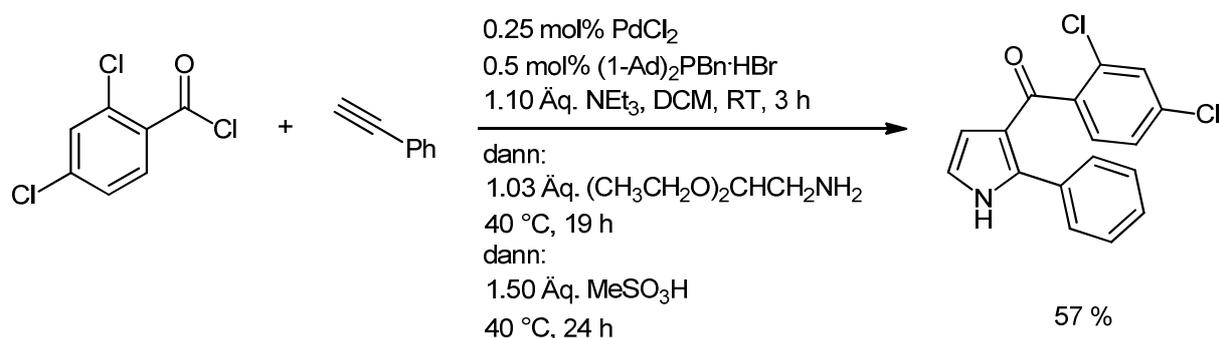
Abbildung 5. Bedeutende Liganden für den Einsatz in einer kupferfreien Sonogashira-Kupplung.

Nordmann konnte bei einer konsekutiven Ein-Topf-Synthese von Dihydropyridonen zeigen, dass eine kupferfreie Variante der Sonogashira-Kupplung gegenüber einer Kupfer-cokatalysierten Kupplungsreaktion überlegen sein kann. Nicht nur die Ausbeute bei der kupferfreien Reaktionsführung ist höher, auch die Reaktionsbedingungen sind milder. Zudem können Startmaterialien in exakt stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden (Schema 28).⁵⁵



Schema 28. Vergleich der Kupfer-cokatalysierten (oben) und kupferfreien (unten) Synthese von Dihydropyridonen nach Nordmann.

Außerdem konnte anhand der Kupplung von 2,4-Dichlorbenzoylchlorid mit Phenylacetylen gezeigt werden, dass eine Reduzierung der Katalysatorbeladung von 1 mol% PdCl₂ und 2 mol% (1-Ad)₂PBn·HBr auf 0.25 mol% PdCl₂ und 0.5 mol% (1-Ad)₂PBn·HBr nahezu keinen Einfluss auf die Reaktionsdauer hatte. Darüber hinaus ist nicht nur eine Verringerung der Katalysatorbeladung möglich, sondern gleichzeitig auch eine problemlose Hochskalierung der Ansatzgröße von 2 mmol auf 5 mmol bis hin zu 10 mmol ohne dabei einen Ausbeuteverlust zu verzeichnen (Tabelle 1).⁵⁶

Tabelle 1. Synthese eines 3-Acylpyrrols mit geringer Katalysatorbeladung.

Eintrag	t ₁ [h]	PdCl ₂ [mol%]	(1-Ad) ₂ PBn·HBr [mol%]	MeSO ₃ H [Äq.]	Ausbeute [%]
1	2.5	1	2	2	59 ^a
2	3	0.5	1	2	58 ^b
3	3	0.25	0.5	1.5	57 ^c

t₁ entspricht der Reaktionszeit für die Sonogashira-Kupplung. Die Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen für die Michael-Addition und Cyclisierung betragen 19 h bei 40 °C und 24 h bei 40 °C. ^a Ansatz wurde in einem 2 mmol Maßstab durchgeführt. ^b Ansatz wurde in einem 5 mmol Maßstab durchgeführt. ^c Ansatz wurde in einem 10 mmol Maßstab durchgeführt. Alle Ansätze hatten die Eduktkonzentration c = 1M.

Bei Betrachtung des oben beschriebenen Einflusses von Aminbasen ist es wenig verwunderlich, dass auch Stickstoffliganden in einer kupferfreien Sonogashira-Kupplung Verwendung finden (Abbildung 6). Bei Verwendung von 2,2'-Dipyridylderivaten, Pyrrolidin oder Glycin wird sogar eine Reaktion in wässrigem Milieu ermöglicht.⁵⁷ Ferner können N-Heterocyclische Carbene als Liganden fungieren.⁵⁸

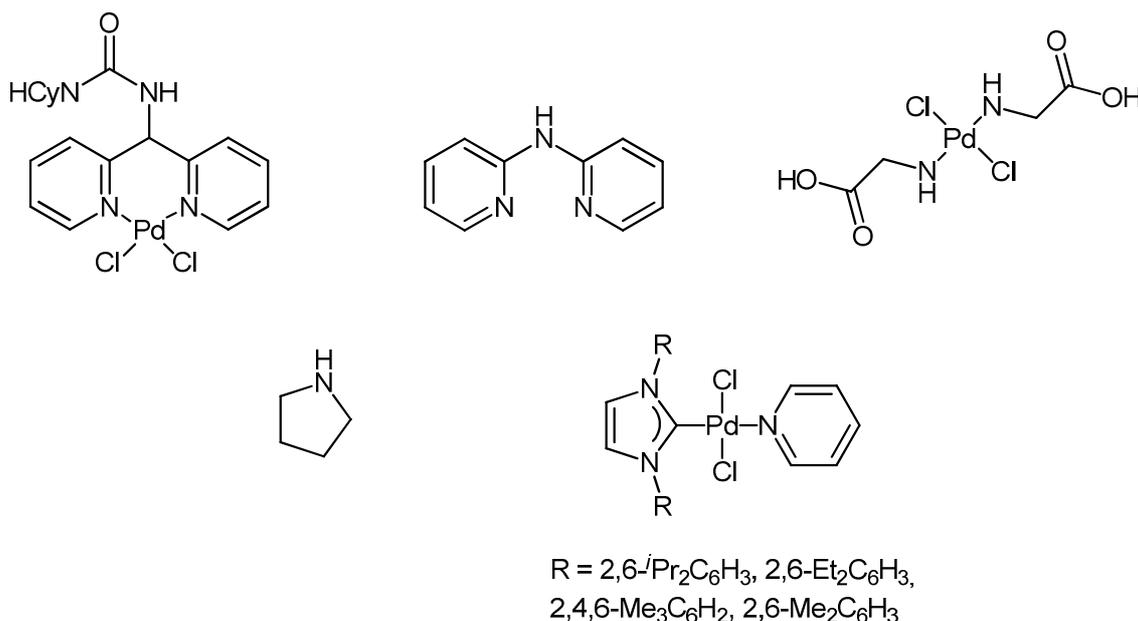


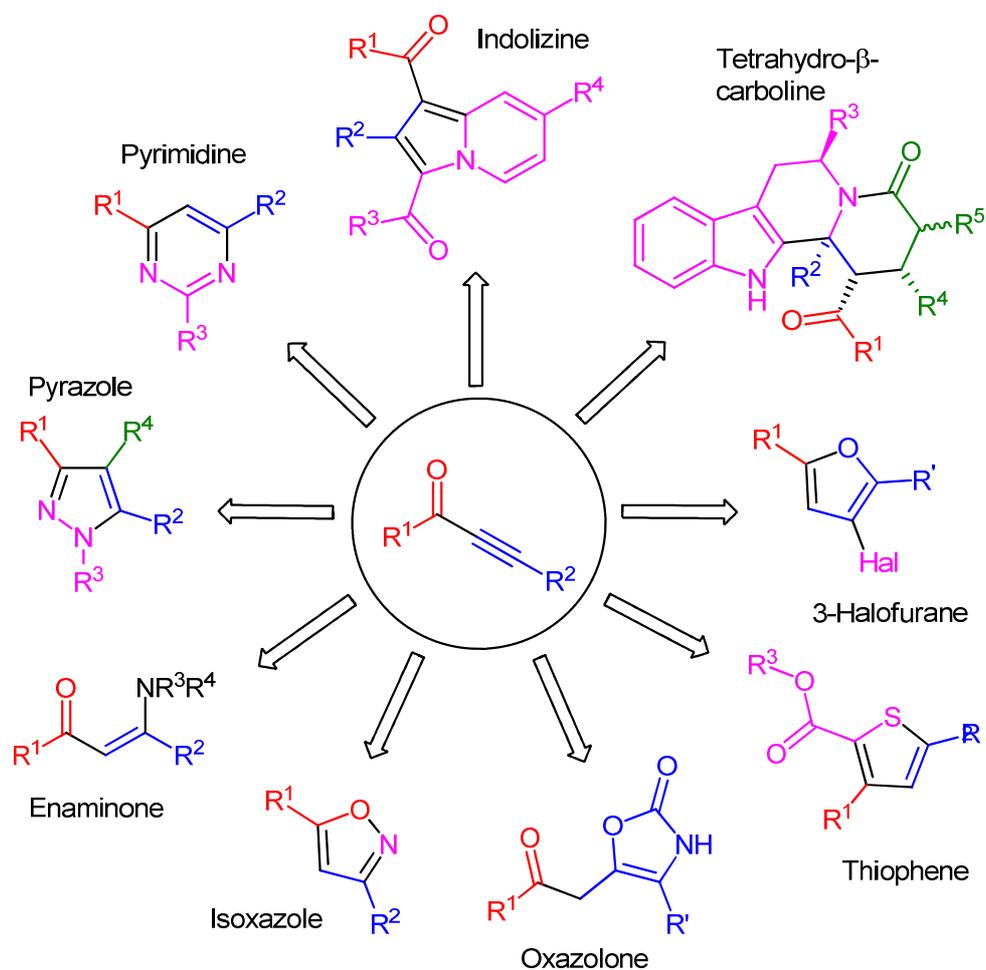
Abbildung 6. Stickstoffliganden für den Einsatz in kupferfreien Sonogashira-Kupplungen.

Mittlerweile steht für die Sonogashira-Kupplung auch ein breites Spektrum an Katalysatoren und Co-Katalysatoren zur Verfügung. Neben den üblichen homogenen finden auch heterogene⁵⁹ und immobilisierte⁶⁰ Systeme oder Nanopartikel⁶¹ Verwendung als Katalysator. Des Weiteren ist es möglich, andere Übergangsmetalle als Palladium einzusetzen. So konnten erfolgreiche Sonogashira-Kupplungen mit Kupfer⁶² oder gar Eisen⁶³ durchgeführt werden.⁶⁴ Als Co-Katalysatoren können außerdem Gold(I)⁶⁵-, Silber(I)⁶⁶- und Zink(II)⁶⁷-Salze dienen. Die Sonogashira-Kupplung ist sehr vielseitig und durch gezielte Modifikation auf individuelle Systeme anpassbar. Daher bleibt sie vermutlich auch in den kommenden Jahren ein interessantes Forschungsgebiet und ein wichtiges Werkzeug in der synthetischen Chemie.

5.2.2 Alkinone

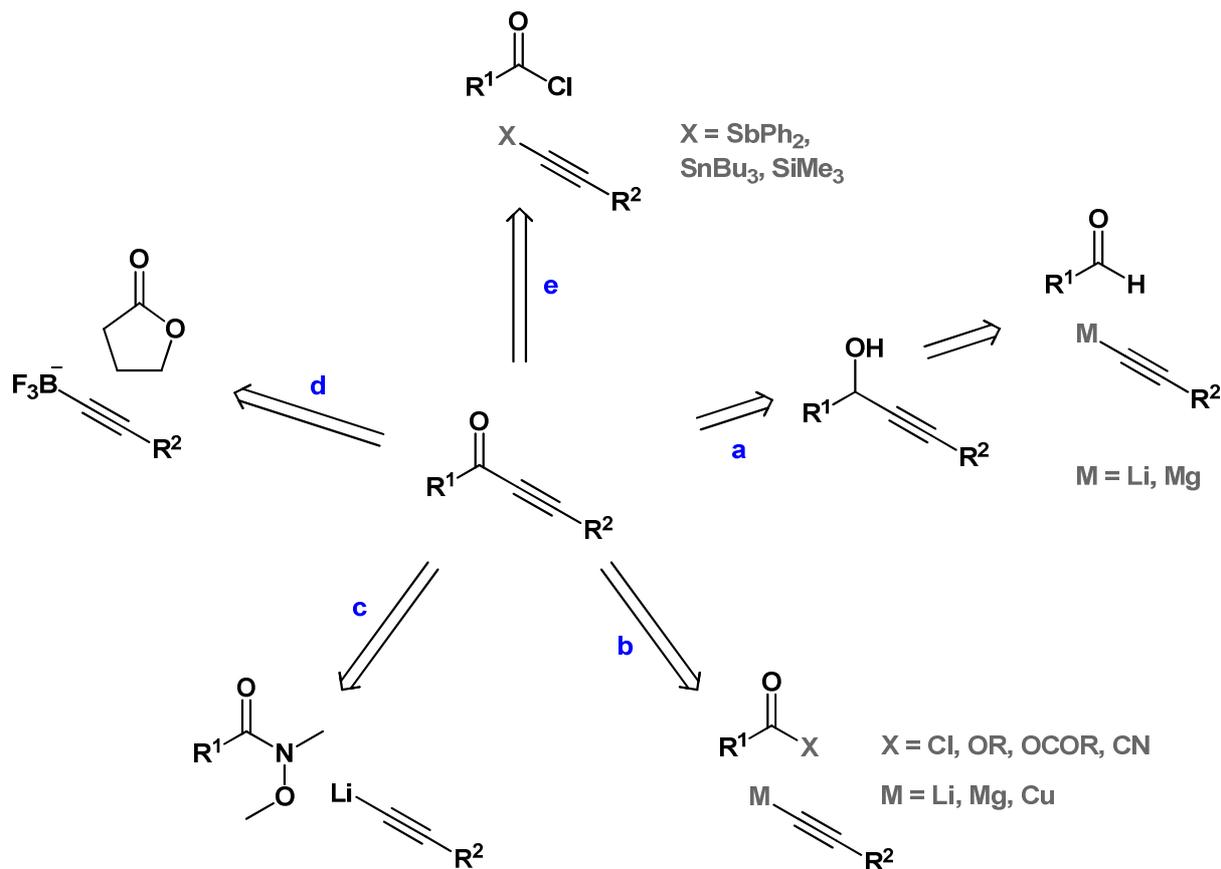
In dieser Arbeit stellen Alkinone, die *via* Sonogashira-Kupplung erzeugt werden, Schlüsselbausteine der Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen dar. Alkinone sind aufgrund ihrer bifunktionellen Elektrophilie als Syntheseäquivalent zu 1,3-Dicarbonylverbindungen zu betrachten und spielen in der Synthese von Heterocyclen eine wichtige Rolle (Schema 29).⁶⁸

Dabei ist von Vorteil, dass beide reaktive Zentren des Michael-Systems regiospezifisch adressierbar sind. Alkinone sind daher vielseitig einsetzbar, z.B. in Michael-Additionen⁶⁹, Cycloadditionen⁷⁰ und -kondensationen⁷¹, oder auch in pericyclischen Reaktionen.⁷²



Schema 29. Alkinone als intermediärer Synthesebaustein für den Aufbau von Heterocyclen.⁷³

Im Folgenden sollen einige klassische Verfahren zur Darstellung von Alkinonen vorgestellt werden (Schema 30).



Schema 30(a-e). Herkömmliche Verfahren zur Darstellung von Alkinonen.

Herkömmliche Verfahren beruhen meist auf der Addition von in stöchiometrischen Mengen eingesetzten Li-, Mg- oder Cu-Acetylenen an Carbonylfunktionalitäten. Bei Verwendung von Aldehyden werden Propargylalkohole erhalten, welche in einem Folgeschritt zum Alkinon oxidiert werden können (Schema 30a).⁷⁴ Mit Carbonsäurederivaten gelangt man hingegen auf direktem Wege zum Alkinon (Schema 30b).⁷⁵ Die Umsetzung eines Lithiumacetylids mit einem *N*-Methoxy-*N*-methyl-amid (Weinreb-Amid) ist ebenfalls möglich (Schema 30c).⁷⁶ Auf ähnliche Weise, unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen, können Trifluorboralkinorganyle mit Lactonen zu den entsprechenden aliphatischen Alkinonen mit endständiger Hydroxy-Gruppe umgesetzt werden (Schema 30d).⁷⁷ Kreuzkupplungsreaktionen von Zinn- beziehungsweise Antimonacetylenen mit Säurechloriden führen ebenfalls zum Alkinon.⁷⁸ Unter Lewis-sauren Bedingungen können außerdem Alkynylsilane verwendet werden – mittlerweile sogar in katalytischen Verfahren (Schema 30e).⁷⁹

Ein großer Nachteil der soeben genannten Methoden besteht in der Notwendigkeit, das metallierte Alkynyl in stöchiometrischen Mengen einzusetzen. In den meisten Fällen ist dies mit einem weiteren Herstellungsschritt verbunden, wodurch sowohl Zeitaufwand als auch Eduktkosten erhöht werden.

Aus den oben genannten Gründen erscheint es als sinnvoll, zur Synthese von Alkinonen auf die Sonogashira-Kupplung zurückzugreifen. Im Arbeitskreis Müller ist die Generierung von Alkinonen mittels Sonogashira-Kupplung und deren anschließender *in situ* Umsetzung eine etablierte Methode zur Synthese diverser Heterocyclen. Dieses Wissen dient als Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

5.3 Chromophore mit AIE-Eigenschaften

Das Phänomen der aggregationsinduzierten Emission (*aggregation induced emission* – AIE) wurde 2001 erstmals von Tang beschrieben und erhielt seitdem viel Aufmerksamkeit in der Forschung.⁸⁰ Im Gegensatz zu den meisten Fluorophoren kommt es bei der aggregationsinduzierten Emission oder der aggregationsinduzierten verstärkten Emission (*aggregation induced enhanced emission* – AIEE) erst bei zunehmender Anlagerung der Moleküle zu einer Emission. Reine AIE-Chromophore zeichnen sich dadurch aus, dass sie nach Anregung durch Licht ausschließlich im festen Aggregatzustand Fluoreszenz aufweisen.

1954 von Förster beschrieben, gilt für die meisten lumineszenten Moleküle hingegen, dass die Intensität der Emission mit zunehmender Konzentration abnimmt.⁸¹ Dieser Vorgang lässt sich durch eine zunehmende Aggregation der Moleküle erklären. In diesem Zusammenhang spricht man von aggregationsbedingter Löschung (*aggregation caused quenching* – ACQ).⁸² Dieses Phänomen lässt sich am Beispiel des Perylens erklären (Abbildung 7).

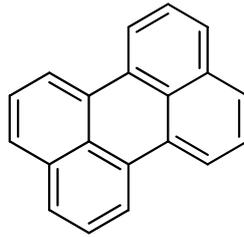


Abbildung 7. Perylen.

Aufgrund der planaren Struktur des Perylens kommt es bei zunehmender Konzentration zu einer scheibenartigen Anordnung der Moleküle (π -stacking)⁸³ und zur Ausbildung von Excimeren.⁸⁴ π - π -Wechselwirkungen eröffnen den Molekülen neue Pfade für den Energieabtransport, was zu einer starken Abnahme der Emissionsintensität führt.

In Hinblick auf viele technische Applikationen ist der ACQ-Effekt von negativer Auswirkung. Luminophore dienen unter anderem als biologische Sonden und chemische Sensoren,⁸⁵ oder finden Anwendung in OLEDs (*organic light emitting diodes*).⁸⁶ Bei biologischen Sonden und chemischen Sensoren wird oftmals vorausgesetzt, dass sie im wässrigen Milieu, wie beispielsweise in Lebewesen und Gewässern, zum Einsatz kommen können. Aufgrund ihres ausgeprägten organischen Charakters besitzen die Moleküle in der Regel eine schlechte Löslichkeit in Wasser und bilden daher Aggregate. Aber auch in der OLED-Technologie, bei der die Luminophore als dünner Film aufgetragen werden müssen, stellt der ACQ-Effekt ein Problem dar. Um diesem Effekt entgegenzuwirken können einige Modifizierungen an den Molekülen durchgeführt werden. Zu den üblichen Methoden der Modifizierung zählen chemische Reaktionen und physikalische Methoden, die einer Aggregation entgegenwirken sollen.⁸⁷ Eine Möglichkeit besteht darin, den Luminophor mit sterisch anspruchsvollen cyclischen Einheiten zu versehen oder ihn mit transparenten Polymeren zu ‚blenden‘. In den meisten Fällen treten mit der Lösung dieses Problems hingegen an anderer Stelle neue auf, die sich in einer geringeren Effizienz der OLED äußern können.

Es ist daher vorteilhaft, wenn eine zunehmende Konzentration und die damit einhergehende Aggregation von Chromophoren zu einer Emissionssteigerung führt. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, sich mit der Synthese und den Eigenschaften von AIE-Chromophoren ausgiebig zu beschäftigen. Wie bereits erwähnt, wird bei AIE-Chromophoren ein Energieabbau durch Strahlungsprozesse erst unter Bildung von Aggregaten ermöglicht.

Das Hexaphenylsilol (HPS) gehört zur Klasse der Silole und ist eines der ersten Moleküle, bei denen diese Eigenschaft beobachtet werden konnte (Abbildung 8).

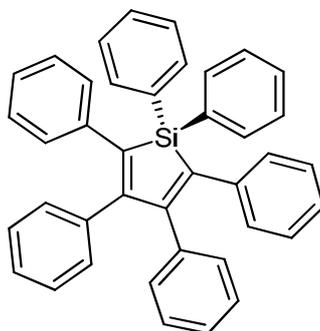


Abbildung 8. Hexaphenylsilol (HPS).

Braye und Hübel veröffentlichten 1959 die erste Synthese von HPS⁸⁸ und stellten 1961 seine stark blaue Fluoreszenz im Festkörper fest.⁸⁹ Die wissenschaftliche Grundlage dieses Phänomens war lange Zeit unbekannt und wurde bis zum Jahre 2001 nicht verstanden. Vor allem den Bemühungen Tangs ist es zu verdanken, dass die Fluoreszenzeigenschaften von Stoffen im Festkörper zu erklären sind.

Aufgrund seiner sechs Phenylringe nimmt das HPS eine propellerförmige, nicht-planare Struktur an. In verdünnten Lösungen kann durch intramolekulare Rotation der ‚Phenylrotoren‘ der angeregte Zustand auf strahlungsfreiem Wege abgebaut werden. Durch die Bildung von Aggregaten hingegen werden diese intramolekularen Rotationen inhibiert, während gleichzeitig ein π -Stacking aufgrund der propellerartigen Struktur verhindert wird. Dadurch wird der strahlungslose Energieabbau erschwert und der Weg für Strahlungsprozesse geebnet.⁹⁰

Das Verständnis dieses Prozesses ist insofern von Bedeutung, als dass nun gezielt Moleküle synthetisiert werden können, welche eine Fluoreszenz bei zunehmender Aggregation aufweisen. Außerdem lassen sich durch strukturelle Änderungen die photophysikalischen Eigenschaften feinabstimmen. Neben den Silolen konnten viele weitere Substanzklassen mit AIE-Eigenschaften erzeugt werden. Um ein möglichst breites Emissionsspektrum abdecken zu können, wurden die meist blau emittierenden und ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Luminophore⁹¹ durch heteroatom-enhaltende Luminophore⁹² ergänzt. Ein Spezialfall der heteroatomhaltigen Substanzen stellen solche mit Cyanofunktionalitäten⁹³ dar, da diese aufgrund sterischer und elektronischer Effekte der Cyanogruppe einzigartige Eigenschaften aufweisen (Abbildung 9).

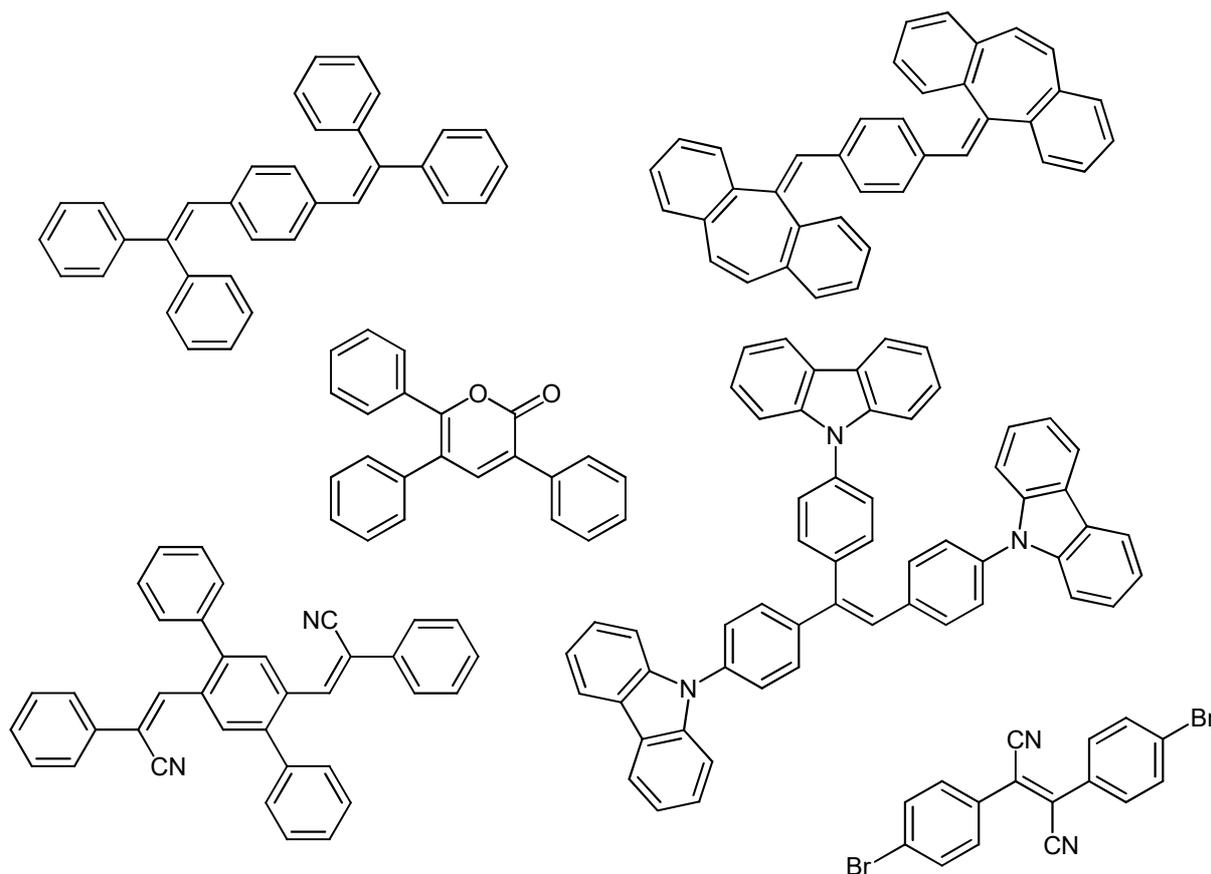


Abbildung 9. Auf Wasserstoff und Kohlenstoff basierende AIE-Luminophore, sowie durch Heteroatome und Cyanogruppen ergänzte Moleküle mit AIE-Eigenschaften.

Des Weiteren gibt es Luminophore, deren Emission auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht (Abbildung 10).⁹⁴ Auf zwei unterschiedlichen Wegen kann die Festkörperemission erfolgen. Zum einen kann durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Luminophoren intramolekulare Rotation verhindert werden, zum anderen ist es möglich, dass ein intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand erfolgt (*excited-state intramolecular proton transfer* – ESIPT).

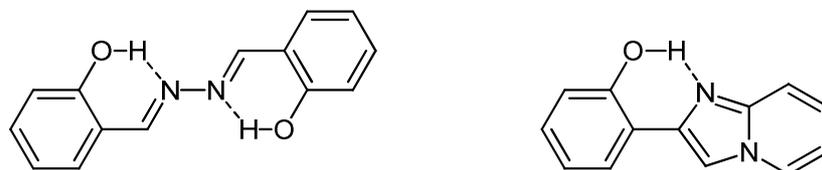


Abbildung 10. Beispiele für Moleküle, deren AIE-Eigenschaften auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen basieren.

Moleküle mit AIE-Eigenschaften können auch in Form von Polymeren⁹⁵ und metallorganischen Komplexen⁹⁶ auftreten, aber auch in Komplexen mit einer Bordifluorid-

Einheit. An dieser Stelle sind vor allem die bereits gründlich erforschten BODIPY-Derivate⁹⁷ hervorzuheben (Abbildung 11).

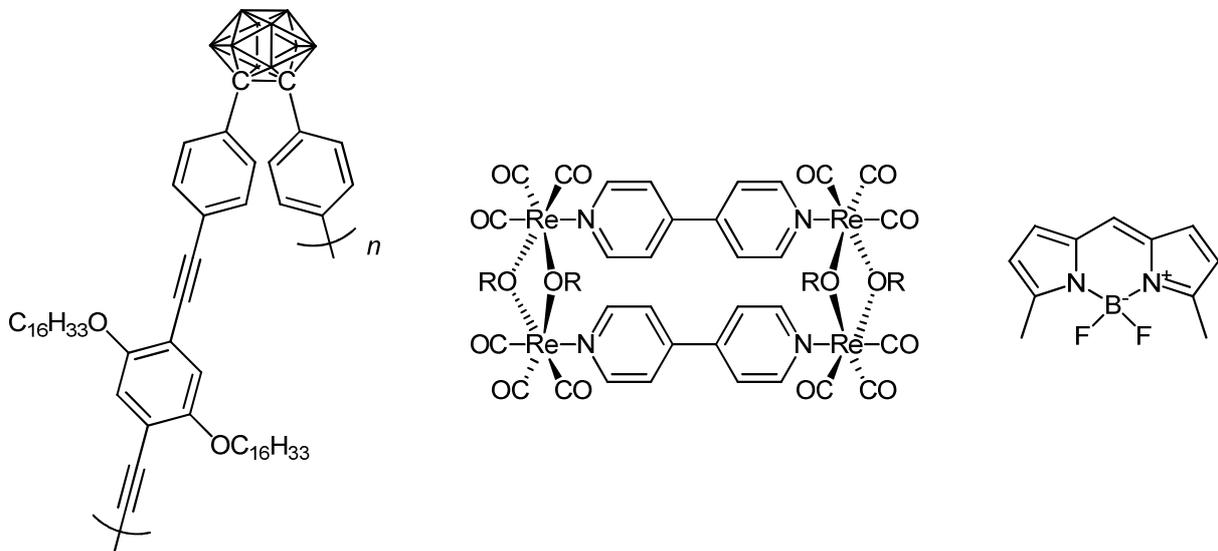


Abbildung 11. Polymere, metallorganische Komplexe sowie BODIPY-Komplexe können AIE-Eigenschaften aufweisen.

Außerdem gibt es AIE-Luminophore, die keine klassischen Chromophorsysteme besitzen. Dazu gehören sowohl Monomere als auch Polymere.⁹⁸ Das Tetraphenylethan ist hier ein besonders interessanter Fall (Abbildung 12).⁹⁹

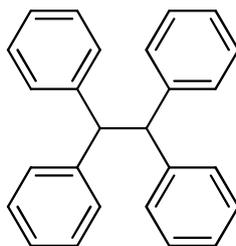


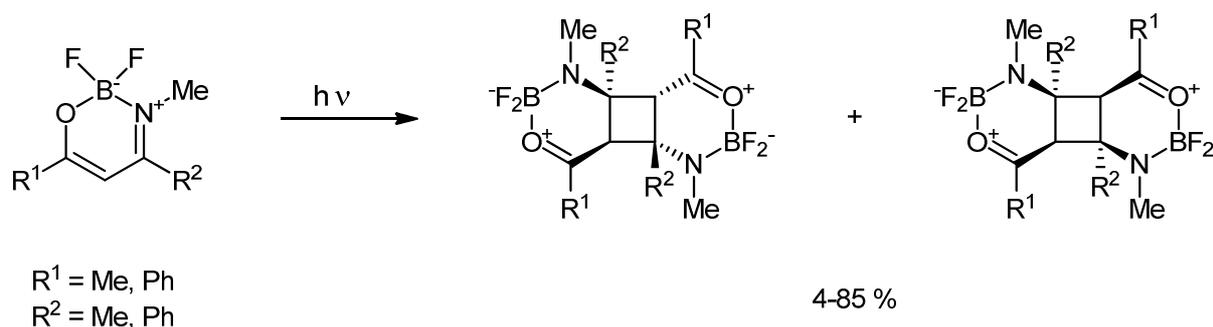
Abbildung 12. Bei dem Tetraphenylethan tritt Lumineszenz ausschließlich im kristallinen Zustand auf.

Sowohl bei der Messung seiner Emissionsspektren in Lösung als auch bei der seiner Aggregate, konnte nahezu keine Lumineszenz nachgewiesen werden. Dies ist wenig überraschend, da die Phenylringe aufgrund der C-C-Einfachbindung nicht in Konjugation zueinander stehen. Erst in Form von Kristallen ist eine intensive Emission zu beobachten. Die Ursachen dieses Phänomens der kristallinduzierten Emission (*crystallisation-induced emission* – CIE) sind noch weitestgehend unbekannt.

5.4 Bordifluorid-Enaminon-Komplexe

5.4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

Aufgrund seines geringen Einflusses auf elektrochemische Eigenschaften eignet sich Bordifluorid als Lewis-Säure zur Untersuchung der Aktivität von Liganden. So können Informationen darüber ermittelt werden, ob ein Ligand in seiner gebundenen Form als stiller Beobachter fungiert oder aufgrund seiner elektronischen Natur neue Wege für oftmals unerwartete Reaktivitäten eröffnet. Spektroskopische Untersuchungen von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen mittels IR-, UV- und NMR-Spektroskopie wurden bereits in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt.¹⁰⁰ Später folgte die Charakterisierung durch Massenspektrometrie und Kristallstrukturanalyse.¹⁰¹ Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich Bordifluorid-Enaminon-Komplexe in photochemischen Reaktionen umsetzen lassen (Schema 31).¹⁰²



Schema 31. Photodimerisierung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

In jüngerer Zeit besteht vor allem aufgrund ihrer ausgeprägten Festkörperfluoreszenz ein großes Interesse an Bordifluorid-Enaminon-Komplexen. Einige Arbeitsgruppen haben sich bereits mit der Synthese und Erforschung ihrer Fluoreszenzeigenschaften näher befasst. Chujo konnte durch Messung der Fluoreszenz in Lösung und im Festkörper zeigen, dass Bordifluorid-Enaminon-Komplexe eindeutige Eigenschaften von AIE aufweisen.¹⁰³ Dazu wurden die Absorptionen und Emissionen verschiedener Bordifluorid-Enaminon-Komplexe in THF/H₂O-Gemischen unterschiedlicher Verhältnisse gemessen (Abbildung 13).

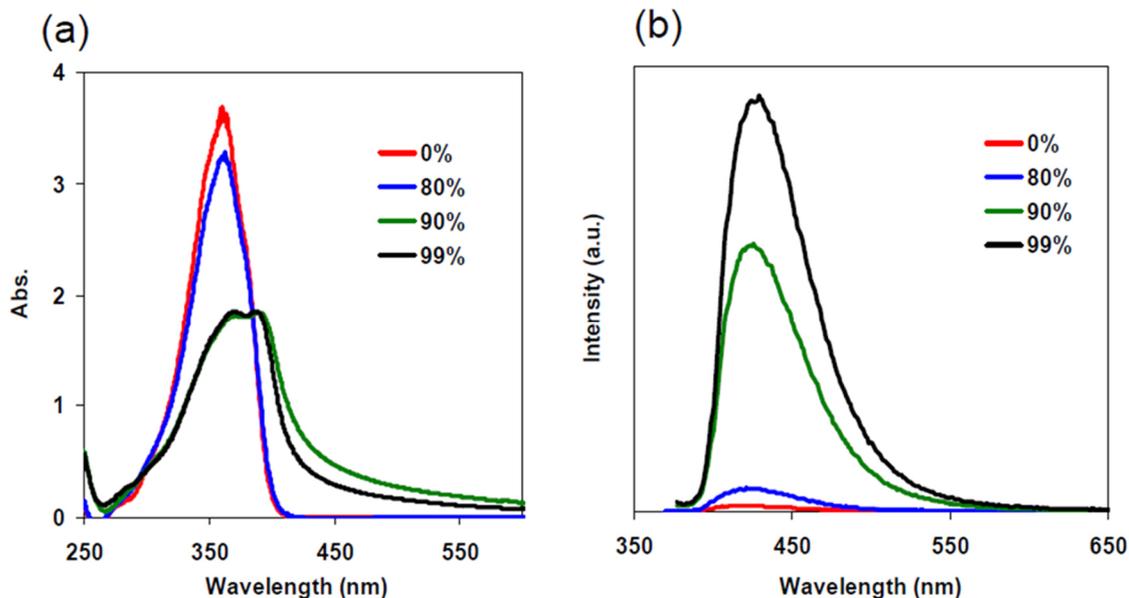
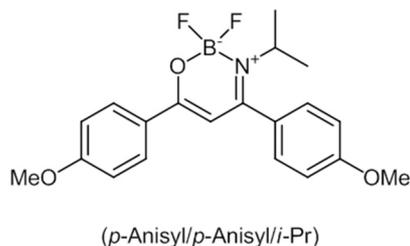


Abbildung 13. Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) des Bordifluorid-Enaminon-Komplexes (*p*-Anisyl/*p*-Anisyl/*i*-Pr) in Abhängigkeit unterschiedlicher THF/H₂O-Verhältnisse. Konzentration $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Ex}} = 362 \text{ nm}$.

Aus den Messungen geht hervor, dass es erst bei einem Wasseranteil von 90 % zu einer Trübung der Lösung und einem drastischen Anstieg der Emission kam. Die Absorption nahm mit zunehmendem Wasseranteil nur langsam ab. Ab einem Wasseranteil von 90 % kam es zu einem starken Abfall der Absorption und zu einer leichten Rotverschiebung der Bande. Bei weiterer Wasserzunahme ($\text{H}_2\text{O} > 90 \%$) blieb die Absorption nahezu unverändert. Aus diesen Messungen lässt sich entnehmen, dass die Fluoreszenz mit der Bildung von Aggregaten einhergeht und die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe somit klare AIE-Eigenschaften aufweisen.

Außerdem konnten Chujo *et al.* durch eine Vergleichsmessung mit einem 1,3-Diketo-analogon zeigen, dass die B-N-Bindung im Boratom-chelatisierenden Ring für das Auftreten der AIE ausschlaggebend ist. Mit der Hilfe von Kristallstrukturen stellte er die Größe des Substituenten am Stickstoffatom in Relation zur Fluoreszenzquantenausbeute. Mit geringer

werdendem sterischen Anspruch des Substituenten kann eine steigende Quantenausbeute beobachtet werden. Dies wird durch einen geringeren Abstand der Bor-Enaminon-Einheiten zueinander begründet, wodurch es zu stärkeren π - π -Wechselwirkungen zwischen den Bor-Enaminon-Einheiten kommt und somit deren Bewegung stark eingeschränkt wird.

Darüber hinaus konnte mittels Kristallstrukturanalysen nachgewiesen werden, dass die B-N-Bindungslängen in Bordifluorid-Enaminon-Komplexen länger als die B-O-Bindungslängen sind und die C-C-Bindungslängen des Enaminons auf Seiten der Carbonylgruppe kürzer als die auf Seiten des Stickstoffatoms sind, woraus geschlussfolgert werden kann, dass die mesomere Grenzstruktur der Enol-Imin-Form eine geeignetere Darstellung der realen Bindungsverhältnisse wiedergibt (Abbildung 14).

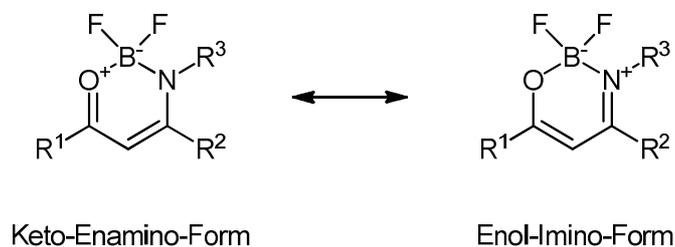


Abbildung 14. Mögliche Resonanzstrukturen für Bordifluorid-Enaminon-Komplexe.

Dies steht im Einklang mit den Forschungsergebnissen von Gardinier, der sich bereits intensiv mit der Erforschung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen beschäftigt hat.¹⁰⁴ Das Hauptaugenmerk lag dabei aber nicht auf der Untersuchung verschieden-substituierter Bordifluorid-Enaminon-Komplexe, sondern in erster Linie auf einem Vergleich von Bordifluorid-Diketo-, -Ketoimino- (Enaminon) und -Diimino-Komplexen (Abbildung 15).

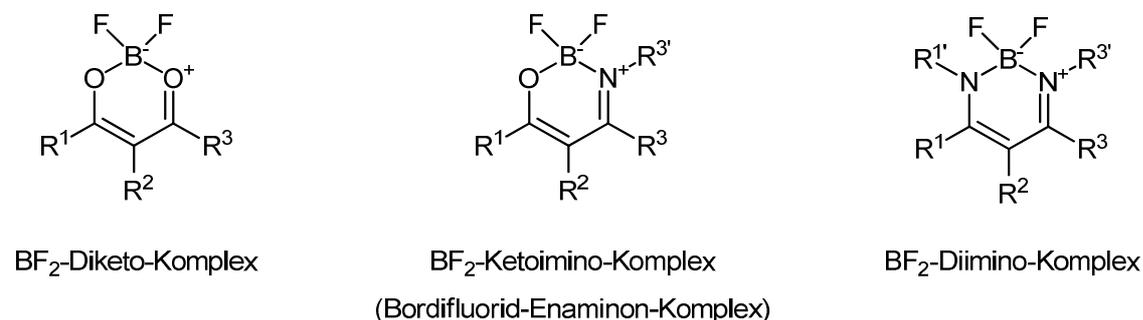
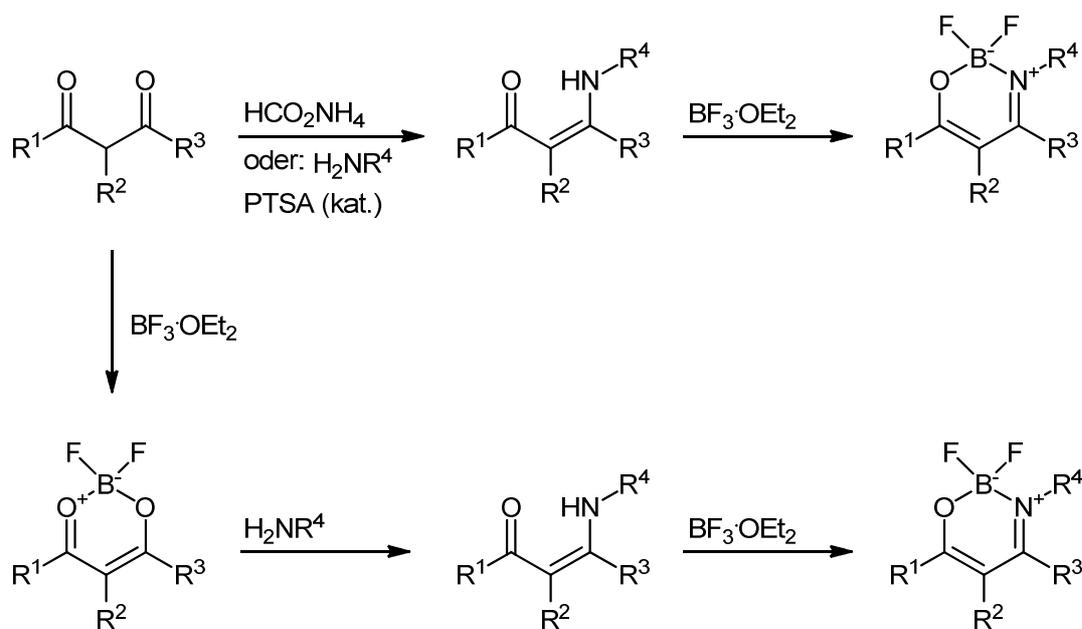


Abbildung 15. Strukturen von BF₂-Diketo-, BF₂-Ketoimino- und BF₂-Diimino-Komplexen.

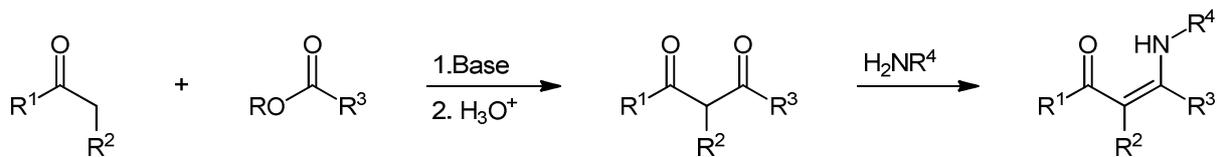
Des Weiteren konnte Gardinier mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, dass der chelatisierende Enaminon-Ligand als schwacher Elektronenakzeptor dient. Mit zunehmender Konjugation des Enaminongerüsts wird das LUMO stabilisiert und somit eine Reduktion erleichtert.¹⁰⁴

Die meisten bekannten Methoden zur Darstellung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen beruhen auf der Verwendung von 1,3-Dicarbonylverbindungen als Edukte. Diese werden zunächst mit einem Amin oder einem Ammoniumsalz, wie beispielsweise Ammoniumformiat, zu dem entsprechenden Enaminon umgesetzt, welches anschließend nach Isolierung mit Bortrifluorid-Diethyletherat zum gewünschten Produkt weiterreagiert (Schema 32). Als großer Nachteil dieser Reaktionsführung ist die jeweilige Synthese und einhergehende Isolierung der 1,3-Dicarbonylkomponente und des Enaminons zu nennen.¹⁰³



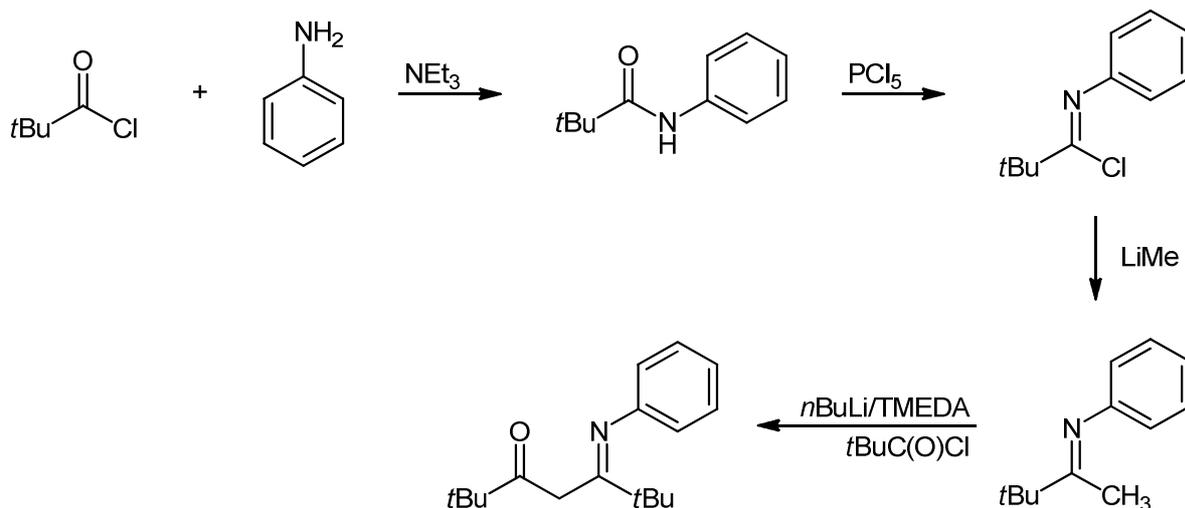
Schema 32. Literaturbekannte Synthesen zur Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Zur Gewinnung der 1,3-Dicarbonylverbindungen bietet sich zunächst die Claisen-Kondensation als klassische organische Synthese an, bei der ein C-H-acides Keton unter Basenzugabe mit einem Ester reagiert. In einer Folgereaktion kann die 1,3-Dicarbonylverbindung wiederum zum Enaminon umgesetzt werden (Schema 33).



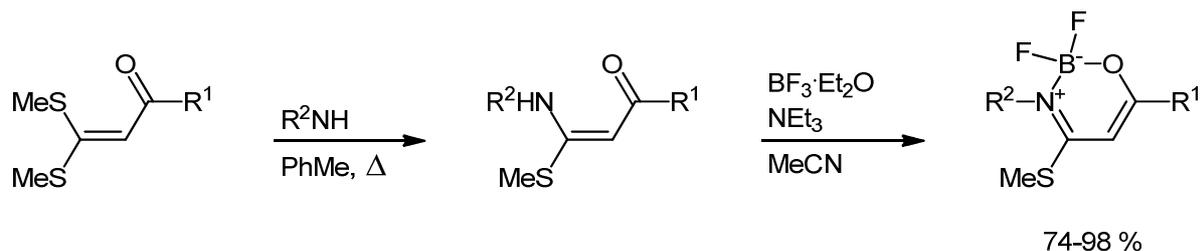
Schema 33. Claisen-Kondensation zur Darstellung von 1,3-Dicarbonylverbindungen und anschließender Umsetzung zum Enaminon.

Hingegen gestaltet sich die Synthese von Enaminonen aus 1,3-Dicarbonylverbindungen, welche elektronenreiche Substituenten, wie etwa *tert*-Butyl-Gruppen, tragen, als aufwendiger. An dieser Stelle führt die Synthese über eine alternative Route, ausgehend von der Reaktion eines Säurechlorids mit einem primären Amin. Das Amid wird im nächsten Schritt mit Phosphorpentachlorid zu einem Acetimidoylchlorid umgesetzt, welches im Anschluss daran mit Methylithium versetzt wird. Durch Zugabe eines weiteren Säurechlorids wird schließlich das β -Ketoimin gebildet (Schema 34).¹⁰⁵



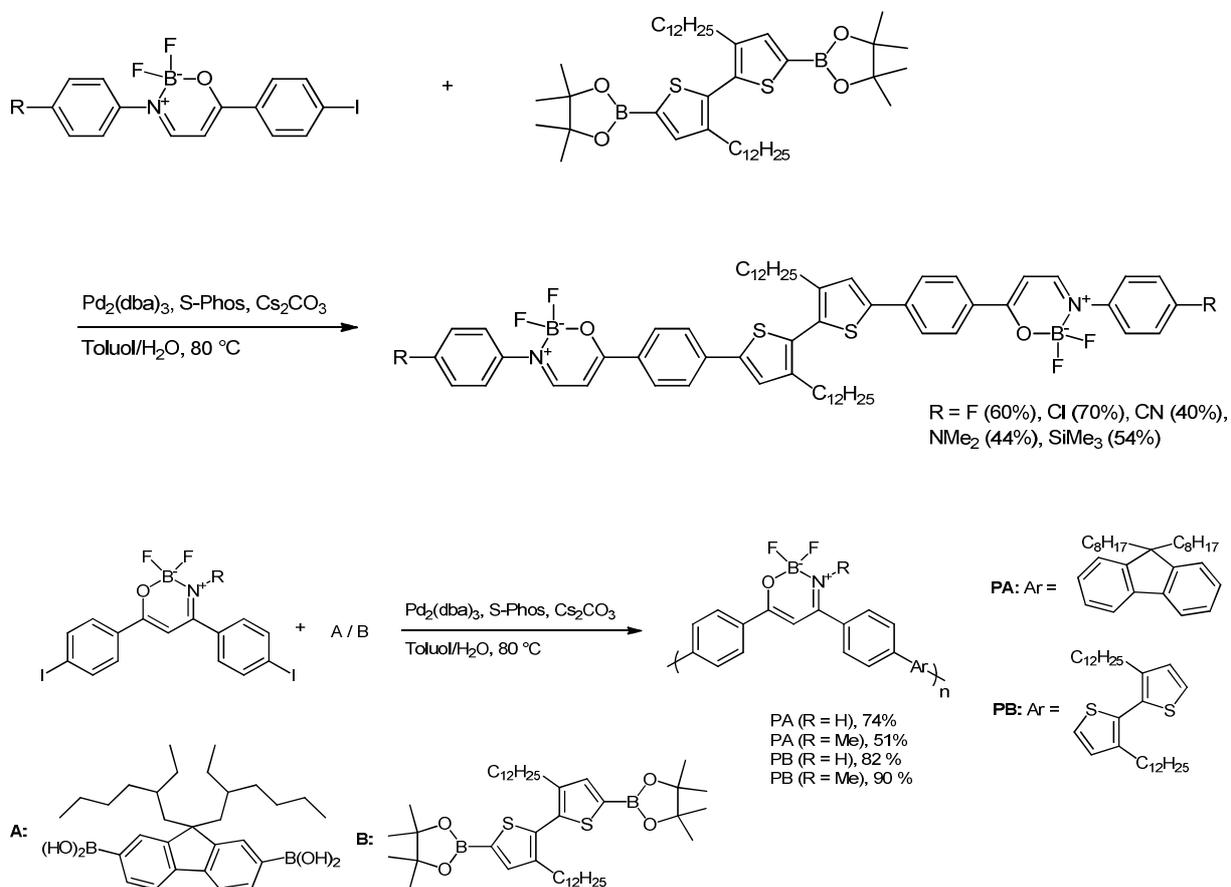
Schema 34. Alternative Route zur Bildung von Enaminonen.

Eine weitere Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen geht von Keten-*S,S*-Acetalen als Edukten aus. Diese werden ebenfalls mit primären Aminen zu Enaminonen umgesetzt und anschließend mit Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt (Schema 35).¹⁰⁶



Schema 35. Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen von Keten-S,S-Acetalen ausgehend.

Des Weiteren konnten Dimere und Polymere mit sich wiederholenden Bordifluorid-Enaminon-Einheiten erzeugt werden. Dies gelang über eine Suzuki-Miyaura-Kupplung von Iod-substituierten Bor-Ketoiminaten (Schema 36).



Schema 36. Synthese von Dimeren und Polymeren mit sich wiederholenden Bordifluorid-Enaminon-Einheiten.

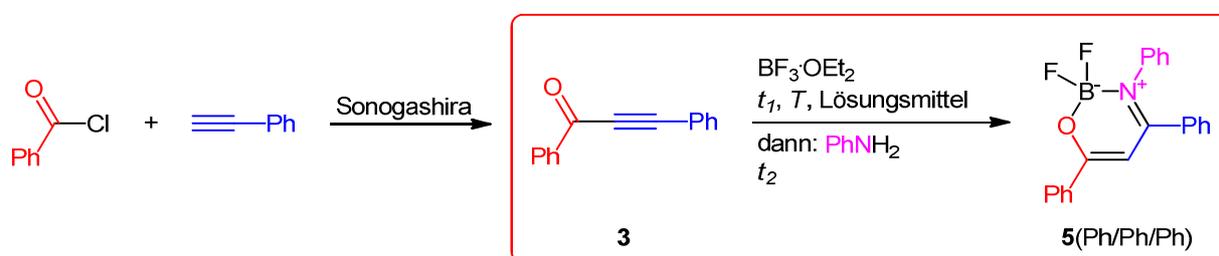
Diese Substanzen weisen interessante Eigenschaften auf. So zeigen sie sowohl im Festkörper als auch in Lösung Fluoreszenz. Die Dimere zeigen beim Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand ein unterschiedliches Emissionsverhalten. Je nach

Substituentenmuster kommt es zu einer hypso- oder bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. Außerdem führen unterschiedliche Kristallisationsmethoden zu verschiedenen Kristallstrukturen und damit einhergehend zu unterschiedlichen Emissionseigenschaften. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Strukturen reversibel ineinander umzuwandeln sind, ohne große Veränderungen bei den Emissionseigenschaften zu beobachten.

5.4.2 Entwicklung einer Vierkomponentensynthese

Die Konzeption einer neuartigen Vierkomponentensynthese zur Darstellung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen erfolgte durch Verknüpfung der im Arbeitskreis Müller entwickelten Synthese von Alkinonen *via* Sonogashira-Kupplung und deren *in situ* Umsetzung zu Heterocyclen und mit dem Wissen um die in der Literatur beschriebenen Synthesen zur Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen. Ein Großteil der hier beschriebenen Optimierungsstudien wurde von Jo Sing Julia Tang im Rahmen einer Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.¹⁰⁷

Von einer Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Sonogashira-Kupplung wurde abgesehen, so dass zunächst vom isolierten Alkinon **3** ausgehend Dreikomponentenreaktionen durchgeführt wurden, um die Reaktionsparameter des zweiten Reaktionsschrittes zu optimieren. Zu diesen Parametern zählen Temperatur, Reaktionszeit, Lösungsmittel, die Menge der Edukte sowie die Reihenfolge der Zugabe von Edukten (Schema 37).



Schema 37. Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Darstellung des Bordifluorid-Enaminon-Komplexes **5(Ph/Ph/Ph)** bei vorrausgehender Isolierung des Alkinons **3**.

Tabelle 2. Optimierungsstudie für die Dreikomponentensynthese zur Darstellung des Bordifluorid-Enaminon-Komplexes **5**(Ph/Ph/Ph).

Eintrag	BF ₃ OEt ₂ [Äq.]	Anilin [Äq.]	t ₁ [h]	t ₂ [h]	T [°C]	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
1	1.1	1.1	1	2	100	Toluol	38
2	2	2	1	2	100	Toluol	65
3	3	3	1	2	100	Toluol	46
4	1	2	1	2	100	Toluol	1
5	2	4	1	2	100	Toluol	33
6	2	2	1	2	80	Acetonitril	84
7	2	2	0	3	80	Acetonitril	86
8	2	2	0	3	RT	Acetonitril	6
9	2	2	0	3	80	Acetonitril	84 ^a
10	2	2	0	0.5	80	Acetonitril	79
11	2	2	0	3	100	1,4-Dioxan	81
12	2	2	0	3	40	Dichlormethan	9
13	2	2	0	1	80	Dichlormethan	76 ^b
14	2	2	0	0.25	80	Acetonitril	76 ^b
15	2	2	0	0.25	120	Acetonitril	85 ^b

^a Reaktion ohne Ausschluss von Sauerstoff. ^b Reaktionsführung mittels dielektrischen Heizens im Mikrowellenreaktor.

Bei der Wahl des Lösungsmittels wurden die für die kupferfreie Variante der Sonogashira-Kupplung gängigen Lösungsmittel Toluol, Acetonitril, 1,4-Dioxan und Dichlormethan getestet. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion in polaren Lösungsmitteln besser abläuft als in Toluol. Im Falle von Dichlormethan muss mittels dielektrischen Heizens gearbeitet werden,

da durch konventionelles Heizen die erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen nicht erreicht werden können.

Aufgrund seiner geringen Nukleophilie erfolgte die Zugabe des Anilins zunächst nach der des Bortrifluorid-Diethyletherats. Dabei wurde darauf spekuliert, dass das Bortrifluorid als Lewis-Säure eine Aktivierung des Michael-Systems bewirkt und somit ein nukleophiler Angriff des sonst eher reaktionsträgen Anilins begünstigt wird. In einem Versuch konnte gezeigt werden, dass die Addition von Anilin an das Michael-System von Verbindung **3** nach zehn Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und einem Überschuss von zwei Äquivalenten Anilin zu einer Ausbeute von 54 % führte (Schema 38).



Schema 38. Vom Alkinon **3** ausgehende Synthese des Enaminons **4**.

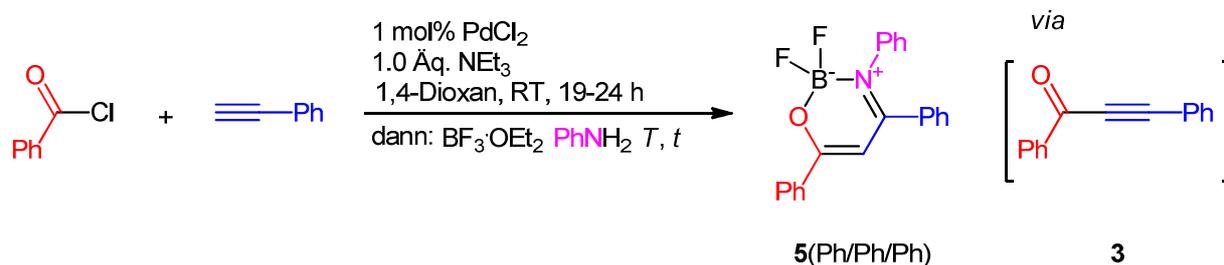
Außerdem bestand die Annahme, dass das Bortrifluorid-Diethyletherat mit dem Anilin zu einem unreaktiven Bortrifluorid-Anilin-Komplex reagieren könnte. Daher wurde zunächst nur die Lewis-Säure hinzugegeben und die Lösung für 1 h erhitzt, um das Michael-System zu aktivieren, im Anschluss erfolgte die Zugabe des Amins. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von jeweils 2 Äq. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und Anilin unabdingbar ist. Auf diese Weise konnte in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C eine Ausbeute von 65 % erzielt werden (Eintrag 2). Kleinere, aber auch größere Mengen der Edukte (Einträge 1 und 3) sowie ein Abweichen von einer äquivalenten Zugabe der Edukte führten zu erheblichen Ausbeuteverlusten (Einträge 4 und 5).

Es stellte sich heraus, dass eine gleichzeitige Zugabe der beiden Komponenten keinen Nachteil mit sich bringt und auch in präparativer Hinsicht eleganter ist (Einträge 6 und 7). Darüber hinaus ist es nicht notwendig, die Reaktion unter Ausschluss von Sauerstoff zu führen (Eintrag 9).

Hohe Temperaturen begünstigen die Reaktion. Während die Reaktion in Acetonitril bei RT nach 3 h nur eine Ausbeute von 6 % erzielte (Eintrag 8), konnten bei einer Temperatur von

80 °C und gleicher Reaktionsdauer 86 % erhalten werden (Eintrag 7). Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 30 min führte zu einem geringen Ausbeuteverlust (Eintrag 10). Durch dielektrisches Heizen in der Mikrowelle konnte eine weitere Verkürzung der Reaktionszeit auf 15 min ohne damit einhergehende Ausbeuteverluste erreicht werden, wobei auch hier höhere Temperaturen zu besseren Ausbeuten führten (Einträge 14 und 15). Bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel erwies sich das dielektrische Heizen als vorteilhaft gegenüber dem konventionellen Heizen, da das Lösungsmittel auf Temperaturen weit über dessen Siedepunkt erhitzt werden kann. Durch konventionelles Heizen konnte nur eine Ausbeute von 9 % erzielt werden (Eintrag 12), während die Reaktionsführung unter dielektrischem Heizen eine Ausbeute von 76 % hervorbrachte (Eintrag 13).

Für die Optimierung der Vierkomponentensynthese wurde eine kupferfreie Variante der Sonogashira-Kupplung gewählt, deren Reaktionsbedingungen nahezu unverändert blieben. Nach vollständiger Umsetzung der Edukte wurde das Alkinon **3** *in situ* mit Bortrifluorid-Diethyletherat und Anilin zum Bortrifluorid-Enaminon-Komplex umgesetzt (Schema 39).



Schema 39. Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Vierkomponentensynthese zur Gewinnung des Bortrifluorid-Enaminon-Komplexes **5(Ph/Ph/Ph)**.

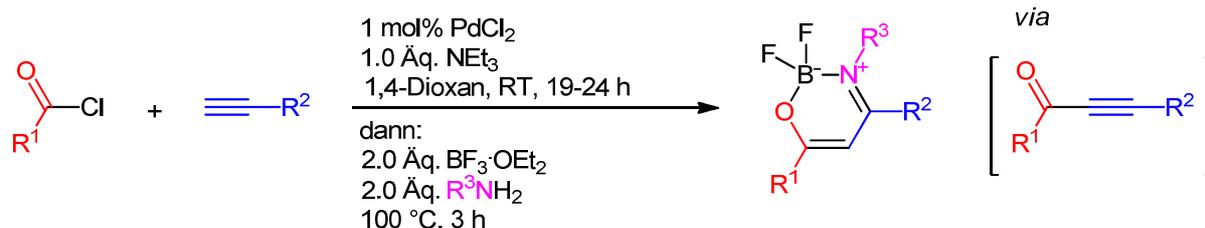
Tabelle 3. Optimierung der Vierkomponentensynthese zur Darstellung des Bortrifluorid-Enaminon-Komplexes **5(Ph/Ph/Ph)**.

Eintrag	BF ₃ ·OEt ₂ [Äq.]	Anilin [Äq.]	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
1	2	2	3	100	68
2	3	3	3	100	65
3	1	1	3	100	45

Eintrag	BF ₃ OEt ₂ [Äq.]	Anilin [Äq.]	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
4	3	2	3	100	43
5	2	1	3	100	33
6	2	2	24	100	73
7	2	2	3	120	42
8	2	2	3	100	39 ^a
9	2	2	3	80	51 ^b

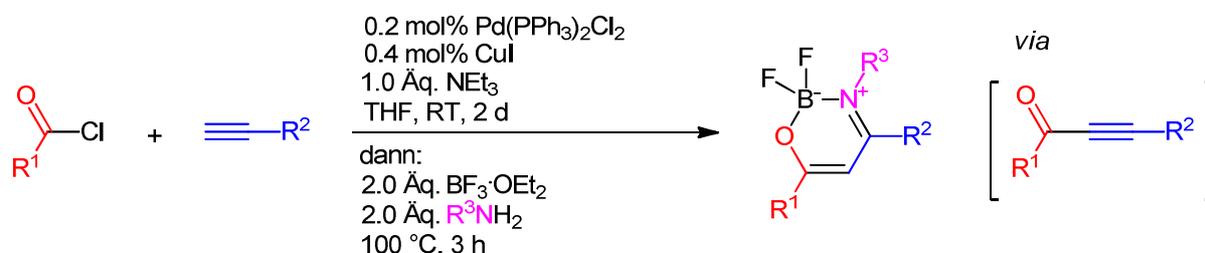
^a Diisopropylethylamin wurde anstelle von Triethylamin als Base verwendet. ^b Acetonitril wurde als Lösungsmittel verwendet.

Wie schon bei der vom Alkinon **3** ausgehenden Synthese von Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) ist auch bei der Vierkomponentensynthese im Ein-Topf-Verfahren eine Zugabe von jeweils zwei Äquivalenten Bortrifluorid-Diethyletherat und Anilin am erfolgreichsten, so dass eine Ausbeute von 68 % nach einer Reaktionszeit von 3 h bei 100 °C erzielt werden konnte (Eintrag 1). Die Zugabe von jeweils drei Äquivalenten konnte keine Ausbeutesteigerung bewirken (Eintrag 2), eine Reduktion auf die Verwendung von nur einem Äquivalent beider Substanzen führte zu einem Ausbeuteverlust (Eintrag 3). Die Zugabe unterschiedlicher Mengen von Bortrifluorid und Anilin erwies sich ebenfalls als ungeeignet (Einträge 4 und 5). Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit von 3 h auf 24 h konnte eine geringfügig höhere Ausbeute von 73 % erzielt werden (Eintrag 6). Überraschenderweise folgte einer Temperaturerhöhung auf 120 °C ein Ausbeuteverlust auf 42 % (Eintrag 7). Der Einsatz der Hünig-Base anstelle von Triethylamin erwies sich als ungeeignet (Eintrag 8). Eine Reaktionsführung in Acetonitril erzielte 51 % des Produkts (Eintrag 9). Daraus ergeben sich die folgenden optimierten Reaktionsbedingungen (Schema 40).



Schema 40. Die optimierten Reaktionsbedingungen zur kupferfreien Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Die Bedingungen für den zweiten Reaktionsschritt lassen sich auch mit der von Karpov entwickelten Methode der Sonogashira-Kupplung vereinbaren.⁴¹ Diese Variante birgt den Nachteil, dass auf die Verwendung von Kupferiodid als Cokatalysator zurückgegriffen werden muss. In einigen Fällen konnten jedoch höhere Ausbeuten als bei der kupferfreien Reaktionsführung erzielt werden. Ausschlaggebend für die in dieser Arbeit vorherrschende Verwendung der kupferhaltigen Methode ist die hohe Reinheit, mit der die Produkte erhalten werden können. Im Vergleich zur Karpov'schen Variante der Sonogashira-Kupplung konnte die Katalysatorbelastung von 2 mol% auf 0.2 mol% Pd(PPh₃)Cl₂ und von 4 mol% auf 0.4 mol% CuI verringert werden. Durch die Erhöhung der Reaktionsdauer auf 2 d sollte eine vollständige Umsetzung der Edukte gewährleistet werden (Schema 41).



Schema 41. Reaktionsbedingungen für die Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Verwendung von Kupferiodid als Cokatalysator.

Überwiegend konnten die Produkte durch Fällung aus kaltem Methanol elementaranalysenrein erhalten werden. In manchen Fällen war eine Umkristallisation notwendig. Der höhere Reinheitsgrad der Produkte, den man durch diese Form der Synthese erhält, macht sich vor allem bei einer Hochskalierung auf eine Ansatzgröße von 10 mmol bemerkbar.

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden für die Synthese von weiteren Bordifluorid-Enaminon-Komplexen eingesetzt. Eine Variation von Säurechlorid, terminalen Alkin und primären Amin ermöglichte die Substitution an drei Diversitätspunkten. Die Benennung der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe wird ähnlich zu der von Gardinier beschriebenen Systematik vorgenommen.¹⁰⁴ Dabei wird je nach Substitutionsmuster der Molekülnummer ‚(R¹/R²/R³)‘ angehängen (Abbildung 16).

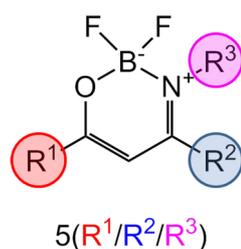
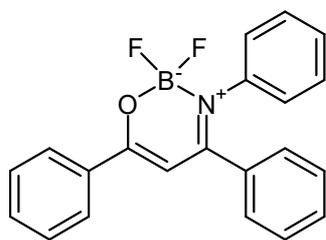


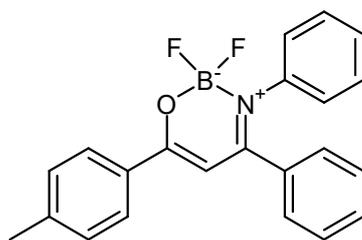
Abbildung 16. Die in dieser Arbeit verwendete Systematik zur Benennung der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode konnten insgesamt 26 Verbindungen mit Ausbeuten von 5 % bis 84 % synthetisiert werden. Eine Vielzahl der Moleküle wurde von Janina Kossman im Zuge ihrer Bachelorarbeit unter meiner Anleitung hergestellt (s. Experimenteller Teil, Kap 8).¹⁰⁸



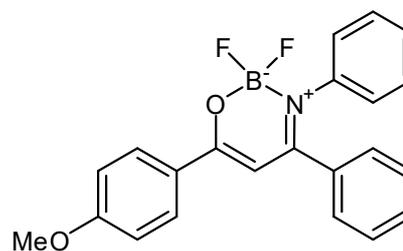
5(Ph/Ph/Ph)

73 %



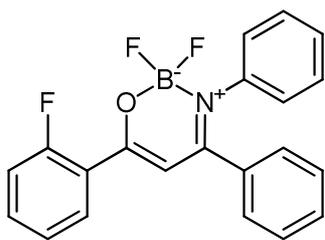
5(p-Tolyl/Ph/Ph)

62 %

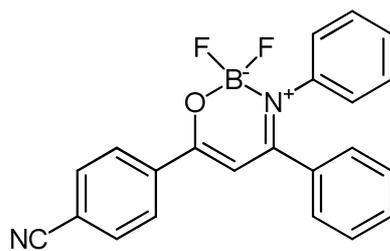


5(p-Anisyl/Ph/Ph)

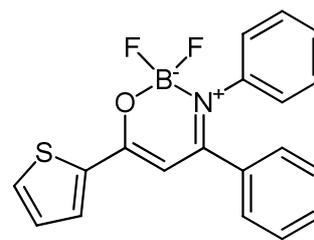
64 %



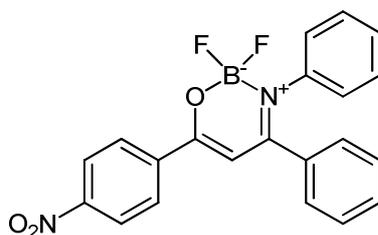
5(o-F-C₆H₄/Ph/Ph)
74 %



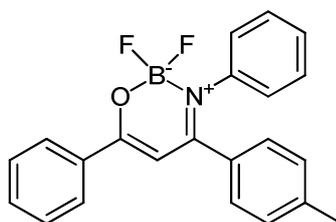
5(p-CN-C₆H₄/Ph/Ph)
34 %



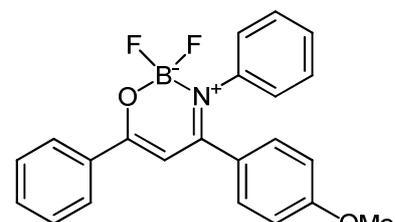
5(2-Thienyl/Ph/Ph)
74 %



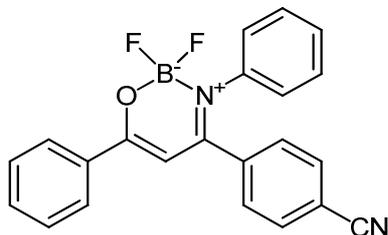
5(p-NO₂-C₆H₄/Ph/Ph)
52 %



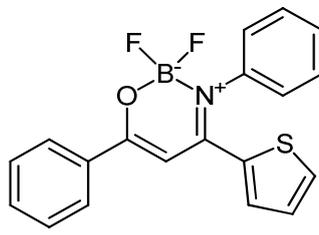
5(Ph/p-Tolyl/Ph)
50 %



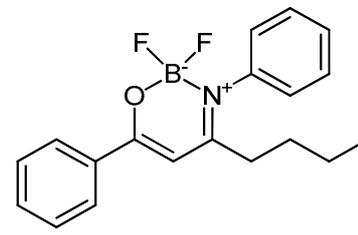
5(Ph/p-Anisyl/Ph)
46 %



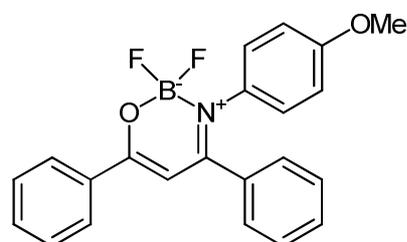
5(Ph/p-CN-C₆H₄/Ph)
48 %



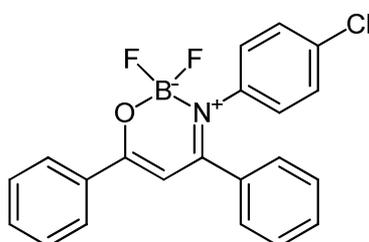
5(Ph/2-Thienyl/Ph)
56 %



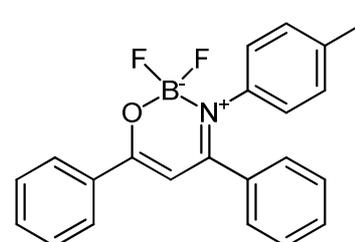
5(Ph/n-Butyl/Ph)
40 %



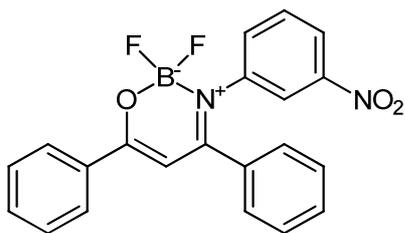
5(Ph/Ph/p-Anisyl)
61 %



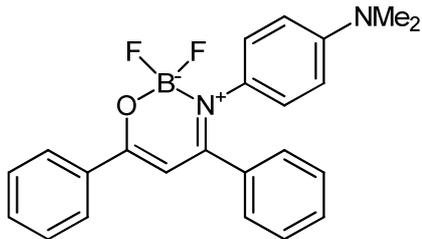
5(Ph/Ph/p-Cl-C₆H₄)
71 %



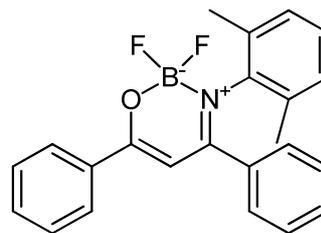
5(Ph/Ph/p-I-C₆H₄)
73 %



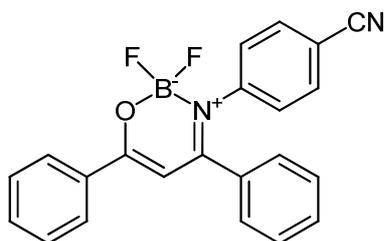
5(Ph/Ph/*m*-NO₂-C₆H₄)
27 %



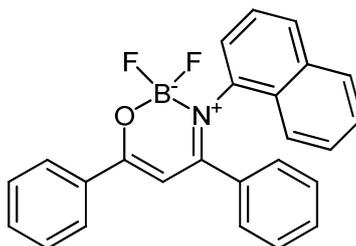
5(Ph/Ph/*p*-NMe₂-C₆H₄)
5 %



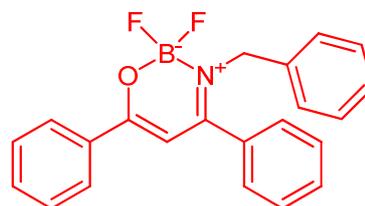
5(Ph/Ph/2,6-(CH₃)₂-C₆H₃)
51 %



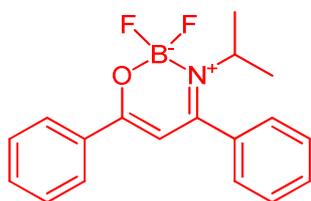
5(Ph/Ph/*p*-CN-C₆H₄)
36 %



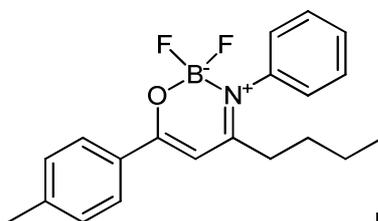
5(Ph/Ph/1-Naphthyl)
73 %



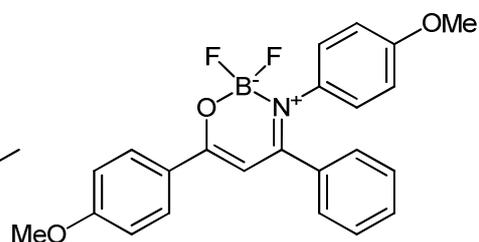
5(Ph/Ph/Bn)
73 %



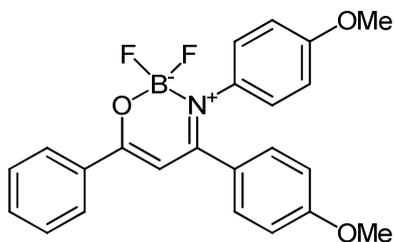
5(Ph/Ph/*i*-Pr)
36 %



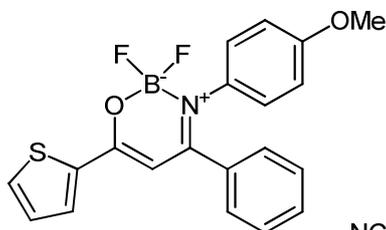
5(*p*-Tolyl/Ph/*n*-Butyl)
44 %



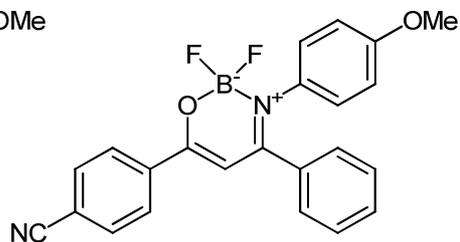
5(*p*-Anisyl/Ph/*p*-Anisyl)
69 %



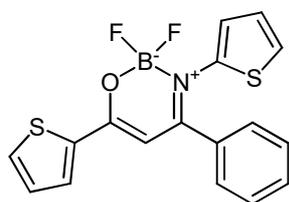
5(Ph/*p*-Anisyl/*p*-Anisyl)
84 %



5(2-Thienyl/Ph/*p*-Anisyl)
47 %

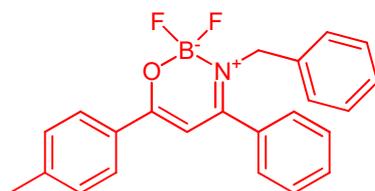


5(*p*-CN-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl)
46 %

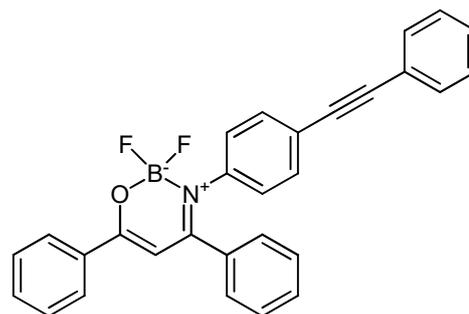


5(2-Thienyl/Ph/2-Thienyl)

66 %

5(*p*-Tolyl/Ph/Bn)

73 %

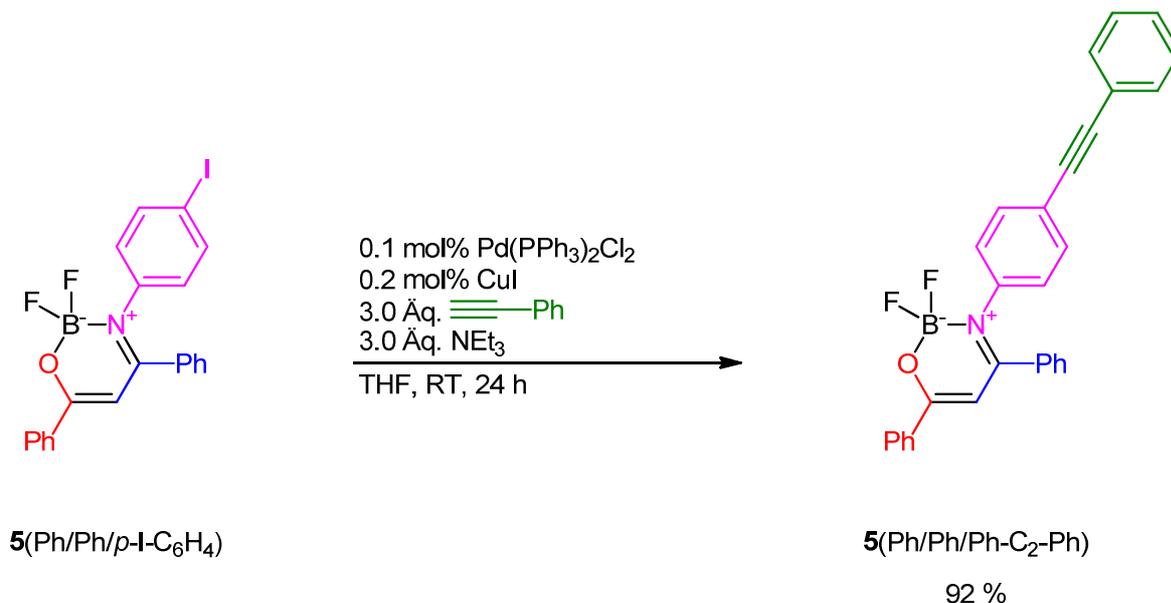
5(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph)*

92 %

* Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph) wurde auf anderem Wege hergestellt (s.u.). Die rot markierten Verbindungen wurden mittels einer modifizierten Vierkomponentensynthese (Kapitel 5.4.3) synthetisiert.

In allen drei Diversitätspunkten können sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten eingefügt werden. Da die Verbindungen durch Fällung aus Methanol erhalten werden, werden die Ausbeuten maßgeblich von der Löslichkeit der Moleküle beeinflusst. Die niedrige Ausbeute von 5 % für Verbindung **5**(Ph/Ph/*p*-NMe₂-C₆H₄) ist auf dreimaliges Umkristallisieren aus DMF zurückzuführen.

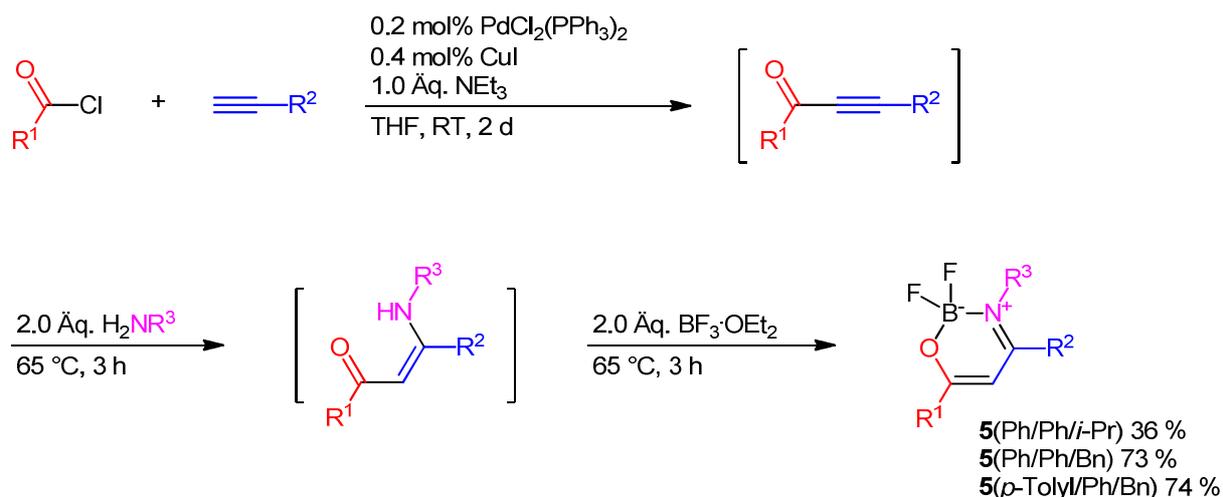
Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph) wurde durch eine Sonogashira-Kupplung von **5**(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄) mit Phenylacetylen hergestellt (Schema 42). Die hohe Ausbeute von 92 % lässt erahnen, dass bei Vorhandensein geeigneter funktioneller Gruppen weitere Funktionalisierungen an den Substituenten R¹, R² und R³ möglich sind.



Schema 42. Sonogashira-Kupplung von Verbindung **5(Ph/Ph/p-I-C₆H₄)** mit Phenylacetylen zur Herstellung von **5(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph)**.

5.4.3 Modifizierung der Vierkomponentensynthese

Problematisch gestaltete sich die Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen bei Verwendung elektronenreicher Amine. Entweder fielen die Ausbeuten sehr gering aus oder es konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung könnte in der Bildung stabiler Komplexe aus dem primären Amin mit Bortrifluorid liegen, welche das Michael-System des Alkinons unangetastet lassen. Um diese Problematik zu umgehen wurde eine Modifizierung der oben beschriebenen Synthese vorgenommen. Dazu wurde das Amin nach erfolgter Sonogashira-Kupplung hinzugegeben und bis zur vollständigen Konversion des Alkinons zum Enaminon gewartet. Erst im Anschluss daran erfolgte die Zugabe des Bortrifluorid-Diethyletherats zur Bildung des Bordifluorid-Enaminon-Komplexes. Mittels dieser Methode konnten drei weitere Bordifluorid-Enaminon-Komplexe mit Ausbeuten von 36 bis 74 % synthetisiert werden (Schema 43). Diese Methode wurde von Janina Kossmann im Rahmen einer Bachelorarbeit unter meiner Anleitung entwickelt.¹⁰⁸



Schema 43. Modifizierte Vierkomponentensynthese zur Darstellung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Neben dem eher geringen zusätzlichen präparativen Aufwand ist die insgesamt längere Reaktionsdauer ein Nachteil dieser Methode. In Anbetracht der Möglichkeit, auch elektronenreiche Amine zur Reaktion zu bringen, sind diese Nachteile jedoch akzeptabel. Interessant wäre die Untersuchung, ob es eine in Abhängigkeit zur Nukleophilie des Amins stehende Grenze der beiden Vierkomponentensynthesen gibt. Für diese Untersuchung könnte die Mayr'sche Nukleophilieskala zu Hilfe genommen werden.¹⁰⁹

5.4.4 Strukturaufklärung

Alle Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert. Außerdem konnten von allen Verbindungen korrekte Elementaranalysen erhalten werden.

Im Folgenden sollen, stellvertretend für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5**, die NMR-Spektren von Verbindung **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) analysiert werden (Abbildung 17).

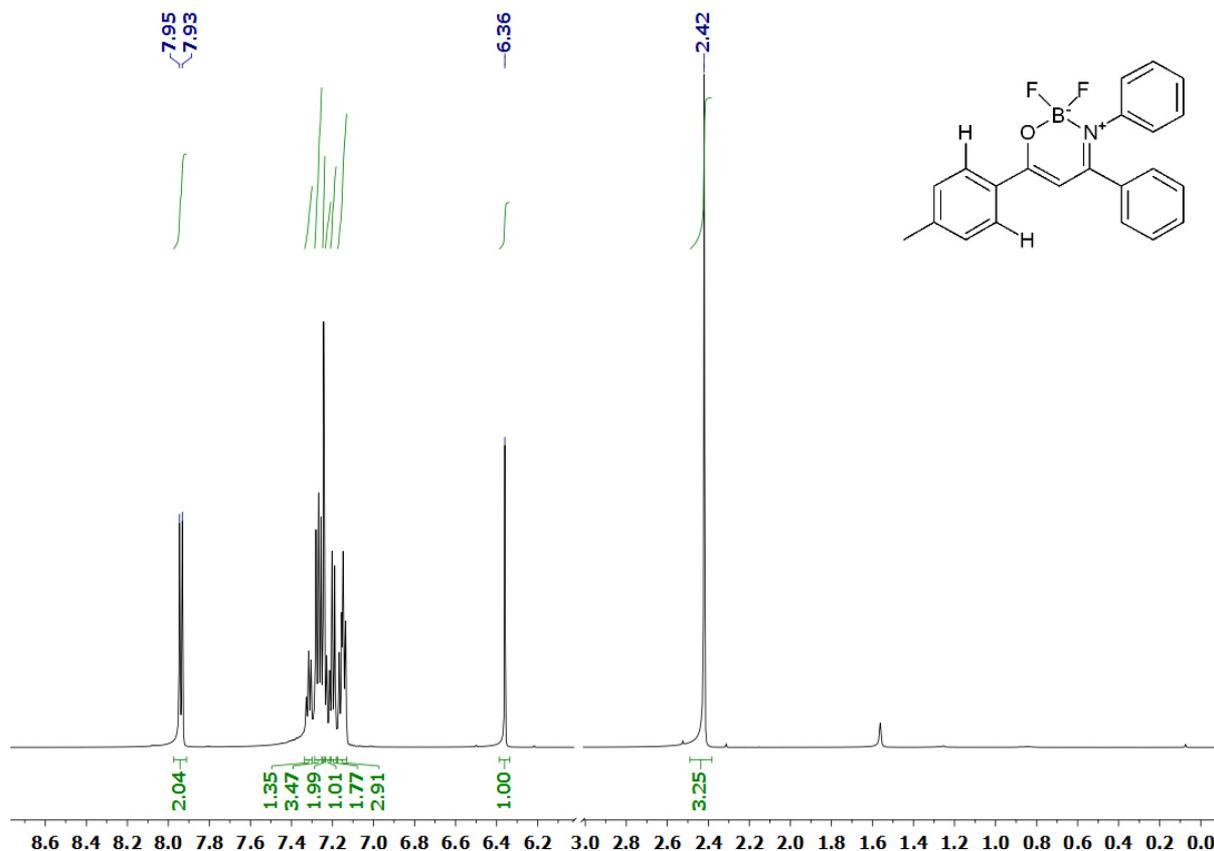


Abbildung 17. Ausschnitt aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) (LM: CDCl_3 , 600 MHz, 298 K).

Die Wasserstoffkerne der Methylgruppe treten als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.42 auf. Bei δ 6.36 befindet sich das Signal für den Wasserstoffkern aus dem Enaminon-Gerüst, welches allen Bordifluorid-Enaminon-Komplexen gemein ist. Dieses Signal ist bei allen Bordifluorid-Enaminon-Komplexen bei etwa dieser chemischen Verschiebung zu finden. Das Signal bei δ 7.93 ist auf die in *ortho*-Position zur Carbonylgruppe stehenden aromatischen Wasserstoffkerne zurückzuführen. Dies konnte durch einen Vergleich mit den Spektren von **5**(2-Thienyl/Ph/Ph) und **5**(*o*-F-C₆H₄/Ph/Ph) nachgewiesen werden, da das Signal im Spektrum von Verbindung **5**(2-Thienyl/Ph/Ph) fehlt und im Spektrum von Verbindung **5**(*o*-F-C₆H₄/Ph/Ph) nur eine Intensität von 1 aufweist (Abbildung 18).

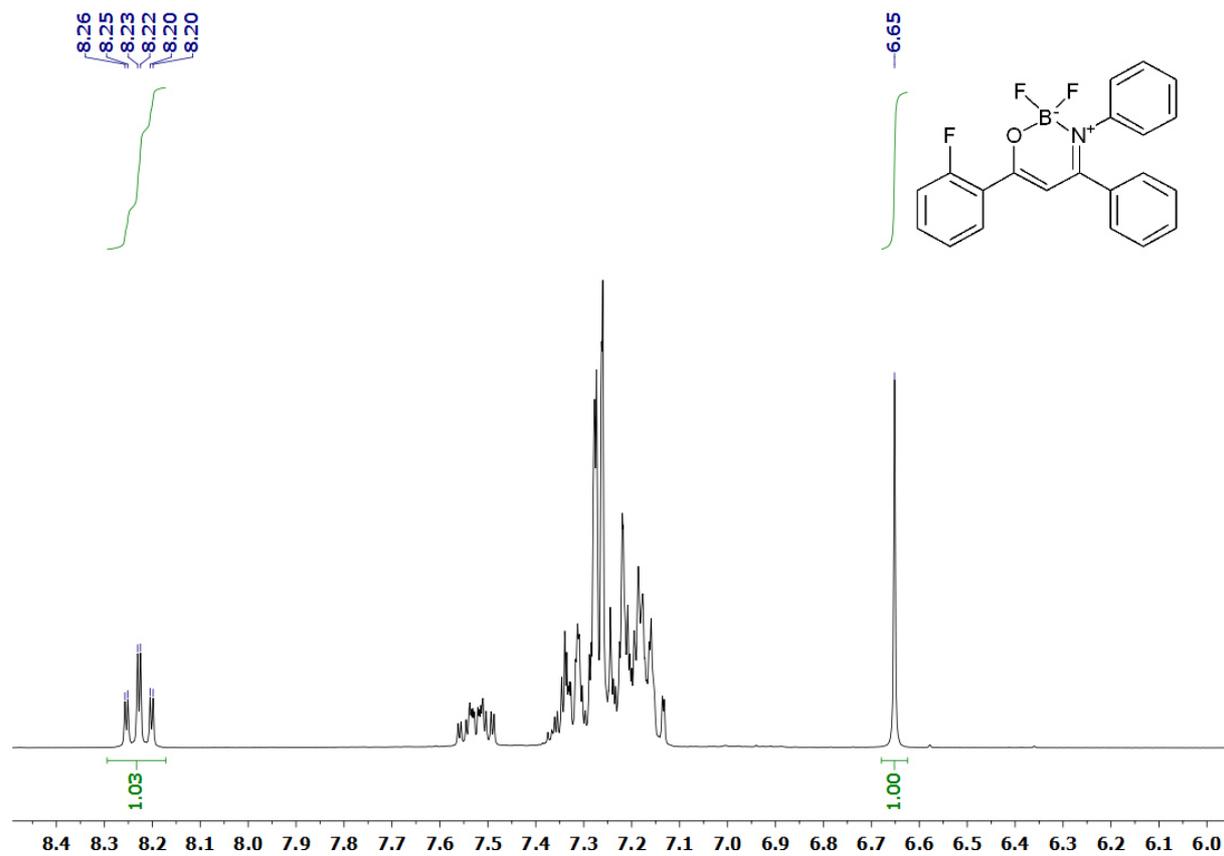


Abbildung 18. Ausschnitt aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 5 (*o*-F-C₆H₄/Ph/Ph) (LM: CDCl₃, 300 MHz, 298 K).

Eine Zuordnung der Kohlenstoffkerne erfolgte unter Zuhilfenahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums (Abbildung 19).

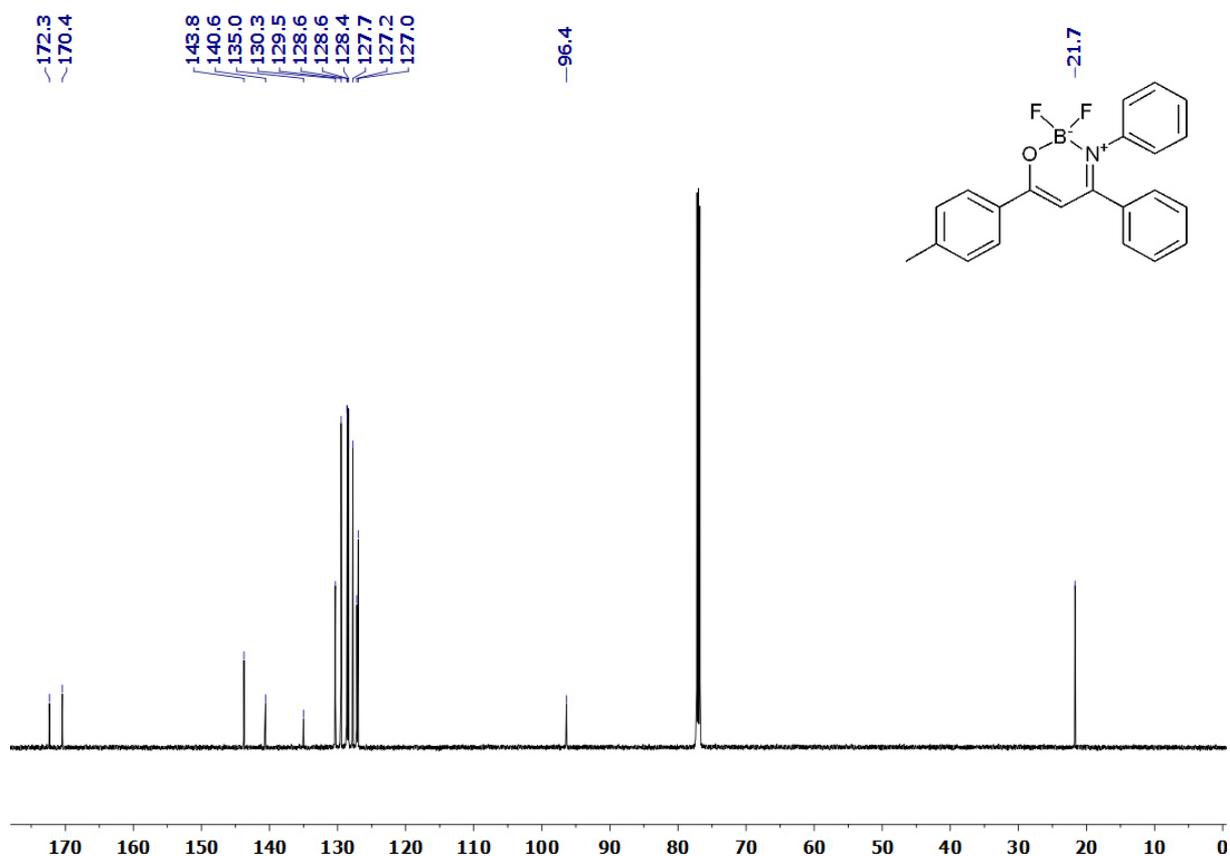


Abbildung 19. Ausschnitt aus einem ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **5** (*p*-Tolyl/Ph/Ph) (LM: CDCl_3 , 125 MHz, 298 K).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 96.4 dem Methinkern des Enaminon-Gerüsts zuzuordnen. Bei allen Bordifluorid-Enaminon-Komplexen ist dieses Signal ungefähr bei dieser chemischen Verschiebung zu finden. Im Bereich von δ 127.0-143.8 liegen die Kohlenstoffkerne der Phenylringe. Bei δ 135.0 kommt es zu einer Überlagerung zweier Signale, was sich durch eine etwas breitere und unsymmetrische Bande bemerkbar macht. Unter Zuhilfenahme des DEPT-135-NMR-Spektrums lassen sich die beiden Signale einem tertiären und einem quaternären Kohlenstoffkern zuordnen. Die in Richtung Tieffeld verschobenen Signale bei δ 170.4 und 172.3 sind den Imin- und Carbonylkohlenstoffkernen zuzuordnen.

Mittels eines DEPT-135-NMR-Spektrums können nähere Aussagen zu den Kohlenstoffkernen getroffen werden (Abbildung 20).

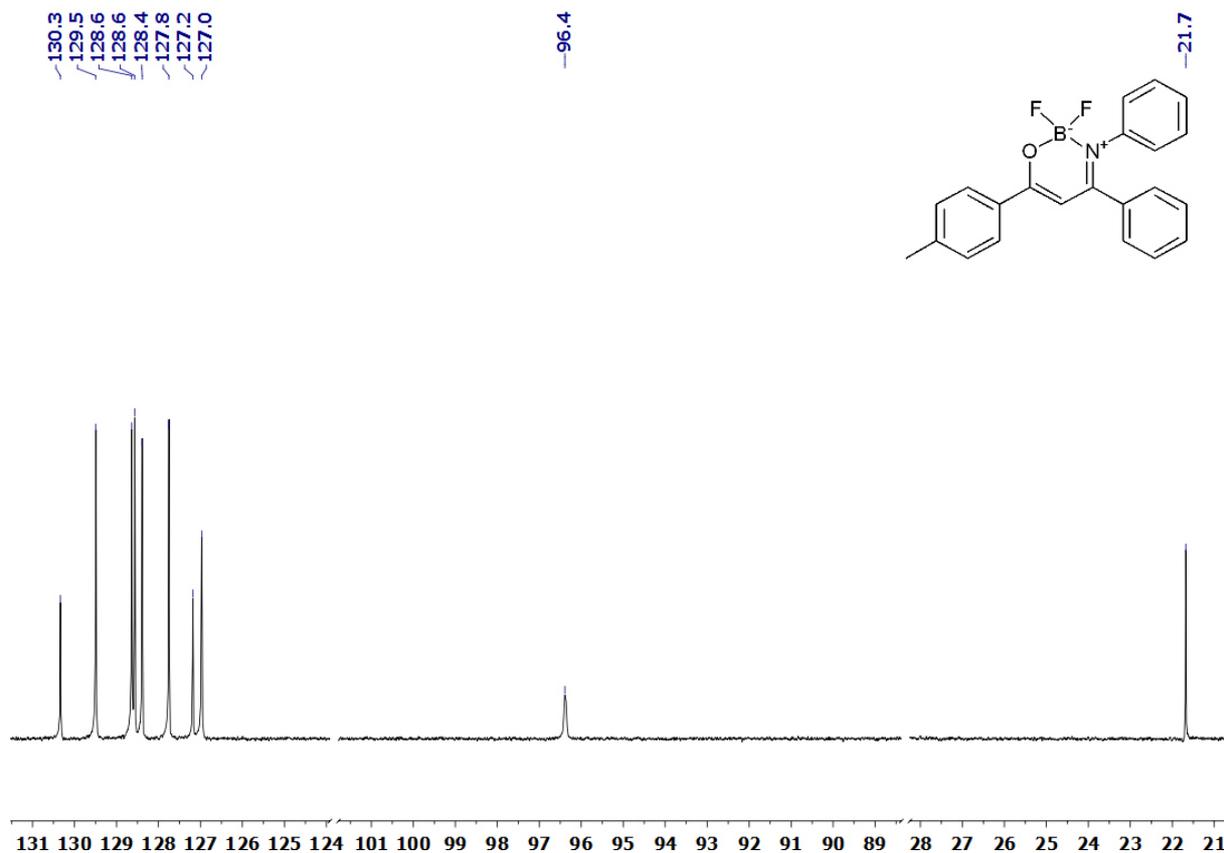


Abbildung 20. Ausschnitt aus einem ^{135}C -DEPT-NMR-Spektrum von Verbindung **5** (p -Tolyl/Ph/Ph) (LM: CDCl_3 , 125 MHz, 298 K).

Wie zu erwarten treten im Bereich von δ 127.0-130.3 acht Signale für die aromatischen Methinkohlenstoffkerne auf. Des Weiteren ist bei einer chemischen Verschiebung von δ 96.4 das Signal für den Kohlenstoffkern der Enaminon-Einheit und bei δ 21.7 das Signal für den Kohlenstoffkern der Methylgruppe zu beobachten.

Aufgrund der BF_2 -Einheit können in den ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren Kopplungen zwischen dem Borkern und den Fluorkernen beobachtet werden (Abbildung 21 und Abbildung 22).

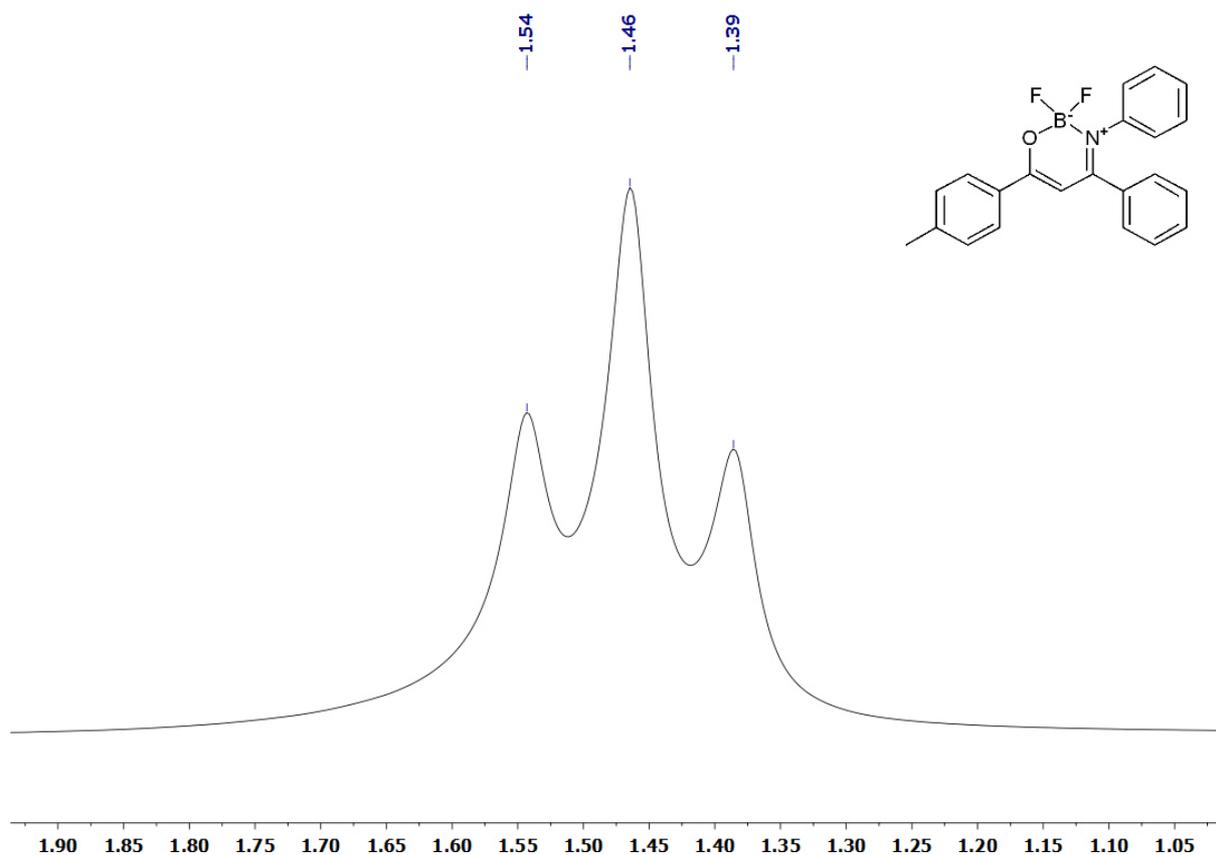


Abbildung 21. Ausschnitt aus einem ^{11}B -NMR-Spektrum von Verbindung **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) (LM: CDCl_3 , 193 MHz, 298 K).

Aufgrund der Kopplung des Borkerns mit den beiden benachbarten chemisch und magnetisch äquivalenten Fluorkernen ist im ^{11}B -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.5 erwartungsgemäß ein Triplett zu beobachten.

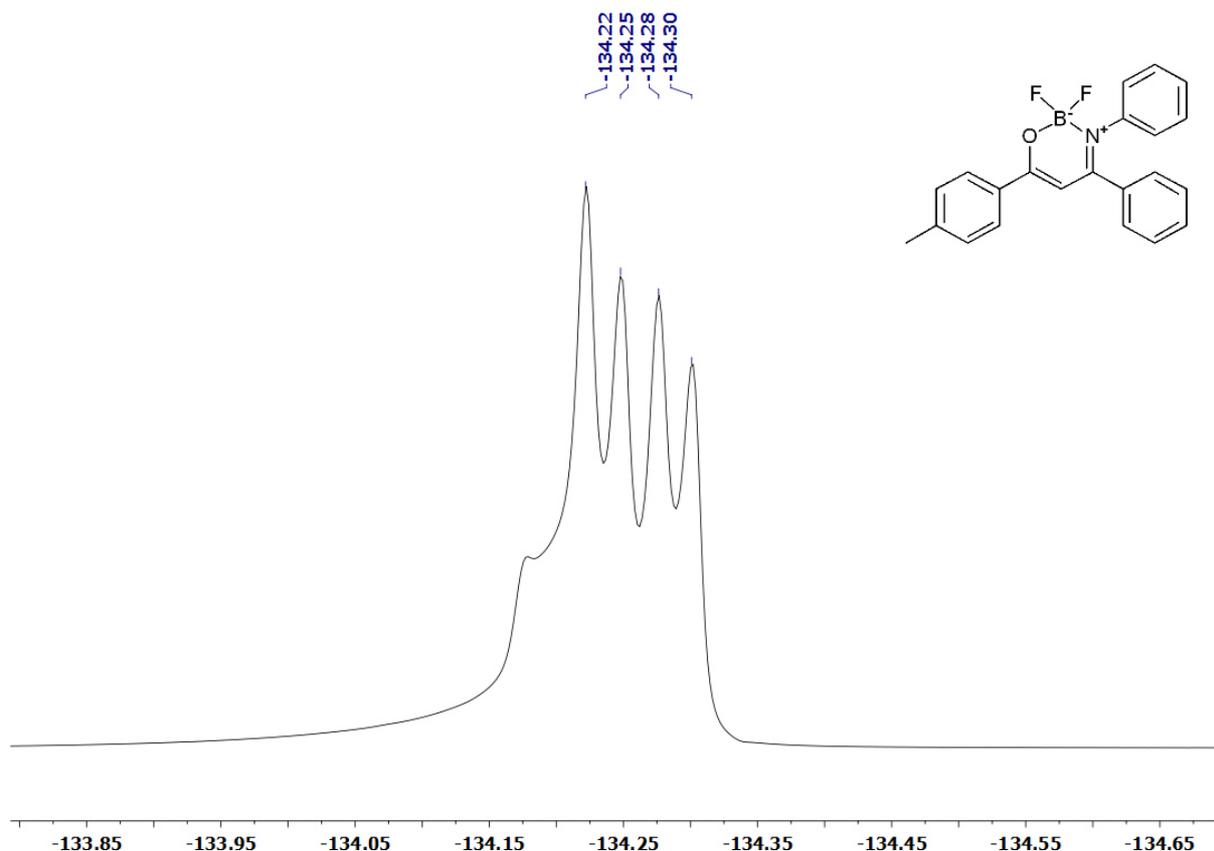


Abbildung 22. Ausschnitt aus einem ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) (LM: CDCl_3 , 565 MHz, 298 K).

Das Signal für die Fluorkerne im ^{19}F -NMR-Spektrum, welches bei einer chemischen Verschiebung von δ -134.26 beobachtet wird, ähnelt einem Quartett. Die Intensitäten der einzelnen Peaks und ein Vergleich der Kopplungskonstanten zeigen jedoch eine Abweichung von einem Quartett. Dies ist durch die natürliche Isotopenverteilung des Boratoms bedingt. Sowohl der ^{10}B -Kern (Anteil = 19.9 %, Spin $I = 3+$) als auch der ^{11}B -Kern (Anteil = 80.1 %, Spin $I = 3/2-$) sind NMR-aktiv. Für das Signal des ^{11}B -Kerns erwartet man ein Quartett, für das des ^{10}B -Kerns sollte ein Septett zu beobachten sein. Allerdings ist das Septett aufgrund der niedrigeren Masse des ^{10}B -Kerns im Gegensatz zum Quartett des ^{11}B -Kerns leicht tieffeldverschoben und durch den niedrigeren prozentualen Anteil des ^{10}B -Kerns von geringerer Intensität. Durch eine Überlagerung der beiden Signale kommt es zu dieser Quartett-ähnlichen Struktur. Im Folgenden wird das Signal daher als Quartett bezeichnet und die Kopplungskonstanten werden gemittelt.

Im Falle von **5**(Ph/Ph/1-Naphthyl) kann eine Abweichung im ^{11}B -NMR und ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 23 und Abbildung 24) beobachtet werden. Der sterisch anspruchsvolle Naphthylrest ist in seiner Rotation gehindert, damit werden die beiden Fluorkerne diastereotop und infolge dessen sind sie nicht mehr chemisch und magnetisch äquivalent.

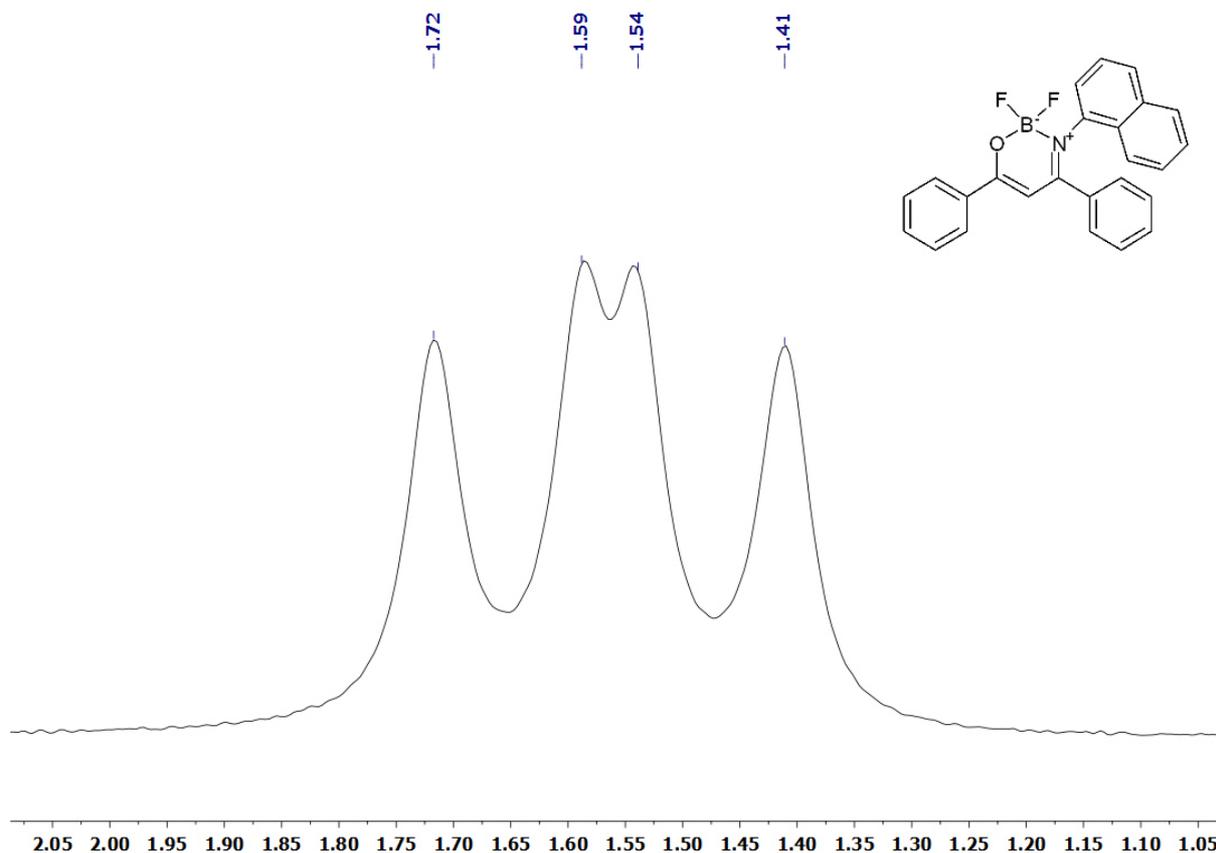


Abbildung 23. Ausschnitt aus einem ^{11}B -NMR-Spektrum von Verbindung **5**(Ph/Ph/1-Naphthyl) (LM: CDCl_3 , 96 MHz, 298 K).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erfolgt bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.5 eine Aufspaltung zu einem Dublett von einem Dublett mit den Kopplungskonstanten J von 12.4 Hz und 17.1 Hz.

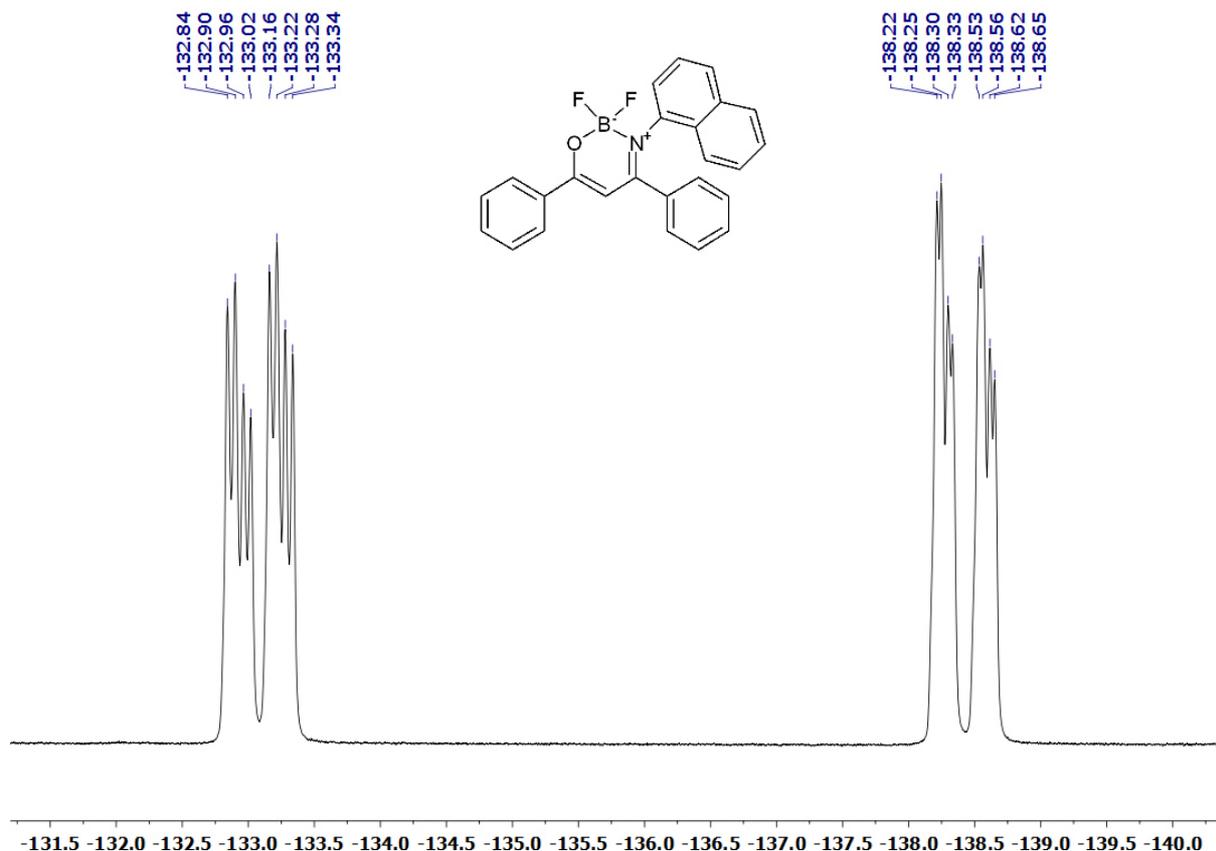


Abbildung 24. ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung **5**(Ph/Ph/1-Naphthyl) (LM: CDCl_3 , 282 MHz, 298 K).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum können bei δ -133.09 und -138.43 zwei Dubletts von einem Quartett beobachtet werden. Diese Signalsätze kommen zum einen durch die Kopplung der Fluorkerne mit dem Borkern, zum anderen durch die geminale Kopplung der Fluorkerne, welche üblicherweise eine Kopplungskonstante J von ungefähr 90 Hz aufweist, zustande.

Eine weitere Besonderheit stellt das ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung **5**(Ph/Ph/*m*- NO_2 - C_6H_4) dar. Ähnlich wie bei Verbindung **5**(Ph/Ph/1-Naphthyl) wurde das Auftreten von zwei Dubletts von einem Quartett erwartet. Im Spektrum konnte jedoch nur ein sehr breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ -133.37 beobachtet werden, was auf ein Auftreten von Koaleszenz zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurden ^{19}F -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 25).

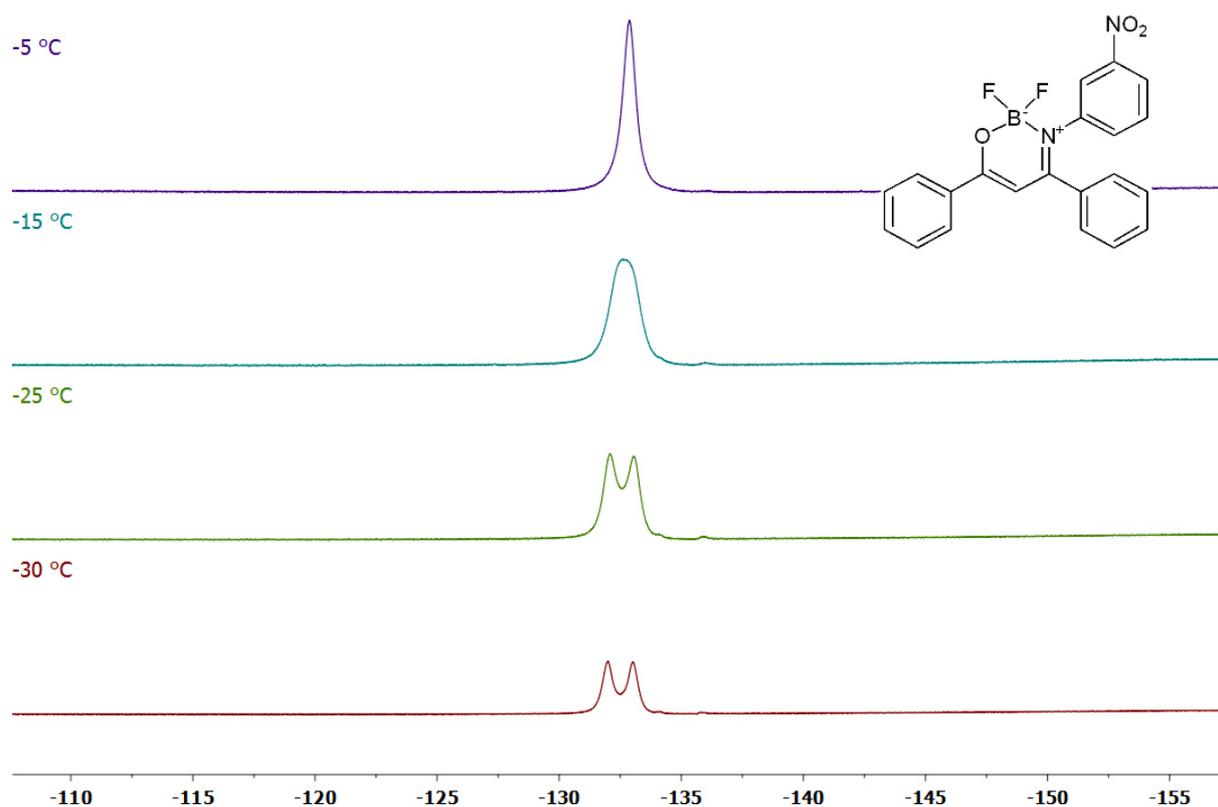
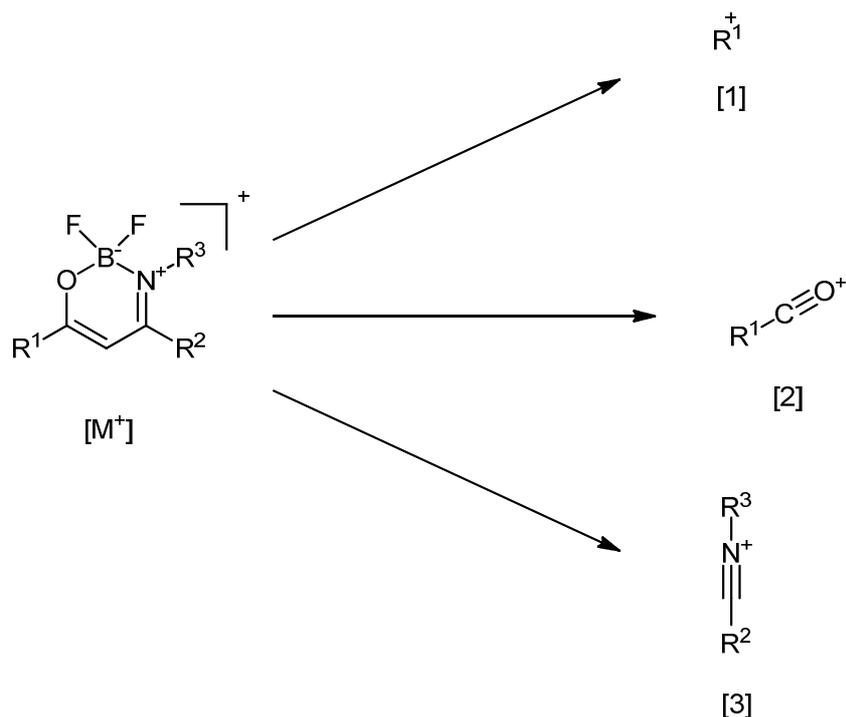


Abbildung 25. Bei unterschiedlichen Temperaturen gemessene ^{19}F -NMR-Spektren von Verbindung **5** (Ph/Ph/*m*-NO₂-C₆H₄) (LM: CDCl₃, 565 MHz).

Bei einer Verminderung der Messtemperatur von -5 °C auf -15 °C findet zunächst eine Verbreiterung des Signals statt. Mit abnehmender Temperatur auf -25 °C bzw. -30 °C kommt es allmählich zu einer Auftrennung der Signale, wobei eine Aufspaltung in zwei Quartetts nicht erfolgt.

Die EI-Massenspektren zeigen bei den meisten Bordinfluorid-Enaminon-Komplexen **5** charakteristische Fragmentierungen. Dabei treten überwiegend drei Fragmentierungsmuster auf, welche alle durch α -Spaltung nach Austritt der BF₂-Einheit gebildet werden (Schema 44).



Schema 44. Typische Fragmentierungen von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen im EI-Massenspektrum.

Bei allen Verbindungen außer **5**(Ph/*p*-NC-C₆H₄/Ph) taucht der Molekülpeak M⁺ in den Massenspektren auf. Die Fragmente [1] und [2] der Säurechlorid-Komponente sind die charakteristischsten und finden sich in nahezu allen Massenspektren wieder. Lediglich bei Verbindung **5**(*p*-NO₂-C₆H₄/Ph/Ph) wird das Fragment [1] nicht beobachtet, was vermutlich auf einen weiteren Zerfall der *p*-Nitro-Gruppe zurückzuführen ist. Fragment [3] tritt bei allen Verbindungen auf, die an den Positionen R² und R³ keine Alkylgruppe als Substituent tragen. Bei einer Benzylgruppe an R³ (Verbindung **5**(Ph/Ph/Bn)) wird die Bildung des Fragmentes [3] hingegen beobachtet. Während die Intensitäten für den Molekülpeak [M⁺], sowie die beiden Fragmente [1] und [2] zumeist eine hohe Intensität aufweisen, belaufen sich die Intensitäten für das Fragment [3] oft auf unter 10 %.

Tabelle 4. Übersicht über häufig vorkommende Fragmente in den EI-Massenspektren der Verbindungen 5.

Eintrag	Verbindung	[M ⁺] [m/z]	Fragment 1 [m/z]	Fragment 2 [m/z]	Fragment 3 [m/z]
1	5(Ph/Ph/Ph)	C ₂₁ H ₁₆ BF ₂ NO ⁺ 347	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₃ H ₁₀ N ⁺ 180
2	5(<i>p</i> -Tolyl/Ph/Ph)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₂ NO ⁺ 361	C ₇ H ₇ ⁺ 91	C ₈ H ₇ O ⁺ 119	C ₁₃ H ₁₀ N ⁺ 180
3	5(<i>p</i> -Anisyl/Ph/Ph)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₂ NO ₂ ⁺ 377	C ₇ H ₇ O ⁺ 107	C ₈ H ₇ O ₂ ⁺ 135	C ₁₃ H ₁₀ N ⁺ 180
4	5(<i>o</i> -F- C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	C ₂₁ H ₁₅ BF ₃ NO ⁺ 365	C ₆ H ₄ F ⁺ 95	C ₇ H ₄ FO ⁺ 123	C ₁₃ H ₁₀ N ⁺ 180
5	5(<i>p</i> -NC- C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	C ₂₂ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O ⁺ 372	C ₇ H ₄ N ⁺ 102	C ₈ H ₄ NO ⁺ 130	C ₁₃ H ₁₀ N ⁺ 180
6	5(2- Thienyl/Ph/Ph)	C ₁₉ H ₁₄ BF ₂ NOS ⁺ 353	C ₄ H ₃ S ⁺ 83	C ₅ H ₃ OS ⁺ 111	C ₁₃ H ₁₀ N ⁺ 180
7	5(<i>p</i> -NO ₂ - C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	C ₂₁ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O ₃ ⁺ 392	-	C ₈ H ₄ NO ⁺ 130	C ₁₃ H ₁₀ N ⁺ 180
8	5(Ph/ <i>p</i> -Tolyl/Ph)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₂ NO ⁺ 361	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₄ H ₁₂ N ⁺ 194
9	5(Ph/ <i>p</i> -Anisyl/Ph)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₂ NO ₂ ⁺ 377	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₄ H ₁₂ NO ⁺ 210
10	5(Ph/ <i>p</i> -NC- C ₆ H ₄ /Ph)	C ₂₂ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O ⁺ 372	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₄ H ₉ N ₂ ⁺ 205
11	5(Ph/2- Thienyl/Ph)	C ₁₉ H ₁₄ BF ₂ NOS ⁺ 353	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₁ H ₈ NS ⁺ 186
12	5(Ph/ <i>n</i> -Butyl/Ph)	C ₁₉ H ₂₀ BF ₂ NO ⁺ 327	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	-
13	5(Ph/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₂ NO ₂ ⁺ 377	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₄ H ₁₂ NO ⁺ 210

Allgemeiner Teil

Eintrag	Verbindung	[M ⁺] [m/z]	Fragment 1 [m/z]	Fragment 2 [m/z]	Fragment 3 [m/z]
14	5(Ph/Ph/ <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄)	C ₂₁ H ₁₅ BClF ₂ NO ⁺ 381{ ³⁷ Cl}/ 379{ ³⁵ Cl}	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₃ H ₉ ClN ⁺ 216{ ³⁷ Cl}/ 214{ ³⁵ Cl}
15	5(Ph/Ph/ <i>p</i> -I-C ₆ H ₄)	C ₂₁ H ₁₅ BF ₂ INO ⁺ 473	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₃ H ₉ IN ⁺ 306
16	5(Ph/Ph/ <i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄)	C ₂₁ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O ₃ ⁺ 392	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₂ ⁺ 225
17	5(Ph/Ph/ <i>p</i> -NMe ₂ -C ₆ H ₄)	C ₂₃ H ₂₁ BF ₂ N ₂ O ⁺ 390	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₅ H ₁₄ N ⁺ 208
18	5(Ph/Ph/2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃)	C ₂₃ H ₂₀ BF ₂ NO ⁺ 375	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ ⁺ 223
19	5(Ph/Ph/ <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄)	C ₂₂ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O ⁺ 372	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₄ H ₉ N ₂ ⁺ 205
20	5(Ph/Ph/1-Naphthyl)*	C ₂₅ H ₁₈ BF ₂ NO ⁺ 397	-	-	-
21	5(Ph/Ph/Bn)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₂ NO ⁺ 361	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₄ H ₁₂ N ⁺ 194
22	5(Ph/Ph/ <i>i</i> -Pr)	C ₁₈ H ₁₈ BF ₂ NO ⁺ 313	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	-
23	5(<i>p</i> -Tolyl/ <i>n</i> -Butyl/Ph)	C ₂₀ H ₂₂ BF ₂ NO ⁺ 341	C ₇ H ₇ ⁺ 91	C ₈ H ₇ O ⁺ 119	-
24	5(<i>p</i> -Anisyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	C ₂₃ H ₂₀ BF ₂ NO ₃ ⁺ 407	C ₇ H ₇ O ⁺ 107	C ₈ H ₇ O ₂ ⁺ 135	C ₁₄ H ₁₂ NO ⁺ 210
25	5(Ph/ <i>p</i> -Anisyl/ <i>p</i> -Anisyl)	C ₂₃ H ₂₀ BF ₂ NO ₃ ⁺ 407	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ ⁺ 240
26	5(2-Thienyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	C ₂₀ H ₁₆ BF ₂ NO ₂ S ⁺ 383	C ₄ H ₃ S ⁺ 83	C ₅ H ₃ OS ⁺ 111	C ₁₄ H ₁₂ NO ⁺ 210
27	5(<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	C ₂₃ H ₁₇ BF ₂ N ₂ O ₂ ⁺ 402	C ₇ H ₄ N ⁺ 102	C ₈ H ₄ NO ⁺ 130	C ₁₄ H ₁₂ NO ⁺ 210

Eintrag	Verbindung	[M ⁺] [m/z]	Fragment 1 [m/z]	Fragment 2 [m/z]	Fragment 3 [m/z]
28	5(2-Thienyl/2-Thienyl/ <i>p</i> -Anisyl)	C ₁₈ H ₁₄ BF ₂ NO ₂ S ₂ ⁺ 389	C ₄ H ₃ S ⁺ 83	C ₅ H ₃ OS ⁺ 111	C ₁₂ H ₁₀ NOS ⁺ 216
29	5(<i>p</i> -Tolyl/Ph/Bn)*	C ₂₃ H ₂₀ BF ₂ NO ⁺ 375	-	-	-
30	5(Ph/Ph/Ph-C ₂ -Ph)	C ₂₉ H ₂₀ BF ₂ NO ⁺ 447	C ₆ H ₅ ⁺ 77	C ₇ H ₅ O ⁺ 105	C ₂₁ H ₁₄ N ⁺ 280

* von **5**(Ph/Ph/1-Naphthyl) wurde ein MALDI-MS, von **5**(*p*-Tolyl/Ph/Bn) ein ESI-MS aufgenommen.

Auffällig sind die im IR-Spektrum zu beobachtenden Banden für die Valenzschwingungen der Carbonyl- und der Imingruppe, welche durch die vorhandene BF₂-Einheit in ihrer Frequenz verringert werden. Sie liegen bei allen Komplexen in einem Wellenzahlenbereich von etwa 1500-1600 cm⁻¹. Ungefähr 50 cm⁻¹ unterhalb dieser Schwingungen befinden sich zwei oder drei intensive Banden für die C=C-Valenzschwingungen der Aromaten. Über die aus der BF₂-Einheit resultierenden B-F-Schwingungsbanden, welche üblicherweise in einem Bereich zwischen 1000 cm⁻¹ und 1200 cm⁻¹ liegen, lassen sich aufgrund der hohen Bandenzahl in den Spektren keine genaueren Aussagen treffen.

5.4.5 Photophysikalische Eigenschaften

Mittels einer Ulbricht-Kugel wurde die Festkörperfluoreszenz der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** untersucht und ihre Emissionsmaxima (λ_{\max}) und externen Quantenausbeuten (QY) ermittelt und die Einflüsse verschiedener Substituenten an R¹, R² und R³ auf diese Größen untersucht. Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) dient jeweils als Referenzsubstanz. Im Anschluss sollen durch Kombination geeigneter Substituenten Moleküle synthetisiert werden, die ein möglichst längstwelliges Emissionsmaximum bei einer großen externen Quantenausbeute erreichen.

Zunächst soll der Einfluss des Substituenten R¹, der aus dem eingesetzten Säurechlorid hervorgeht, auf die Emissionseigenschaften der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** untersucht werden (Abbildung 26, Tabelle 5).

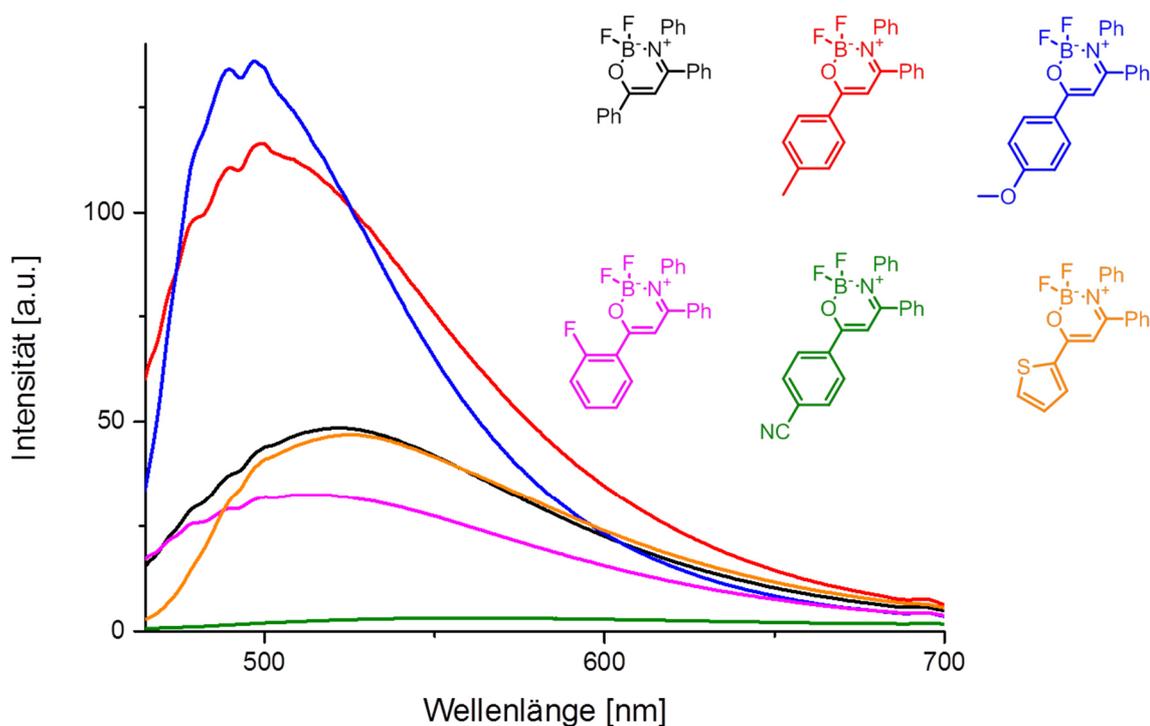


Abbildung 26. Emissionsspektren der Festkörperfluoreszenz von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation der Carbonylfunktionalität R¹. Die Anregungswellenlängen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 5. Experimentell ermittelte Emissionsmaxima und externe Quantenausbeuten für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** bei Variation der Carbonylfunktionalität R¹.

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
1	5 (Ph/Ph/Ph)	425	523	18
2	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/Ph)	430	500	39
3	5 (<i>p</i> -Anisyl/Ph/Ph)	444	497	34

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
4	5 (<i>o</i> -F-C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	406	512	13
5	5 (<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	423	563	2
6	5 (2-Thienyl/Ph/Ph)	448	525	16
7	5 (<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	-	-	-

Elektronenschiebende Substituenten am Phenylring an R¹ führen zu einem starken Anstieg der externen Quantenausbeute, einhergehend mit einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. So erzielt Verbindung **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) eine Quantenausbeute von 39 % bei einem Emissionsmaximum von 500 nm (Eintrag 2), Verbindung **5**(*p*-Anisyl/Ph/Ph) Werte von 34 % und 497 nm (Eintrag 3). Der elektronenziehende *p*-Cyanosubstituent in Verbindung **5**(*p*-NC-C₆H₄/Ph/Ph) bewirkt eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu einer Wellenlänge von 563 nm, allerdings unter starker Verminderung der Quantenausbeute auf 2 % (Eintrag 5). Der *o*-Fluorsubstituent in Verbindung **5**(*o*-F-C₆H₄/Ph/Ph) hingegen führt zu einer gleichzeitigen Verkleinerung von λ_{max} und QY auf 512 nm und 13 % (Eintrag 4). Bei einer Substitution des Phenylrestes durch einen Thienylrest kommt es nur zu einer geringfügigen Änderung der Emissionseigenschaften (Eintrag 6). Bei Einfügen einer Nitro-Gruppe in *para*-Position (**5**(*p*-NO₂-C₆H₄/Ph/Ph)) kann keine Festkörperfluoreszenz beobachtet werden (Eintrag 7).

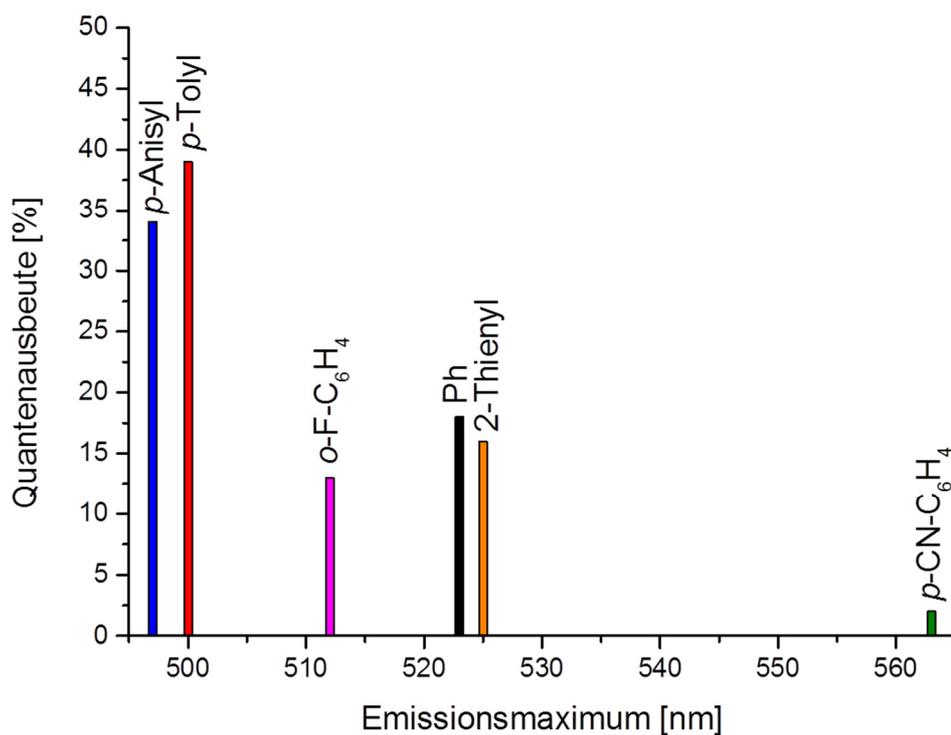


Abbildung 27. Zusammenfassung der externen Quantenausbeuten und Emissionsmaxima von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation der Carbonylfunktionalität R¹.

Betrachtet man die Emissionsmaxima der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** bei Variation der Alkinkomponente so stellt sich heraus, dass unabhängig davon, ob ein elektronenschiebender oder elektronenziehender Substituent eingeführt wird, eine bathochrome Verschiebung erfolgt. Außerdem erfolgt in allen Fällen eine Verkleinerung der Quantenausbeute (Abbildung 28, Tabelle 6).

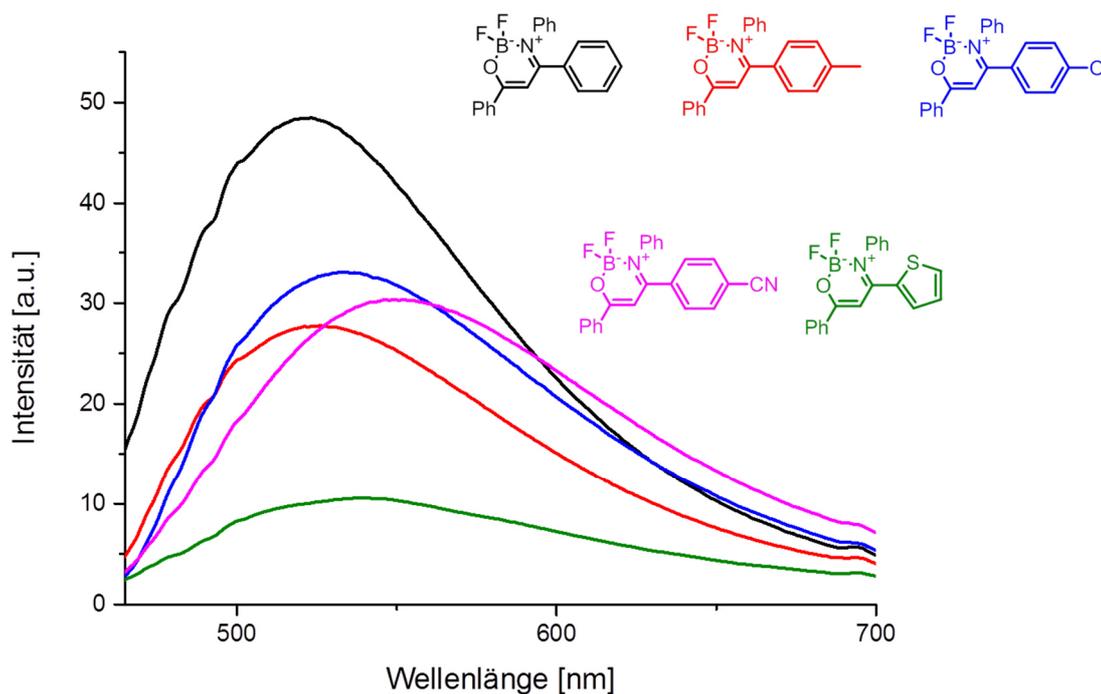


Abbildung 28. Emissionsspektren der Festkörperfluoreszenz von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation des Alkylsubstituenten R^2 . Die Anregungswellenlängen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 6. Experimentell ermittelte Emissionsmaxima und externe Quantenausbeuten für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** bei Variation der Alkylfunktionalität R^2 .

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
1	5 (Ph/Ph/Ph)	425	523	18
2	5 (Ph/ <i>p</i> -Tolyl/Ph)	422	526	10
3	5 (Ph/ <i>p</i> -Anisyl/Ph)	443	533	12
4	5 (Ph/ <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph)	429	549	12
5	5 (Ph/2-Thienyl/Ph)	446	539	4
6	5 (Ph/ <i>n</i> -Bu/Ph)	-	-	-

Verbindung **5**(Ph/*p*-Tolyl/Ph) besitzt ein Emissionsmaximum von 526 nm bei einer Quantenausbeute von 10 % (Eintrag 2), während **5**(Ph/*p*-Anisyl/Ph) einen λ_{\max} -Wert von 533 nm und eine QY von 12 % aufweist (Eintrag 3). Der elektronenziehende Cyanosubstituent in Verbindung **5**(Ph/*p*-NC-C₆H₄/Ph) führt zu der größten bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums auf 549 nm. Mit 12 % besitzt die Verbindung jedoch eine vergleichsweise hohe Quantenausbeute (Eintrag 4). Im Falle eines Thienylsubstituenten an R² (**5**(Ph/2-Thienyl/Ph)) ist diese mit 4 % am kleinsten, wobei das Emissionsmaximum von 539 nm größer als das der Verbindungen mit einem elektronenschiebenden Substituenten (*p*-Tolyl und *p*-Anisyl) ist (Eintrag 5). Der *n*-Butylsubstituent in Verbindung **5**(Ph/*n*-Bu/Ph) führt zum Ausbleiben von Festkörperfluoreszenz (Eintrag 6).

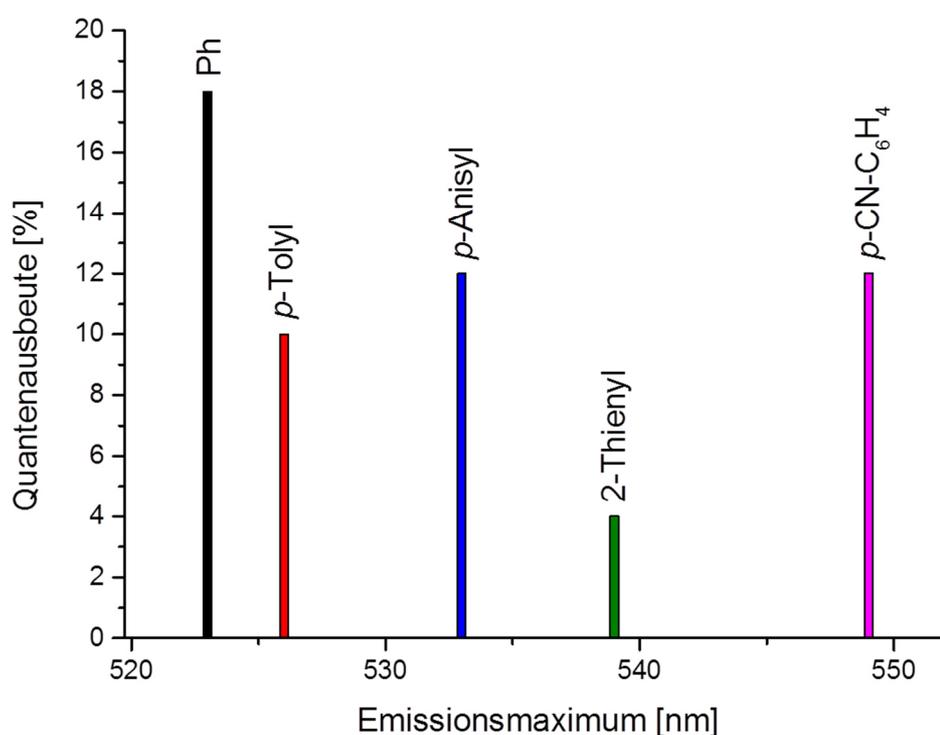


Abbildung 29. Zusammenfassung der externen Quantenausbeuten und Emissionsmaxima von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation des Alkylsubstituenten R².

Des Weiteren wurde eine Betrachtung der Emissionseigenschaften bei Variation der Aminkomponente durchgeführt (Abbildung 30, Tabelle 7).

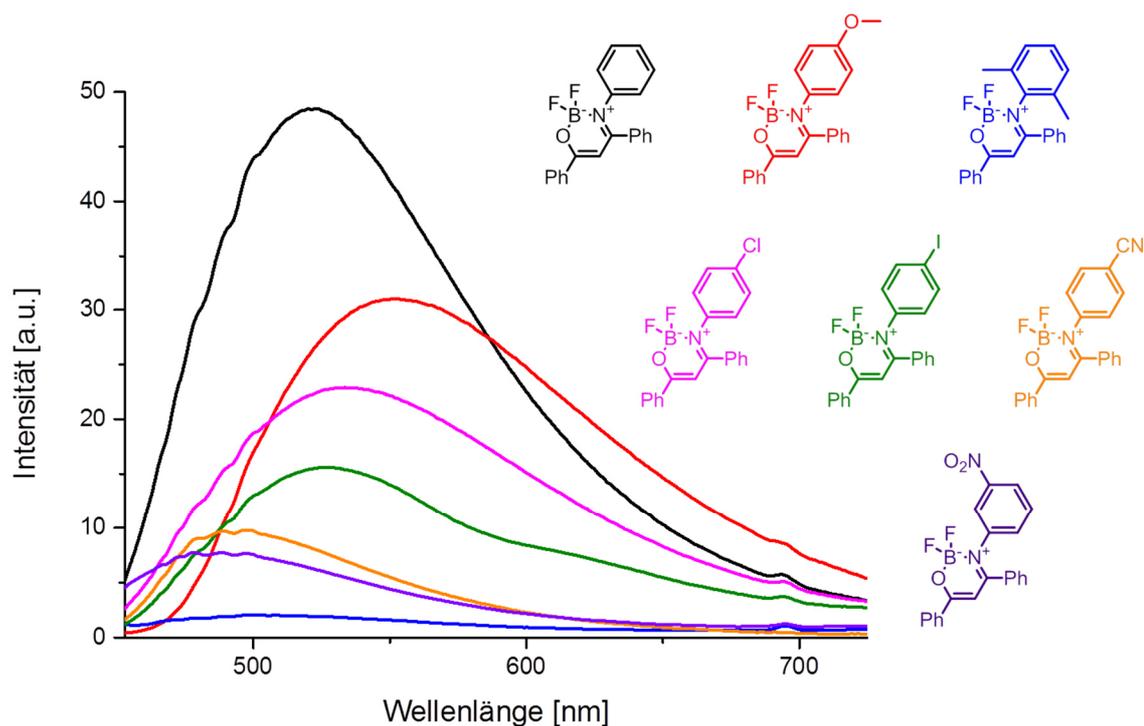


Abbildung 30. Emissionsspektren der Festkörperfluoreszenz von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation des Aminsubstituenten R^3 . Die Anregungswellenlängen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 7. Experimentell ermittelte Emissionsmaxima und externe Quantenausbeuten für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** bei Variation des Aminsubstituenten R^3 .

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
1	5 (Ph/Ph/Ph)	425	523	18
2	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	435	551	12
3	5 (Ph/Ph/2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄)	441	503	1
4	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄)	420	533	9
5	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -I-C ₆ H ₄)	414	526	6
6	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄)	422	497	14
7	5 (Ph/Ph/ <i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄)	423	488	3
8	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -NMe ₂ -C ₆ H ₄)	nicht gemessen	nicht gemessen	nicht gemessen

Bei einer Verwendung von *p*-Anisidin (**5**(Ph/Ph/*p*-Anisyl)) wird eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 523 auf 551 nm beobachtet, allerdings unter Verminderung der Quantenausbeute von 18 auf 12 % (Eintrag 2). Aufgrund dessen wurde angenommen, dass elektronenschiebende Substituenten zunächst zu einer längerwelligen maximalen Emissionswellenlänge führen. Die Substitution mit 2,6-Dimethylphenyl (**5**(Ph/Ph/2,6-(CH₃)₂-C₆H₄)) hingegen führt zu einer hypsochromen Verschiebung des λ_{max} -Wertes auf 503 nm und zu einer drastischen Abnahme der Quantenausbeute auf 1 % (Eintrag 3). *p*-Chlorphenyl (**5**(Ph/Ph/*p*-Cl-C₆H₄)) und *p*-Iodphenyl (**5**(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄)) als Substituenten üben nur einen geringen Effekt auf die Emissionseigenschaften aus. Die Emissionsmaxima verschieben sich zu 533 und 526 nm, während die Quantenausbeuten auf 9 und 6 % sinken (Einträge 4 und 5). Elektronenziehende Gruppen führen zu einer starken hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums bei gleichzeitiger Absenkung der Quantenausbeute. Für Verbindung **5**(Ph/Ph/*p*-NC-C₆H₄) wurden Werte von 497 nm und 14 % erhalten (Eintrag 6), für Verbindung **5**(Ph/Ph/*m*-NO₂-C₆H₄) 488 nm und 3 % (Eintrag 7). Verbindung **5**(Ph/Ph/*p*-NMe₂-C₆H₄) ist besonders interessant, da sie im Festkörper augenscheinlich orange fluoresziert. Aufgrund der geringen Ausbeute der Synthese (5 %) konnte bisher jedoch noch keine Festkörperfluoreszenz gemessen werden.

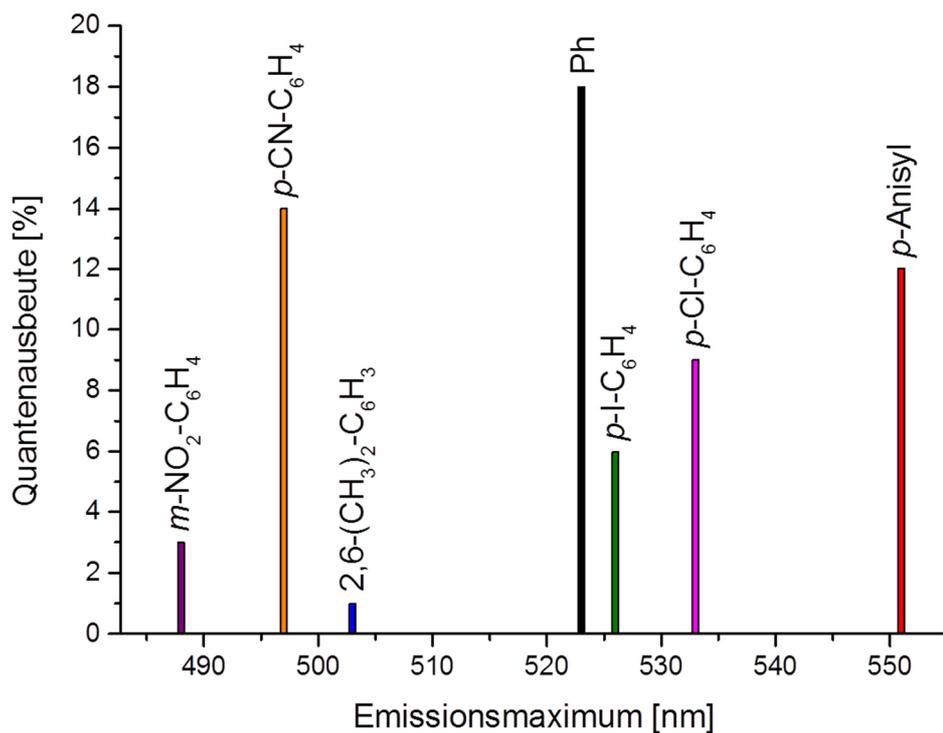


Abbildung 31. Zusammenfassung der externen Quantenausbeuten und Emissionsmaxima von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation des Amins substituenten R^3 .

Des Weiteren wurden für R^3 Substituenten eingefügt, welche sich elektronisch und sterisch stärker von den oben dargestellten Phenylsubstituenten unterscheiden. Dies wurde zum einen durch Vergrößerung des π -Systems und zum anderen durch das Einfügen aliphatischer Gruppen realisiert (Abbildung 32, Tabelle 8).

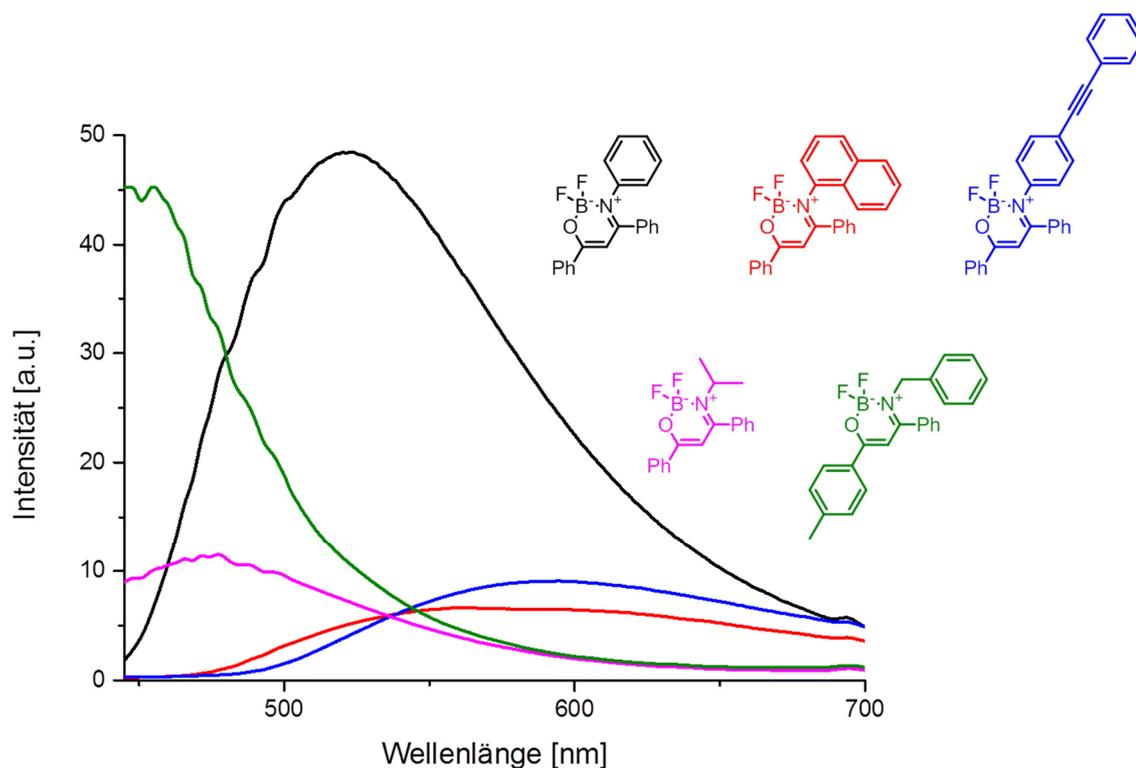


Abbildung 32. Emissionsspektren der Festkörperfluoreszenz von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter weiterer Variation des Substituenten R^3 . Die Anregungswellenlängen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 8. Experimentell ermittelte Emissionsmaxima und externe Quantenausbeuten für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** bei weiterer Variation des Amins substituenten R^3 .

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
1	5 (Ph/Ph/Ph)	425	523	18
2	5 (Ph/Ph/1-Naphthyl)	429	563	3
3	5 (Ph/Ph/Ph-C ₂ -Ph)	433	595	3
4	5 (Ph/Ph/ <i>i</i> -Pr)	384	477	5
5	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/Bn)	360	455	14
6	5 (Ph/Ph/Bn)	-	-	-

Eine Vergrößerung des π -Systems durch einen Naphthylsubstituenten (**5**(Ph/Ph/1-Naphthyl)) bewirkt eine bathochrome Verschiebung von λ_{\max} zu 563 nm bei einer Quantenausbeute von 3 % (Eintrag 2). Das niedrigstenergetischste gemessene Emissionsmaximum aller Bordifluorid-Enaminon-Komplexe erreicht Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph) mit 595 nm. Die Quantenausbeute beträgt jedoch lediglich 2 % (Eintrag 3). Eine Verkleinerung des π -Systems durch die Verwendung von *iso*-Propylamin (**5**(Ph/Ph/*i*-Pr)) führt zu einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums zu 477 nm und einer Quantenausbeute von 5 % (Eintrag 4). An dieser Stelle ist eine geringe Quantenausbeute wenig verwunderlich, da sich die hohe Beweglichkeit des *iso*-Propylsubstituenten negativ auf die aggregationsinduzierte Emission auswirken sollte. Bei Einführung einer Benzylgruppe (**5**(Ph/Ph/Bn)) als Substituent wird keine Festkörperfluoreszenz beobachtet (Eintrag 6), außer durch zusätzliche Hinzunahme einer *p*-Tolyl-Gruppe an Position R¹. Für Verbindung **5**(*p*-Tolyl/Ph/Bn) wurde ein λ_{\max} -Wert von 455 nm und eine Quantenausbeute von 14 % gemessen (Eintrag 5).

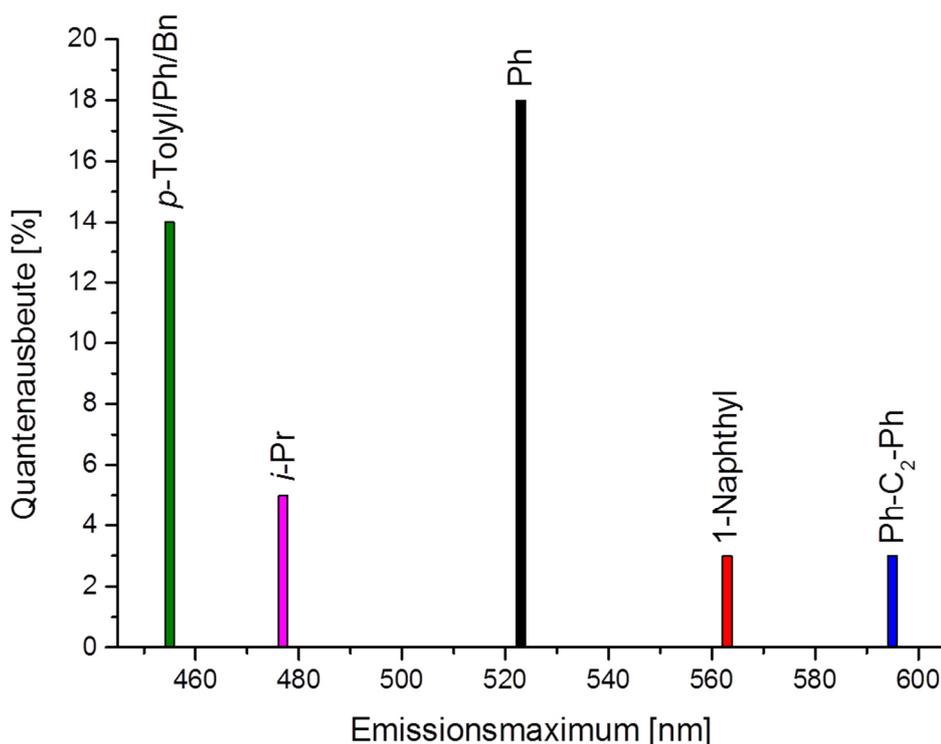


Abbildung 33. Zusammenfassung der externen Quantenausbeuten und Emissionsmaxima von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter weiterer Variation des Substituenten R³.

Aus diesen gewonnenen Erkenntnissen lässt sich vermuten, dass sich das π -System aus einem Donor-Akzeptor-System zusammensetzt. Dabei übt die Aminkomponente die Funktion des Donors aus, während die Carbonylkomponente als Akzeptor fungiert (Abbildung 34).

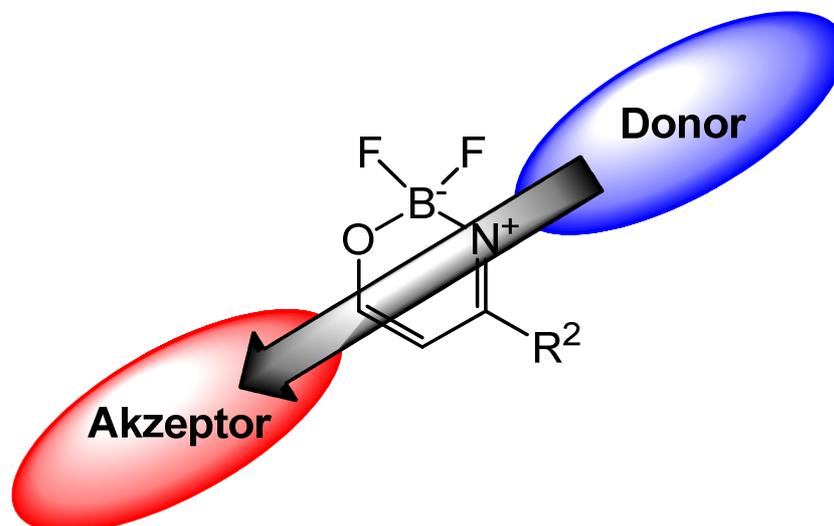


Abbildung 34. Donor-Akzeptor-System in Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Daher wurden weitere Bordifluorid-Enaminon-Komplexe synthetisiert, bei denen mehrere Substituenten gleichzeitig variiert wurden (Abbildung 35, Tabelle 9).

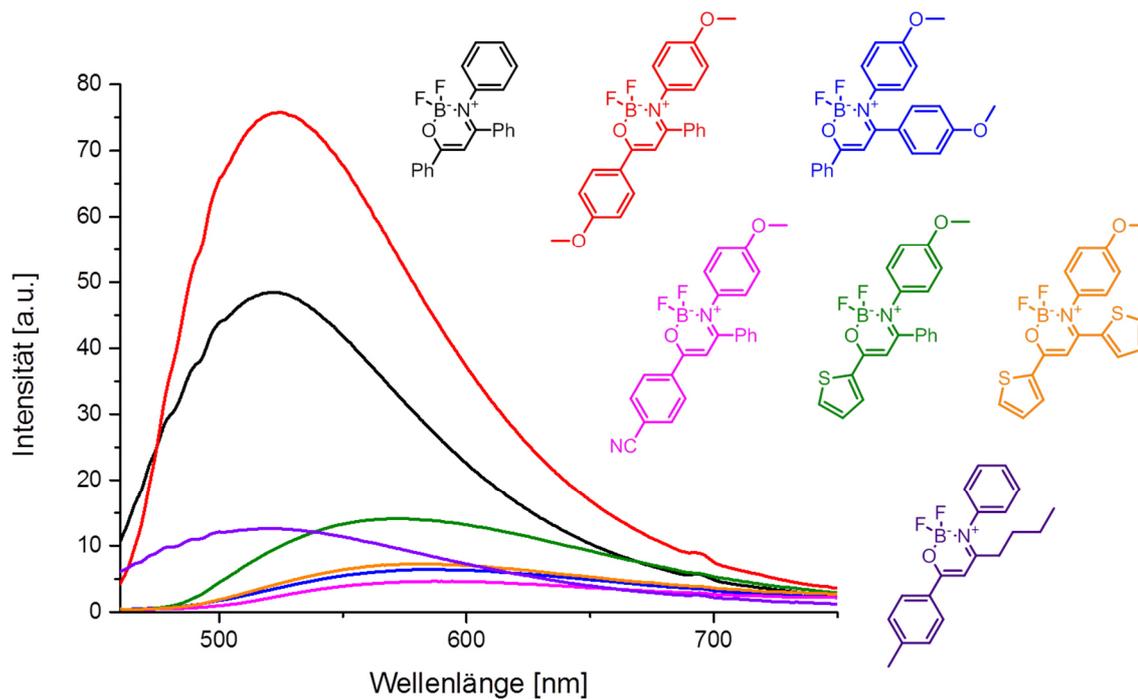


Abbildung 35. Emissionsspektren der Festkörperfluoreszenz von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 . Die Anregungswellenlängen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 9. Experimentell ermittelte Emissionsmaxima und externe Quantenausbeuten für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** bei Variation von R^1 , R^2 und R^3 .

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
1	5 (Ph/Ph/Ph)	425	523	18
2	5 (<i>p</i> -Anisyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	441	524	26
3	5 (Ph/ <i>p</i> -Anisyl/ <i>p</i> -Anisyl)	443	582	3
4	5 (<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	448	588	2
5	5 (2-Thienyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	446	573	6
6	5 (2-Thienyl/2-Thienyl/ <i>p</i> -Anisyl)	448	578	3
7	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/ <i>n</i> -Bu)	389	520	6

In Verbindung **5**(*p*-Anisyl/Ph/*p*-Anisyl) heben sich die durch die *p*-Anisyl-Gruppe der Carbonylkomponente hervorgerufene hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums und die bathochrome Verschiebung aus dem *p*-Anisylsubstituenten der Aminkomponente gegenseitig nahezu auf, so dass ein Emissionsmaximum von 524 nm erhalten wird. Die Quantenausbeute ist mit 24 % jedoch um 6 % höher als bei Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) (Eintrag 2). Die starke bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu einer Wellenlänge von 582 nm für Verbindung **5**(Ph/*p*-Anisyl/*p*-Anisyl) ist wenig verwunderlich. Beide *p*-Anisylsubstituenten bewirken jedoch eine drastische Absenkung der Quantenausbeute auf 3 % (Eintrag 3). Nach dem oben beschriebenen Donor-Akzeptor-Charakter des π -Systems sollte ein elektronenziehender Substituent an der Carbonylkomponente und ein elektronenschiebender Substituent an der Aminkomponente zu einer starken bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führen. Diese Annahme wird durch Verbindung **5**(*p*-NC-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl) bestätigt, welche ein Emissionsmaximum von 588 nm und eine Quantenausbeute von 2 % aufweist (Eintrag 4). Die Thienylgruppe in Verbindung **5**(2-Thienyl/Ph/*p*-Anisyl) übt in Kombination mit der *p*-Anisylgruppe an Position R³ einen größeren Einfluss auf die Emissionseigenschaften als in Verbindung **5**(2-Thienyl/Ph/Ph) (s. Tabelle 5, Eintrag 6), bei der lediglich Phenylgruppen an R² und R³ gebunden sind, aus. So beträgt der λ_{max} -Wert für Verbindung **5**(2-Thienyl/Ph/*p*-Anisyl) 573 nm und die Quantenausbeute 6 % (Eintrag 5). Wird durch Änderung des Alkins eine weitere Thienylgruppe hinzugefügt, so bleibt ihr Einfluss auf die Emissionseigenschaften eher gering und das Emissionsmaximum verschiebt sich nur leicht auf 578 nm bei einer Quantenausbeute von 3 %, wie Verbindung **5**(2-Thienyl/2-Thienyl/*p*-Anisyl) zeigt (Eintrag 6). Verbindung **5**(*p*-Tolyl/Ph/*n*-Bu) zeigt aufgrund seiner *p*-Tolylgruppe an R¹ im Gegensatz zu Verbindung **5**(Ph/Ph/*n*-Bu) Festkörperfluoreszenz. Das Emissionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 520 nm, während die Quantenausbeute lediglich 6 % beträgt (Eintrag 7).

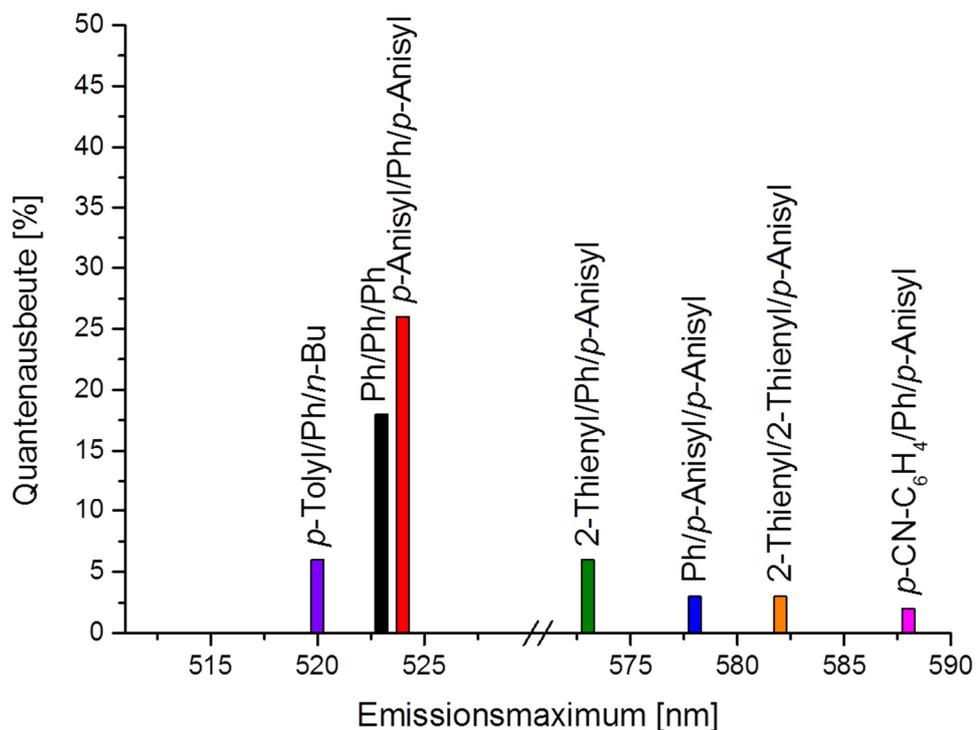


Abbildung 36. Zusammenfassung der externen Quantenausbeuten und Emissionsmaxima von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen unter Variation der Substituenten R¹, R² und R³.

Es konnte gezeigt werden, dass sich durch unterschiedliche Substitutionsmuster ein breiter Spektralbereich von blau bis gelb (455 nm bis 595 nm) abdecken lässt. Des Weiteren verspricht die Einführung der *p*-NMe₂-C₆H₄-Gruppe als Aminkomponente eine Ausdehnung der Emission in den orangen bzw. roten Bereich des sichtbaren Spektrums. Interessant sind auch Verbindungen wie **5**(Ph/Ph/*p*-Cl-C₆H₄) und **5**(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄), welche weitere Modifikationen zulassen, wie bei der Synthese von Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph), die bei der eine Erweiterung des π -Systems erzielt wurde, gezeigt.

Diese Untersuchungen liefern einen umfassenden Überblick über die Auswirkungen verschiedener Substituenten an den einzelnen Diversitätspunkten auf die Emissionseigenschaften von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen (Tabelle 10). Eine Kombination einzelner Substituenten erlaubt eine Feinabstimmung von Emissionsmaxima und Quantenausbeuten der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe.

Tabelle 10. Übersicht über die experimentell ermittelten Emissionsmaxima und externen Quantenausbeuten der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5**.

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
1	5 (Ph/Ph/Ph)	425	523	18
2	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/Ph)	430	500	39
3	5 (<i>p</i> -Anisyl/Ph/Ph)	444	497	34
4	5 (<i>o</i> -F-C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	406	512	13
5	5 (<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	423	563	2
6	5 (2-Thienyl/Ph/Ph)	448	525	16
7	5 (<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ /Ph/Ph)	-	-	-
8	5 (Ph/ <i>p</i> -Tolyl/Ph)	422	526	10
9	5 (Ph/ <i>p</i> -Anisyl/Ph)	443	533	12
10	5 (Ph/ <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph)	429	549	12
11	5 (Ph/2-Thienyl/Ph)	446	539	4
12	5 (Ph/ <i>n</i> -Butyl/Ph)	-	-	-
13	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	435	551	12
14	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄)	420	533	9
15	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -I-C ₆ H ₄)	414	526	6
16	5 (Ph/Ph/ <i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄)	423	488	3
17	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -NMe ₂ -C ₆ H ₄)		-	-
18	5 (Ph/Ph/2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃)	441	503	1
19	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄)	422	497	14
20	5 (Ph/Ph/1-Naphthyl)	429	563	3

Eintrag	Verbindung	λ_{Ex} [nm]	λ_{max} [nm]	QY [%]
21	5 (Ph/Ph/Bn)	-	-	-
22	5 (Ph/Ph/ <i>i</i> -Pr)	384	477	5
23	5 (<i>p</i> -Tolyl/ <i>n</i> -Butyl/Ph)	389	520	6
24	5 (<i>p</i> -Anisyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	441	524	26
25	5 (Ph/ <i>p</i> -Anisyl/ <i>p</i> -Anisyl)	443	582	3
26	5 (2-Thienyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	448	573	6
27	5 (<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	446	588	2
28	5 (2-Thienyl/2-Thienyl/ <i>p</i> -Anisyl)	448	578	3
29	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/Bn)	360	455	14
30	5 (Ph/Ph/Ph-C ₂ -Ph)	433	595	3

Ein Problem besteht derzeit noch in den sehr geringen Quantenausbeuten, die für langwellige Emissionsmaxima erhalten werden. Es wäre daher interessant zu beobachten, ob und inwiefern ein *p*-Tolylsubstituent als Carbonylkomponente in einem Bordifluorid-Enaminon-Komplex **5**(*p*-Tolyl/*p*-NC-C₆H₄/Ph-C₂-Ph) dieser Problematik entgegenwirken würde. Eine weitere Einflussnahme auf die photophysikalischen Eigenschaften könnte außerdem durch eine Substitution der Fluorliganden geschehen.

Für die Verbindungen **5**(Ph/Ph/Ph), **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) und **5**(Ph/Ph/*p*-Anisyl) wurden UV/VIS-Absorptionsspektren in Dichlormethan aufgenommen und die Extinktionskoeffizienten ihrer Absorptionsmaxima ermittelt (Tabelle 11). Die Verbindungen weisen keine Fluoreszenz in Lösung auf.

Tabelle 11. Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten ϵ aus den UV-VIS-Absorptionsspektren.

Eintrag	Verbindung	Absorptionsmaximum	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
1	5(Ph/Ph/Ph)	1	253	6100
		2	360	23200
2	5(<i>p</i> -Tolyl/Ph/Ph)	1	367	34500
3	5(Ph/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	1	255	10000
		2	345	23000
		3	363	24000

Alle drei Verbindungen haben ihr intensivstes Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 360 nm. Bei Verbindung 5(*p*-Tolyl/Ph/Ph) stellt die Absorption bei einer Wellenlänge von 367 nm das einzige Maximum dar und besitzt einen Extinktionskoeffizienten von 34500 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Eintrag 2). Bei Verbindung 5(Ph/Ph/Ph) liegt das intensivste Absorptionsmaximum bei 360 nm, wobei sein Extinktionskoeffizient einen Wert von 23200 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ annimmt (Eintrag 1). Für 5(Ph/Ph/*p*-Anisyl) liegt das intensivste Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 363 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 24000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Eintrag 3). Die Verbindungen 5(Ph/Ph/Ph) und 5(Ph/Ph/*p*-Anisyl) verfügen über ein weiteres Absorptionsmaximum bzw. zwei weitere Absorptionsmaxima, welche hypsochrom verschoben sind und eine geringere Intensität aufweisen. Für 5(Ph/Ph/Ph) liegt dieses bei einer Wellenlänge von 253 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 6100 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, während die beiden Absorptionsmaxima für Verbindung 5(Ph/Ph/*p*-Anisyl) bei den Wellenlängen 345 und 255 nm liegen und Extinktionskoeffizienten von 23000 und 10000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweisen (Abbildung 37).

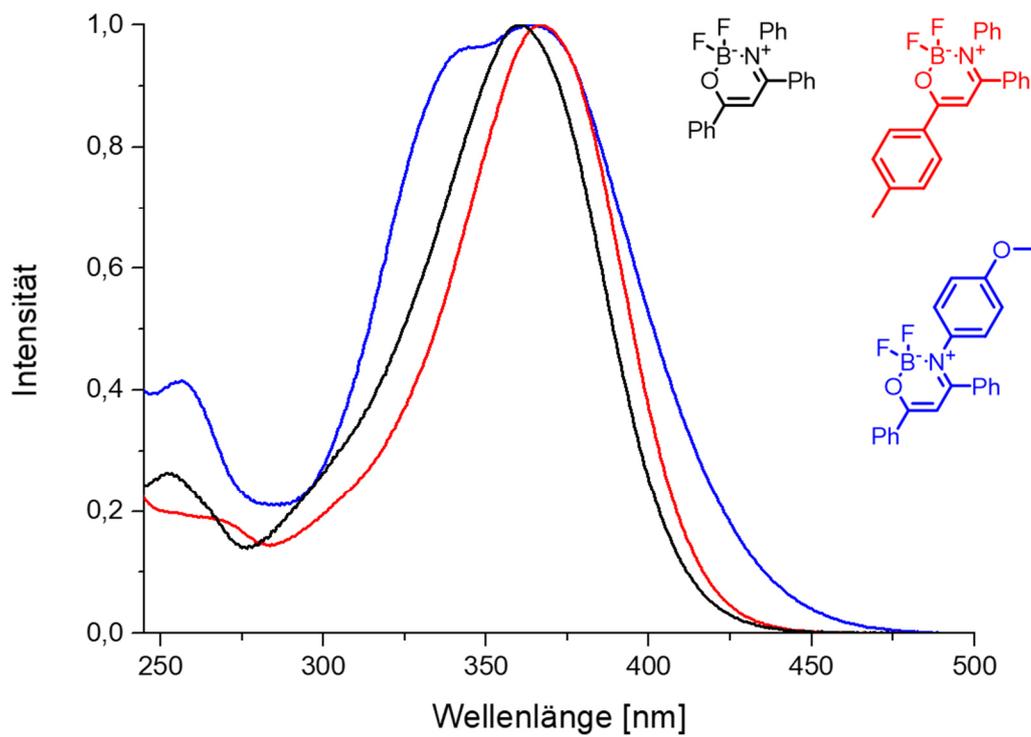


Abbildung 37. Normierte in Dichlormethan gemessene Absorptionsspektren der Verbindungen **5(Ph/Ph/Ph)**, **5(p-Tolyl/Ph/Ph)** und **5(Ph/Ph/p-Anisyl)**.

5.4.6 Quantenchemische Rechnungen

Mittels DFT-Rechnungen (Gaussian09¹¹⁰ mit B3-LYP Funktional¹¹¹ und Pople 6-311+G(d,p)-Basissatz¹¹²) wurden die energetischen Abstände der Grenzorbitale (HOMO, LUMO) der Verbindungen **5** im Grundzustand berechnet. Des Weiteren wurden die Absorptionsspektren der Verbindungen **5**(Ph/Ph/Ph), **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) und **5**(Ph/Ph/*p*-Anisyl) in Dichlormethan berechnet.

Bedingt durch die Ergebnisse der Messung der Festkörperfluoreszenz der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe **5** wurde angenommen, dass ihr π -System eine Donorkomponente am Stickstoffatom und eine Akzeptorkomponente an der Carbonylgruppe aufweist. Daher sollen im Folgenden die Grenzorbitale von Verbindungen **5**(Ph/Ph/Ph) und **5**(*p*-NC-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl) betrachtet werden.

Bei Betrachtung des HOMO von **5**(Ph/Ph/Ph) fällt auf, dass sich die Koeffizientendichte von dem Phenylsubstituenten der Aminkomponente über das Enaminon-Gerüst bis hin zum Phenylsubstituenten der Carbonylkomponente erstreckt. Dabei liegt die größte Koeffizientendichte auf dem am Stickstoffatom gebundenen Rest und dem Enaminon-Gerüst. Der vom terminalen Alkin stammende Phenylsubstituent spielt nahezu keine Rolle. Beim LUMO verschiebt sich die Koeffizientendichte in Richtung Carbonylkomponente, so dass sie auf dem Aminsubstituenten nur noch äußerst gering ist. Außerdem ist eine geringe Verschiebung der Koeffizientendichte auf den vom terminalen Alkin stammenden Phenylsubstituenten zu verzeichnen (Abbildung 38).

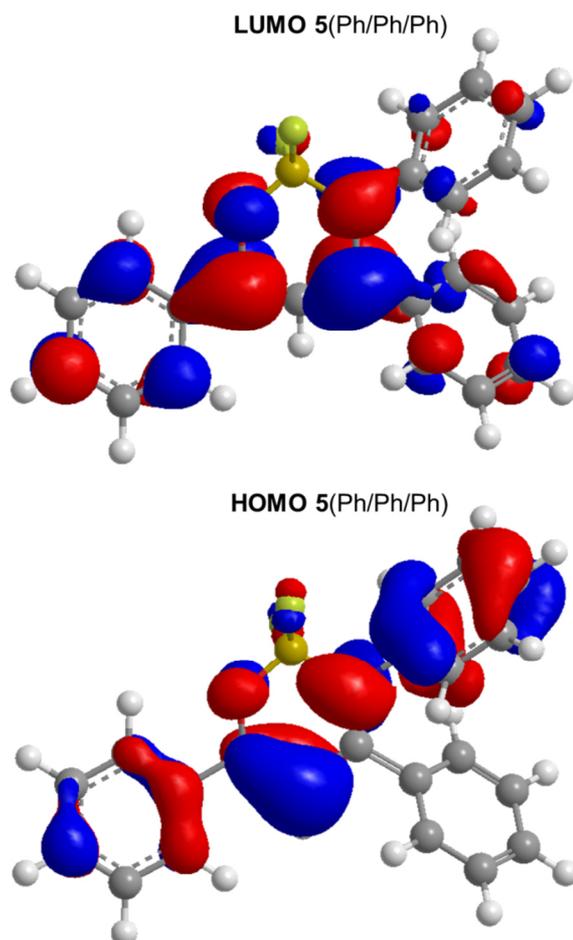


Abbildung 38. HOMO und LUMO der Verbindung **5(Ph/Ph/Ph)**.

Aufgrund dieser Beobachtungen sollten elektronenschiebende Substituenten an der Donor-Einheit das HOMO destabilisieren und somit die Energie des Orbitals erhöhen, während elektronenziehende Substituenten an der Akzeptor-Einheit eine energetische Absenkung des LUMO bewirken sollten (Tabelle 12).

Tabelle 12. HOMO- und LUMO-Energien ausgewählter Bordifluorid-Enaminon-Komplexe.

Eintrag	Verbindung	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$\Delta E_{\text{HOMO}}(5(\text{R}^1/\text{R}^2/\text{R}^3)$ $-5(\text{Ph/Ph/Ph}))$ [eV]	$\Delta E_{\text{LUMO}}(5(\text{R}^1/\text{R}^2/\text{R}^3)$ $-5(\text{Ph/Ph/Ph}))$ [eV]
1	5(Ph/Ph/Ph)	- 6.332	- 2.492	-	-
2	5(p- Anisyl/Ph/Ph)	- 6.067	- 2.328	+ 0.265	+ 0.164

Eintrag	Verbindung	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ΔE_{HOMO}(5(R¹/R²/R³) -5(Ph/Ph/Ph)) [eV]	ΔE_{LUMO}(5(R¹/R²/R³) -5(Ph/Ph/Ph)) [eV]
3	5(Ph/<i>p</i>- Anisyl/Ph)	- 6.249	- 2.394	+ 0.083	+ 0.098
4	5(Ph/Ph/<i>p</i>- Anisyl)	- 5.909	- 2.415	+ 0.423	+ 0.077
5	5(<i>p</i>-NC- C₆H₄/Ph/Ph)	- 6.653	- 3.002	- 0.321	- 0.510
6	5(Ph/<i>p</i>-NC- C₆H₄/Ph)	- 6.591	- 2.892	- 0.259	- 0.400
7	5(Ph/Ph/<i>p</i>-NC- C₆H₄)	- 6.667	- 2.856	- 0.335	- 0.364
8	5(<i>p</i>-NC- C₆H₄/Ph/<i>p</i>- Anisyl)	- 6.144	- 2.933	+ 0.188	- 0.441

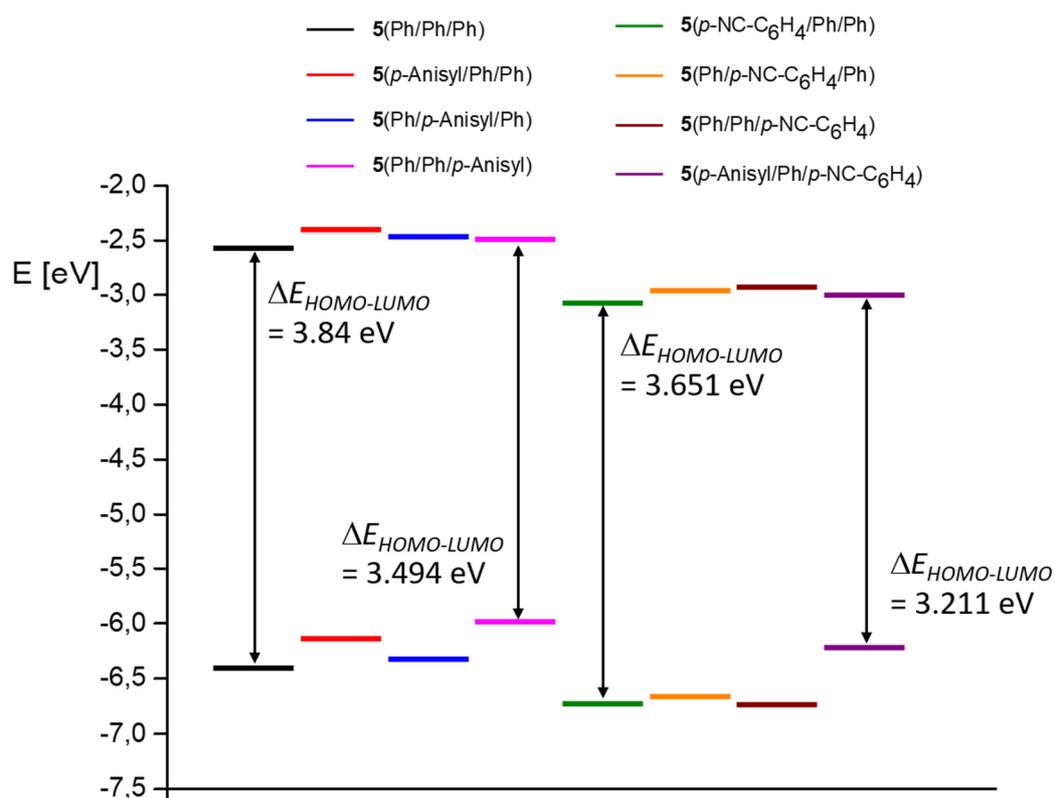


Abbildung 39. HOMO- und LUMO-Energien ausgewählter Bordifluorid-Enaminon-Komplexe.

Anhand von Tabelle 12 und Abbildung 39 lässt sich sehr gut erkennen, inwiefern sich eine *p*-Methoxy- und eine *p*-Cyanogruppe an den Substituenten R¹, R² und R³ auf die Energien der Grenzorbitale auswirken. Die *p*-Methoxygruppe als elektronenschiebender Substituent hebt die Energie der Molekülorbitale an, während diese durch einen elektronenziehenden Substituenten in Form der *p*-Cyanogruppe eine energetische Absenkung erfahren. Dabei hängt das Ausmaß dieser Erhöhung bzw. Absenkung entscheidend von der Position des Substituenten ab. Befindet sich die *p*-Methoxygruppe an der Carbonylkomponente (R¹), so liegt die Energie des HOMO im Vergleich zu Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) um +0.265 eV höher. Das LUMO, bei dem sich die Elektronendichte zum Substituenten R¹ verschiebt, erfährt einen geringeren Energieanstieg um +0.164 eV (Eintrag 2). Wird der *p*-Anisylsubstituent über die Alkinkomponente R² eingefügt, so wird ein eher geringer Einfluss auf die Energien von HOMO und LUMO mit +0.083 eV und +0.098 eV verzeichnet (Eintrag 3). Als Aminkomponente (R³) hingegen übt der *p*-Anisylsubstituent einen enormen Anstieg der Energie des HOMO um +0.423 eV aus. Dies ist zu erwarten, da die Elektronendichte auf der Donorkomponente durch die *p*-Methoxygruppe weiter ansteigt. Das LUMO bleibt mit einem Energieanstieg von +0.077 eV nahezu unbeeinflusst (Eintrag 4). Die elektronenziehende

p-Cyanofunktion bewirkt eine Absenkung der Energien der Grenzorbitale. Im Allgemeinen ist dabei der Einfluss der Cyanogruppe auf die Energiewerte größer als der Einfluss durch die *p*-Methoxygruppe. Befindet sich der *p*-Cyanophenylsubstituent an der Carbonylgruppe, erfährt das LUMO die größte Energieabsenkung mit -0.510 eV. Die Energie des HOMO nimmt um -0.321 eV ab (Eintrag 5). Befindet sich die *p*-Cyanophenylgruppe an Position R² ist die energetische Absenkung von HOMO und LUMO deutlich geringer. Vorallem das LUMO erfährt mit -0.400 eV eine wesentlich geringere Stabilisierung. Die Energieabsenkung des HOMO ist mit -0.259 eV vergleichsweise am kleinsten (Eintrag 6). Als Aminkomponente (R³) bewirkt der *p*-Cyanophenylsubstituent eine starke Absenkung der Energie des HOMO um -0.335 eV, wohingegen die Stabilisierung des LUMO mit -0.364 eV ähnlich groß ist und gegenüber den anderen Energieabsenkungen des LUMO geringer ist (Eintrag 7). Die größte Energieerhöhung erfährt das HOMO mit einer *p*-Anisylgruppe als Substituent R³ (Eintrag 4) und das LUMO die größte energetische Absenkung, wenn die *p*-Cyanophenylgruppe als Carbonylkomponente auftritt (Eintrag 5). Durch diese Kombination, welche in Verbindung **5**(*p*-NC-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl) vorliegt, sollte es zu einer starken Annäherung der beiden Grenzorbitale kommen. Bei Betrachtung der Orbitale fällt auf, dass sich die Koeffizientendichte im HOMO nahezu ausschließlich auf das Enaminon-Gerüst und auf die Aminkomponente verteilt. Beim LUMO ist abzulesen, dass die Cyanogruppe die Koeffizientendichte verstärkt vom Enaminongerüst zu sich zieht (Abbildung 40).

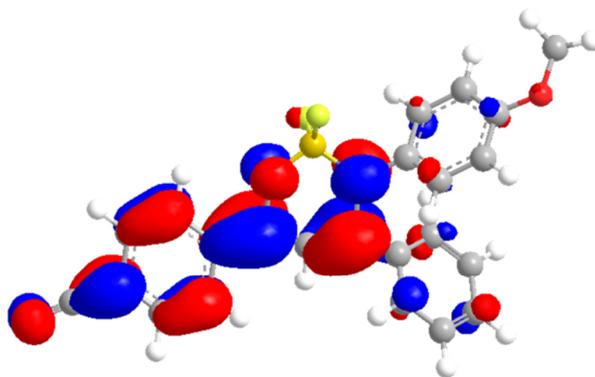
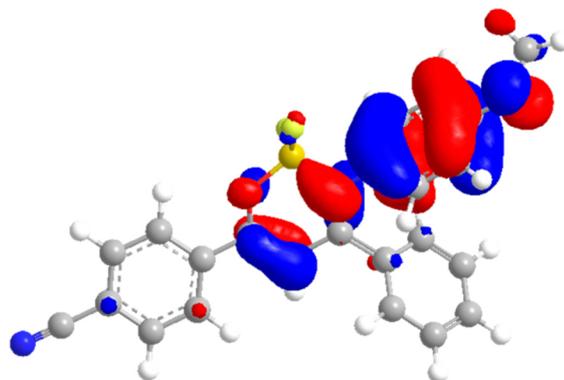
LUMO 5(*p*-CN-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl)HOMO 5(*p*-CN-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl)

Abbildung 40. HOMO und LUMO von Verbindung **5**(*p*-NC-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl).

Wie zu erwarten, ist eine gegenseitige Annäherung der Energien von HOMO und LUMO zu beobachten. Durch den dominanteren Einfluss der *p*-Cyanogruppe gegenüber der *p*-Methoxygruppe ist die Absenkung des LUMOs mit -0.441 eV wesentlich größer als die Energieerhöhung des HOMOs mit nur +0.188 eV. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen lassen den Schluss zu, dass durch geeignete Kombination von Substituenten eine starke Annäherung der Grenzorbitale erreicht werden kann.

Außerdem wurden die Absorptionsmaxima der Verbindungen **5**(Ph/Ph/Ph), **5**(*p*-Tolyl/Ph/Ph) und **5**(Ph/Ph/*p*-Anisyl) in Dichlormethan berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten verglichen (Tabelle 13).

Tabelle 13. Vergleich der experimentellen Absorptionsmaxima mit den berechneten Werten.

Eintrag	Verbindung	Experimentelle λ_{\max} [nm]	Berechnete λ_{\max} [nm] (dominante Beiträge)
1	5 (Ph/Ph/Ph)	253	
		360	368 (HOMO \rightarrow LUMO)
2	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/Ph)	367	371 (HOMO \rightarrow LUMO)
3	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -Anisyl)	255	
		345	336 (HOMO-1 \rightarrow LUMO)
		363	413 (HOMO \rightarrow LUMO)

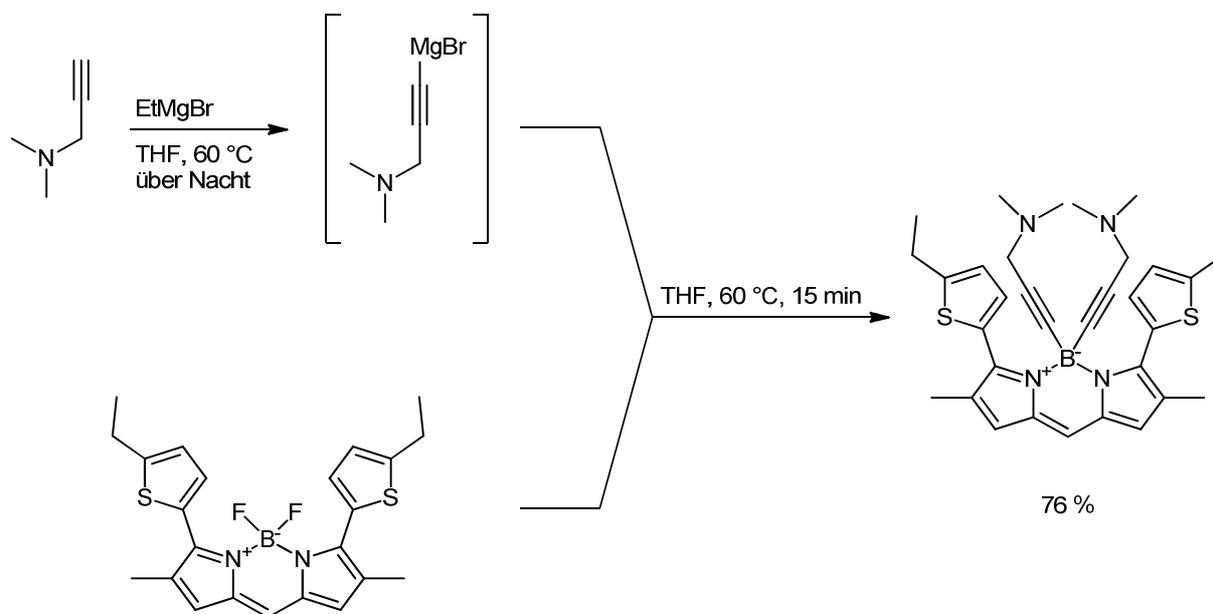
Für die intensiven Absorptionsmaxima stimmen die berechneten Werte gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Dabei resultieren diese Absorptionsmaxima zum größten Teil aus dem HOMO-LUMO-Übergang, mit Ausnahme von Verbindung **5**(Ph/Ph/*p*-Anisyl), bei der der HOMO-1-LUMO-Übergang maßgeblich verantwortlich ist. Für Verbindung **5**(Ph/Ph/*p*-Anisyl) wird ein weiteres Absorptionsmaximum bei 413 nm berechnet, welches experimentell nicht ermittelt wurde (Eintrag 3). Die experimentellen Absorptionsmaxima bei 253 und 255 nm für die Verbindungen **5**(Ph/Ph/Ph) und **5**(Ph/Ph/*p*-Anisyl), welche einen geringen Extinktionskoeffizienten aufweisen, werden in den quantenmechanischen Rechnungen nicht dargestellt (Einträge 1 und 3).

6 Substitution der Fluorliganden in Bordifluorid-Enaminon-Komplexen

Nach Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften sollte die Möglichkeit einer Substitution der Fluoratome in Bordifluorid-Enaminon-Komplexen überprüft werden. In der Literatur wurden Substitutionsreaktionen vor allem an BODIPY-Komplexen erfolgreich durchgeführt. Dabei können zum einen Grignard-Reagenzien eingesetzt werden, zum anderen lassen sich die Fluoratome durch eine Reaktion eines Diols in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid substituieren.

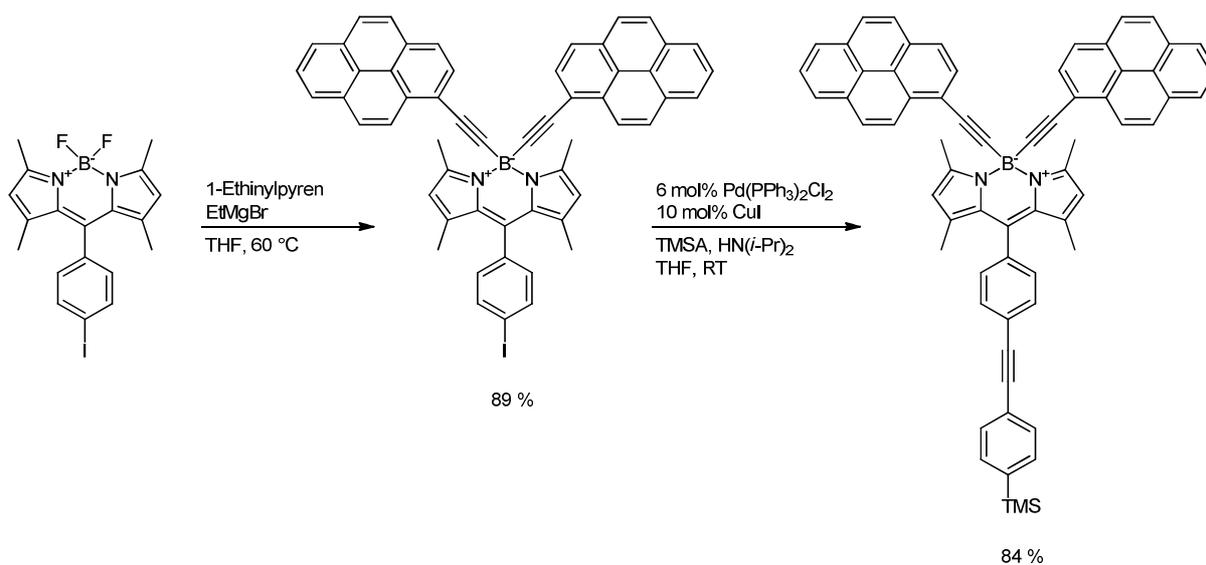
6.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

Ziessel hat auf dem Gebiet der Substitution von Fluorliganden in BODIPY-Komplexen durch Einsatz von Grignard-Reagenzien einen enormen Beitrag geleistet. So können Propargylamine als Grignard-Reagenzien eine Substitution der Fluoratome in BODIPY-Komplexen bewirken (Schema 45). In einem Folgeschritt können diese zum Ammoniumsalz umgesetzt werden, worauf wasserlösliche Komplexe entstehen.¹¹³



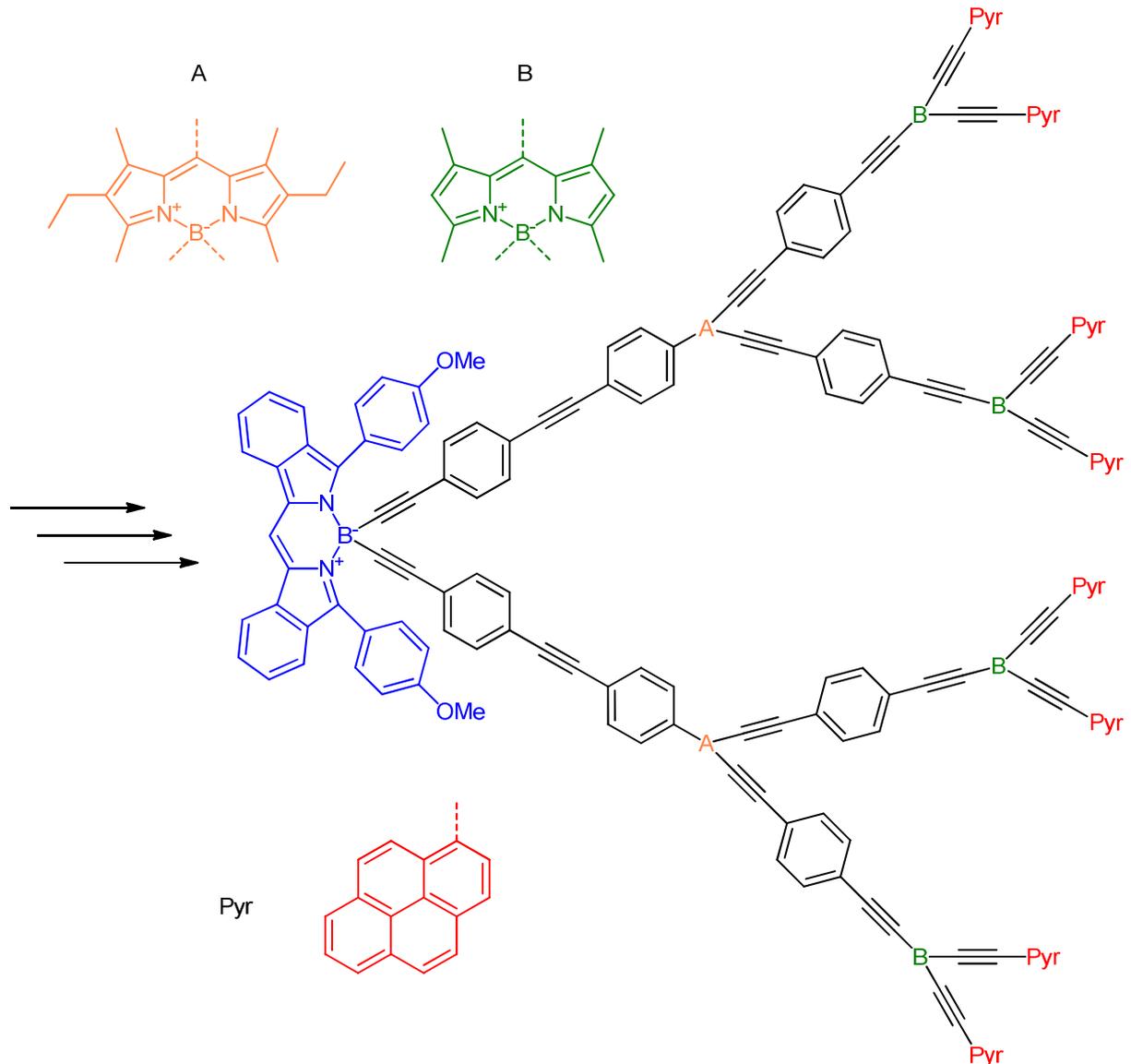
Schema 45. Substitution der Fluoratome in BODIPY-Komplexen *via* Grignard-Reagenzien.

Außerdem lassen sich so auf effiziente Weise Chromophore, wie beispielsweise Pyren, implementieren. Verfügt das BODIPY-Gerüst darüber hinaus über geeignete funktionelle Gruppen, lassen sich Kreuzkupplungen realisieren, mit deren Hilfe weitere Funktionalitäten eingeführt werden können (Schema 46).¹¹⁴



Schema 46. Substitution der Fluoratome in BODIPY-Komplexen mit 1-Ethynylpyren und anschließender Sonogashira-Kupplung.

Durch eine Substitution mit Chromophoren und eine Verknüpfung von Chromophor-BODIPY-Einheiten wird ein Molekül erhalten¹¹⁴, das zum einen ein breites Absorptionsspektrum aufweist, zum anderen durch elektronischen Energietransfer (EET) die Anregungsenergie zu einer endständigen Akzeptor-Einheit hinleitet (Schema 47).

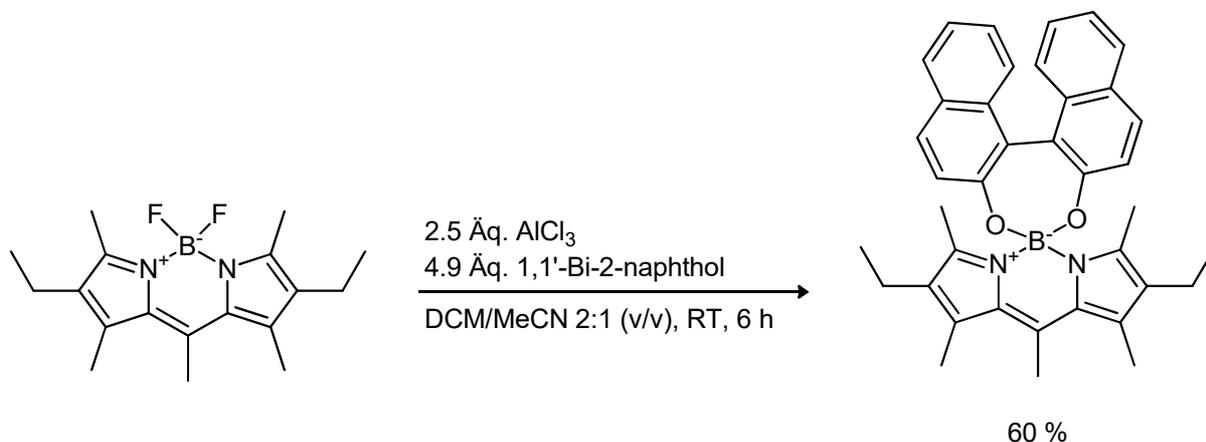


Schema 47. Verknüpfung mehrerer BODIPY-Farbstoffe und Pyren. Das Molekül verfügt über ein breites Absorptionsspektrum und überschüssige Energie wird mittels EET zu einer Akzeptor-Einheit (blau) transferiert.

Insbesondere bei einem Einsatz in Solarzellen könnte ein solches Molekül von Vorteil sein, da der Farbstoff durch EET vor photochemischem Schaden durch das UV-Licht der Sonne geschützt und somit eine höhere Lebensdauer der Solarzelle ermöglicht wird.

Als Vorbild für die Entwicklung eines Moleküls mit diesen Eigenschaften diente der Photosynthese-Apparat, bei dem die durch das Sonnenlicht aufgenommene Energie zu einem Reaktionszentrum hingeführt und gleichzeitig photochemischer Schaden verhindert wird.

Eine weitere Möglichkeit einer Substitution der Fluoratome besteht in einer Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid und einem Diol. Sánchez-Carnerero *et al.* konnten auf diese Weise die Fluoratome eines BODIPY-Komplexes durch BINOL ersetzen (Schema 48).¹¹⁵



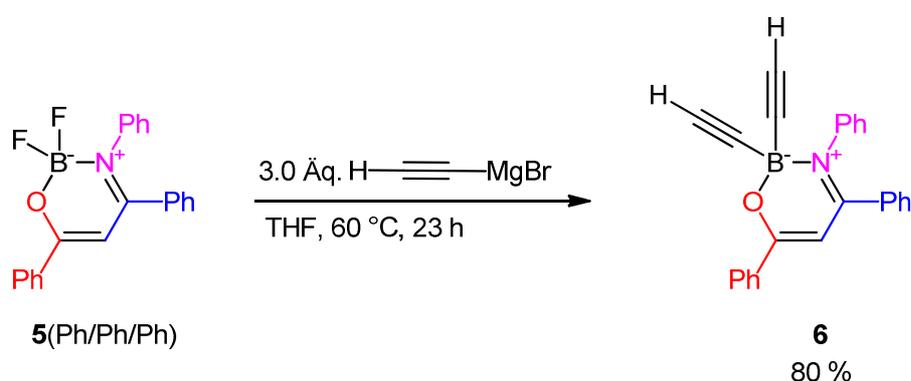
Schema 48. Substitution der Fluoratome in einem BODIPY-Komplex mittels Aluminiumtrichlorid und BINOL.

Auf diese Arbeiten aufbauend wurden Substitutionsreaktionen an Bordifluorid-Enaminon-Komplexen durchgeführt. Durch eine Substitution der Fluoratome soll zum einen geprüft werden, inwiefern die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe stabil und zugänglich für weitere Modifikationen sind und zum anderen, welche photophysikalischen Eigenschaften die daraus resultierenden Produkte aufweisen.

6.2 Substitutionsreaktionen an Bordifluorid-Enaminon-Komplexen

Interessant gestaltete sich die Umsetzung mit Grignard-Reagenzien. Eine Reaktion mit Ethynylmagnesiumbromid führte zu der Generierung eines neuen terminalen Alkins, welches wiederum als Ausgangsreagenz für weitere Kreuzkupplungen diente.

Durch Umsetzung von Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) mit Ethynylmagnesiumbromid in THF bei 65 °C konnte nach 23 h das Produkt **6** mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden (Schema 49).



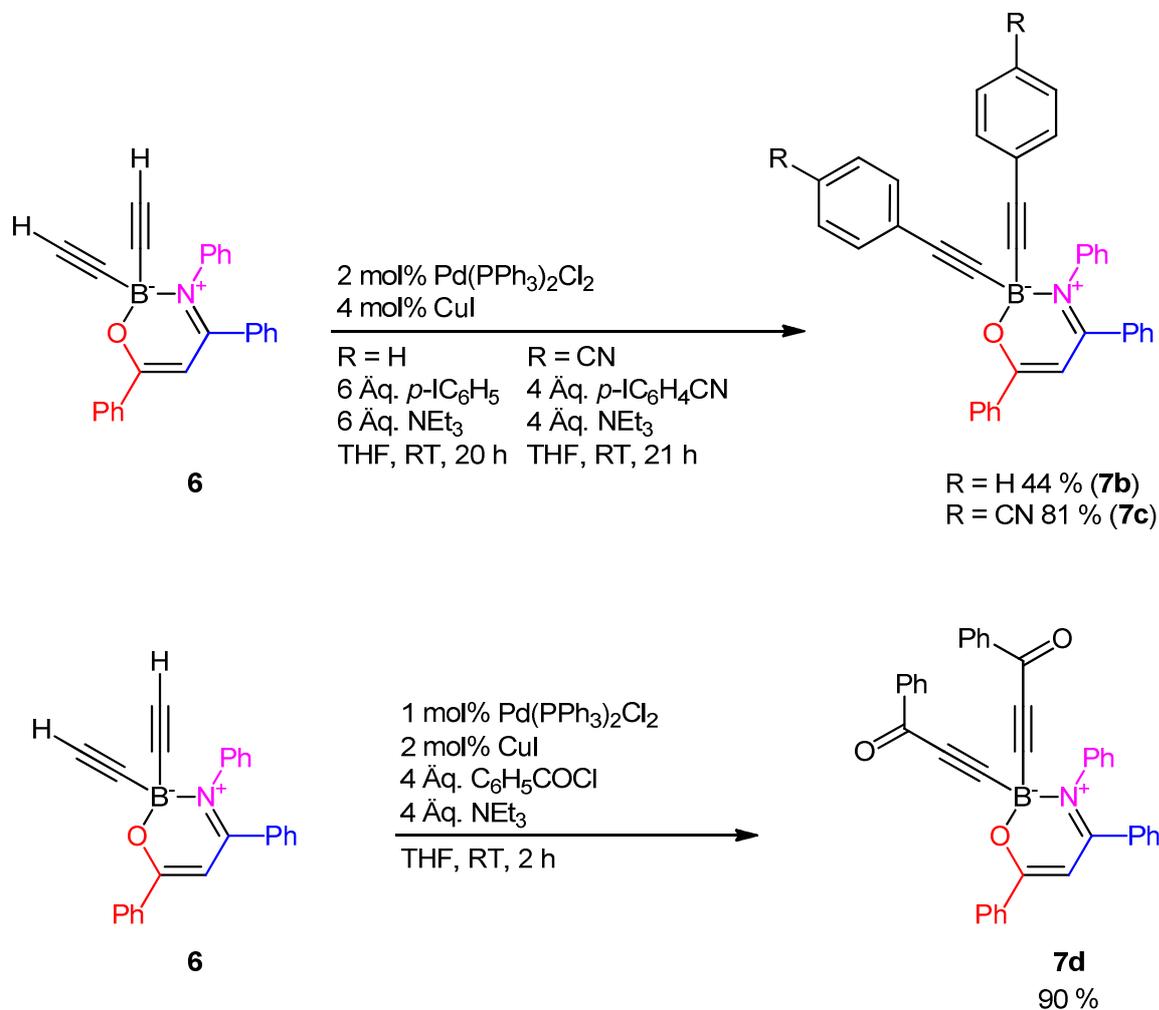
Schema 49. Umsetzung von Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) mit Ethynylmagnesiumbromid.

Dieses Molekül ist aufgrund seiner zwei terminalen Alkin-Einheiten ein geeignetes Edukt für eine Azid-Alkin-Cycloaddition und für Kreuzkupplungen. In einer Azid-Alkin-Cycloaddition nach Schreiner wurden die terminalen Alkine von Verbindung **6** zu Triazolen umgesetzt (Schema 50).¹¹⁶



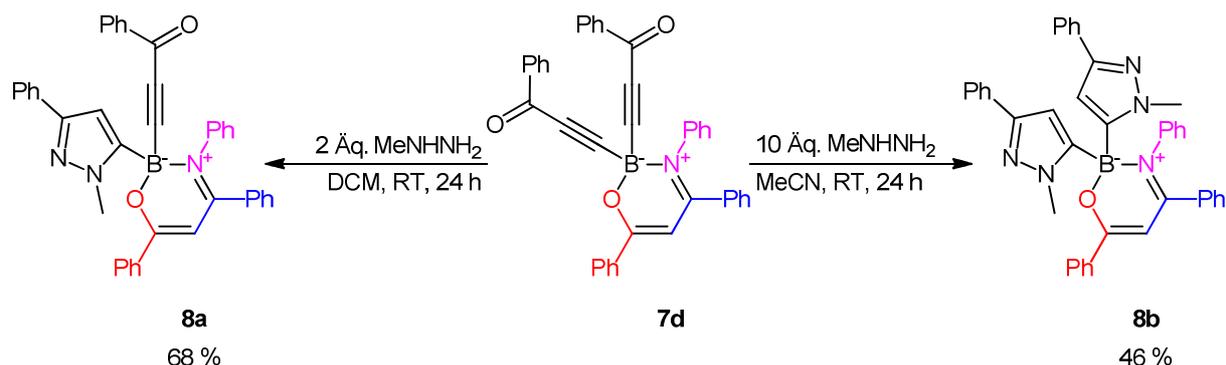
Schema 50. Kupferkatalysierte Umsetzung von Verbindung **6** mit Benzylazid zur Bildung von Triazolen.

Es konnte gezeigt werden, dass Sonogashira-Kupplungen von Verbindung **6** sowohl mit Aryliodiden als auch Säurechloriden durchführbar sind. Die Reaktionen liefen unter milden Bedingungen ab und die Produkte **7b**, **7c** und **7d** konnten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 51).



Schema 51. Sonogashira-Kupplungen von Verbindung **6** mit Aryliodiden (oben) und Benzoylchlorid (unten).

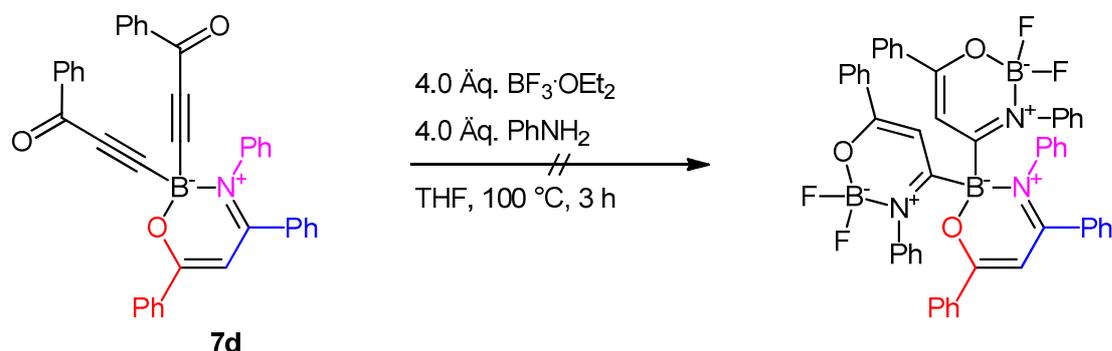
Die beiden Michael-Systeme in Verbindung **7d** eröffnen wiederum die Möglichkeit für weitere Funktionalisierungen, wie z.B. den Aufbau von Heterocyclen. Zu diesem Zweck wurden durch Umsetzung mit Methylhydrazin die Pyrazolverbindungen **8a** und **8b** synthetisiert (Schema 52).



Schema 52. Umsetzung von Verbindung **7d** mit Methylhydrazin zur Synthese von Pyrazolen.

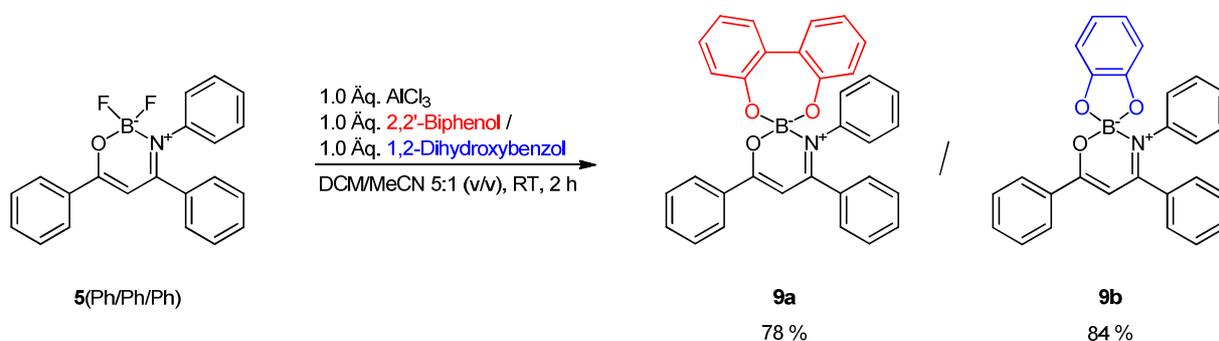
Je nach Reaktionsbedingungen wurden entweder beide oder nur eine der Inon-Funktionalitäten umgesetzt. In Dichlormethan als Lösungsmittel wird bei Zugabe von nur zwei Äquivalenten Methylhydrazin das chirale Produkt **8a** mit einer Ausbeute von 68 % erhalten, ohne dass eine Bildung von **8b** per DC beobachtet werden konnte. Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wurde eine rasche Bildung von Produkt **8b** festgestellt. Der Überschuss von Methylhydrazin sollte eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt forcieren. Die Bildung des erwarteten Regioisomers von Verbindung **8b** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 6.3).

Des Weiteren bietet Verbindung **7d** die Möglichkeit, zwei Bordifluorid-Enaminon-Gruppen über die Michael-Systeme einzuführen. Erste Versuche einer Umsetzung mit Bortrifluorid-Diethyletherat und Anilin schlugen allerdings fehl (Schema 53).



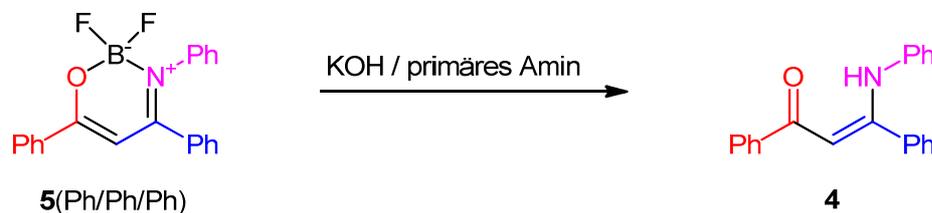
Schema 53. Fehlgeschlagener Versuch einer Umsetzung von Verbindung **7d** mit Bortrifluorid-Diethyletherat und Anilin.

Eine weitere Möglichkeit der Substitution der Fluoratome besteht in der Reaktion eines Bordifluorid-Enaminon-Komplexes mit Aluminiumtrichlorid und einem Diol. Auf diese Weise ließen sich zwei neue Verbindungen mit Ausbeuten von 78 und 84 % herstellen (Schema 54). Eine Umsetzung mit Pinakol hingegen schlug fehl.



Schema 54. Substitution der Fluoratome in Verbindung **5(Ph/Ph/Ph)** mit Aluminiumtrichlorid und 2,2'-Biphenol bzw. Brenzcatechin.

Eine Substitution der Fluoratome in Verbindung **5(Ph/Ph/Ph)** durch Hydroxidionen oder Aminen schlug fehl, so dass ausschließlich eine Bildung des Enaminons **4** zu beobachten war (Schema 55).



Schema 55. Umsetzung von Verbindung **5(Ph/Ph/Ph)** mit Kaliumhydroxid oder primären Aminen.

Es konnte gezeigt werden, dass gerade eine Substitution der Fluoratome über Grignard-Reagenzien ein enormes Potenzial für weitere Funktionalisierungen birgt. Bei keiner der Verbindungen, bei denen die Fluorliganden substituiert wurden, konnte Fluoreszenz im Festkörper oder in Lösung beobachtet werden. Interessant wäre daher, in Anlehnung an die Arbeiten von Ziesel, eine Substitution der Fluoratome durch funktionalisierte Farbstoffe.

6.3 Strukturaufklärung

Die Verbindungen **6**, **7a-7d**, **8a**, **8b** sowie **9a** und **9b** konnten über NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Außerdem konnte von allen Verbindungen eine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. Des Weiteren wurde von Verbindung **8b** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

Ein Austausch der Fluorliganden lässt sich zunächst am einfachsten über das Wegfallen der Signale in dem ^{19}F -NMR-Spektrum nachweisen.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren, sowie der ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) und Verbindung **6** zeigt die Substitution der beiden Fluoratome durch Ethinylgruppen (Abbildung 41 und Abbildung 42).

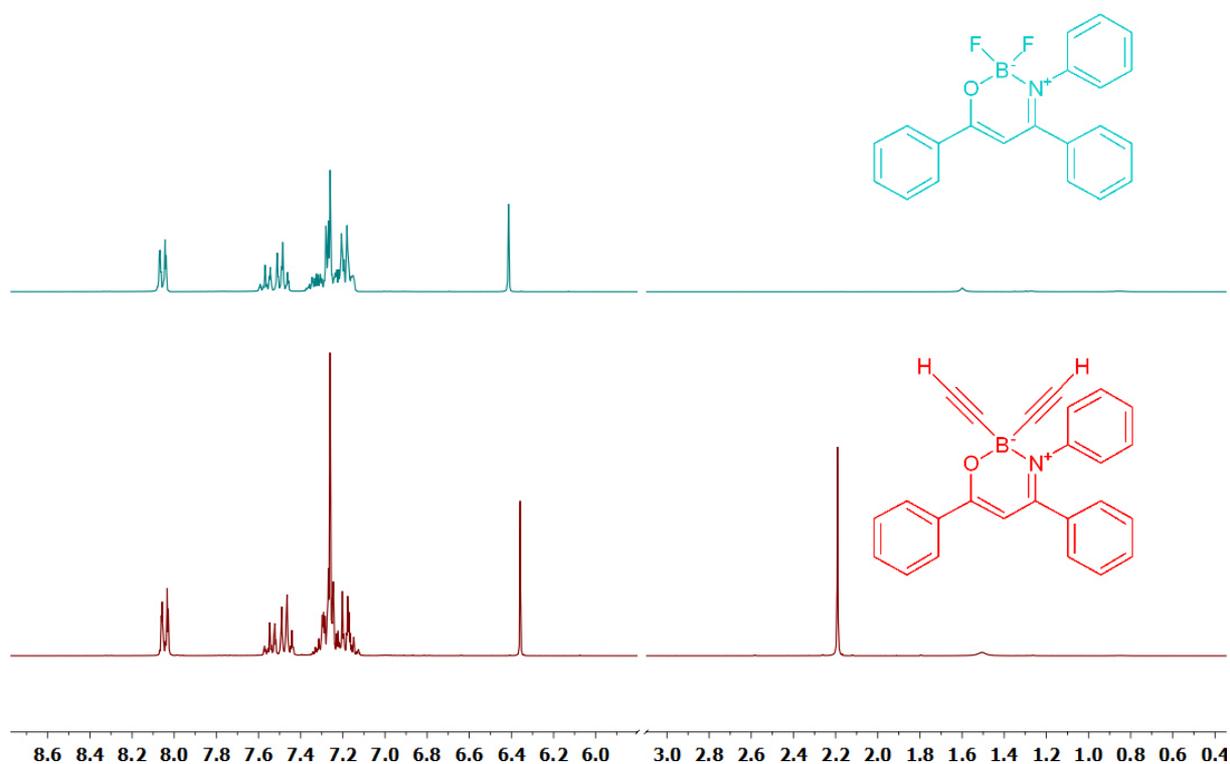


Abbildung 41. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Verbindungen **5**(Ph/Ph/Ph) und **6** (LM: CDCl_3 , 300 MHz, 298 K).

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **6** tritt bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.19 ein weiteres Signal als Singulett mit einer Intensität von 2 Protonen auf. Dies geht auf die Wasserstoffkerne der Alkine zurück. In den ^{13}C -NMR-Spektren wird kein Signal für die an das Boratom gebundenen Kohlenstoffkerne beobachtet, da die Signale durch Aufspaltung breit werden und im Rauschen untergehen. Für die Kohlenstoffkerne der terminalen Alkine in Verbindung **6** wird ein zusätzliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 83.6 beobachtet.

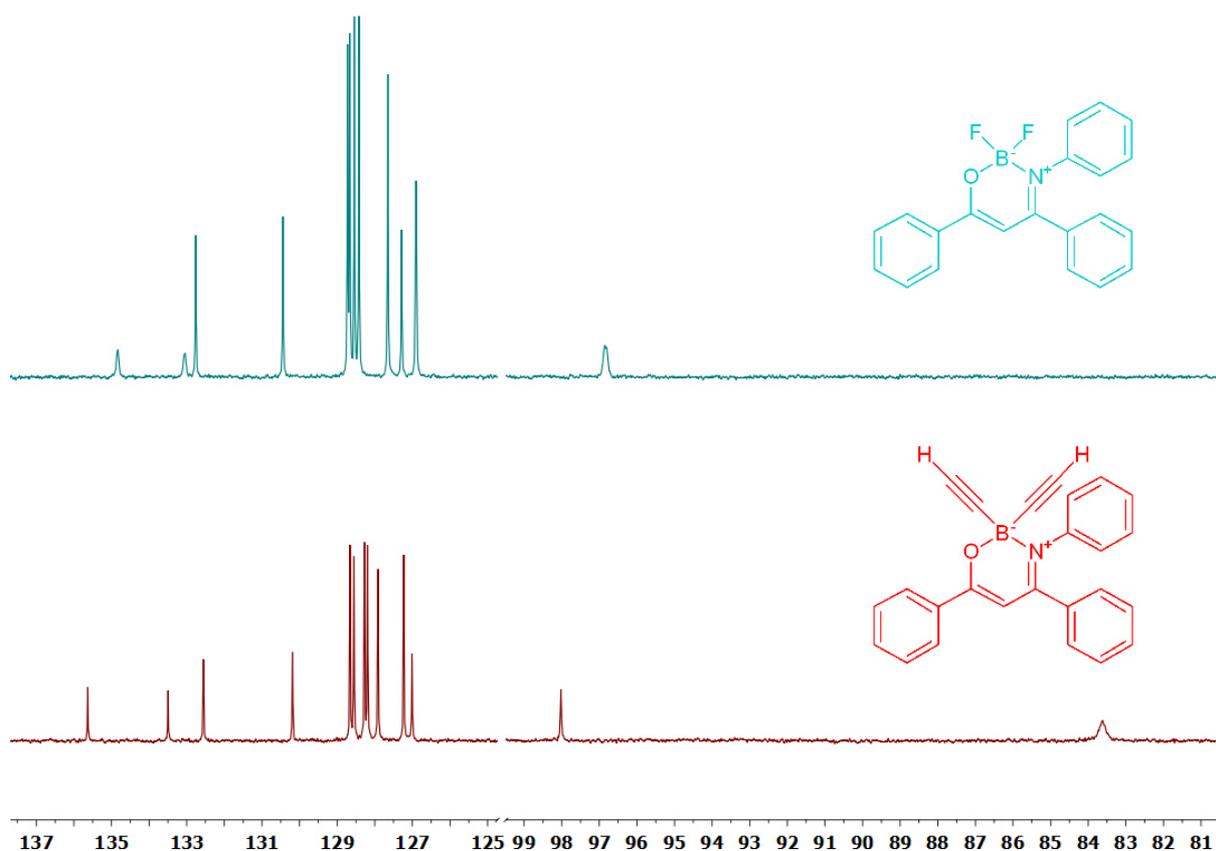


Abbildung 42. Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindungen **5**(Ph/Ph/Ph) und **6** (LM: CDCl_3 , 75 MHz, 298 K).

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindungen **6** und **7d** so sind fünf weitere Signale für Verbindung **7d** zu erwarten. Diese Signale teilen sich in drei aromatische Methinkohlenstoffkerne, einen aromatischen quartären Kohlenstoffkern und den Kohlenstoffkern einer weiteren Carbonylgruppe auf (Abbildung 43).

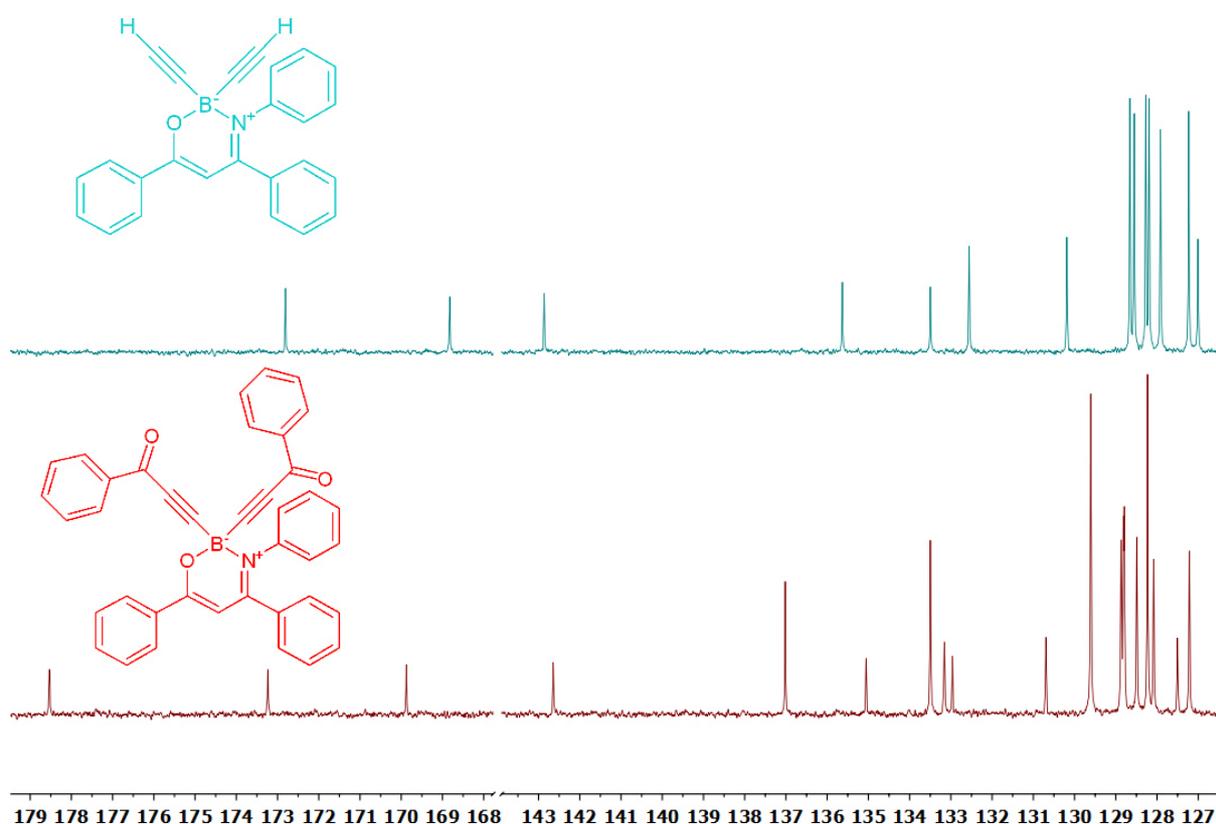


Abbildung 43. Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von Verbindungen **6** und **7d** (LM: CDCl₃, 75 MHz, 298 K).

Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren und DEPT-135-Spektren zeigt, dass die Wasserstoffatome der terminalen Alkine substituiert wurden. Während für Verbindung **6** sowohl im ¹³C-NMR- als auch im DEPT-135-Spektrum neben dem Peak für den Kohlenstoffkern des Enaminon-Gerüsts ein Signal für einen tertiären Kohlenstoffkern zu beobachten ist, so deutet das Fehlen des Signals im DEPT-135-Spektrum von Verbindung **7d** auf das Vorhandensein eines quaternären Kohlenstoffkerns hin (Abbildung 44).

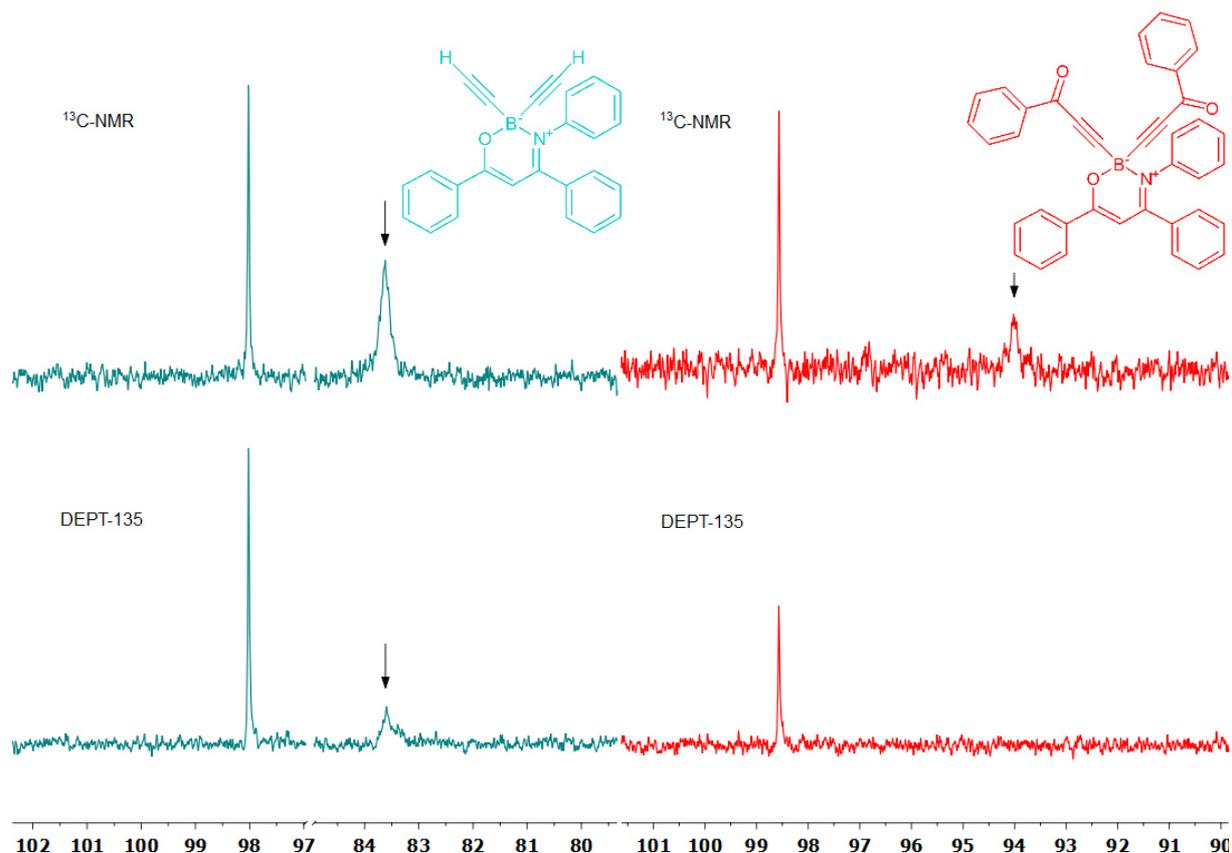


Abbildung 44. Vergleich der ^{13}C -NMR- und $^{135}\text{DEPT}$ -Spektren von Verbindungen **6** und **7d** (LM: CDCl_3 , 75 MHz, 298 K).

Das Auftreten der terminalen Alkinfunktionen in Verbindung **6** lässt sich außerdem anhand von IR-Spektren nachverfolgen (Tabelle 14).

Tabelle 14. Vergleich der für Dreifachbindungen charakteristischen IR-Banden.

Eintrag	Verbindung	$\text{C}(\text{sp})\text{-H}$ Valenzschwingung [cm^{-1}]	$\text{C}\equiv\text{C}$ Valenzschwingung [cm^{-1}]
1	5 (Ph/Ph/Ph)	-	-
2	6	3265, 3280	2054
3	7a	-	-
4	7b	-	2181
5	7c	-	2226*

Eintrag	Verbindung	C(sp)-H Valenzschwingung [cm ⁻¹]	C≡C Valenzschwingung [cm ⁻¹]
6	7d	-	2166

* entspricht der C≡N-Streckschwingung.

Im Gegensatz zum IR-Spektrum von Verbindung **5**(Ph/Ph/Ph) sind für Verbindung **6** bei 3265 und 3280 cm⁻¹ die C-H-Valenzschwingungen und bei 2054 cm⁻¹ die C≡C-Valenzschwingung sichtbar (Eintrag 2). Da interne C≡C-Valenzschwingungen im IR-Spektrum typischerweise über höhere Wellenlängenzahlen verfügen als terminale, verschiebt sich die Bande der C≡C-Valenzschwingung bei den Verbindungen **7b**, und **7d** auf 2181 und 2166 cm⁻¹. In gleichem Zuge verschwinden die Banden für die C-H-Valenzschwingungen (Einträge 4 und 6). Außerdem ist für Verbindung **7c** bei 2226 cm⁻¹ die C≡N-Streckschwingung zu beobachten, während die zu erwartende Bande für die interne C≡C-Valenzschwingung nicht zu sehen ist (Eintrag 6). Bei Verbindung **7a** fallen die für Dreifachbindungen charakteristischen IR-Banden erwartungsgemäß weg (Eintrag 3).

Bei der Umsetzung von Verbindung **6** mit Methylhydrazin können theoretisch drei mögliche Regioisomere entstehen (Abbildung 45). Es ist bekannt, dass Hydrazine je nach ihrer Struktur und der Struktur des Alkinons unterschiedlich am Michael-System angreifen. Generell erfolgt der Angriff des Hydrazins an der Dreifachbindung des Alkinons. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten kann es jedoch vorkommen, dass die Carbonylgruppe als Target dient. Welches der beiden Stickstoffatome den nukleophilen Angriff ausübt, hängt ganz entscheidend von dem Substituenten des Hydrazins ab. Handelt es sich um eine Alkylgruppe, so wird das sekundäre Stickstoffatom die Addition ausführen, bei einem Arylsubstituenten hingegen das primäre Stickstoffatom.

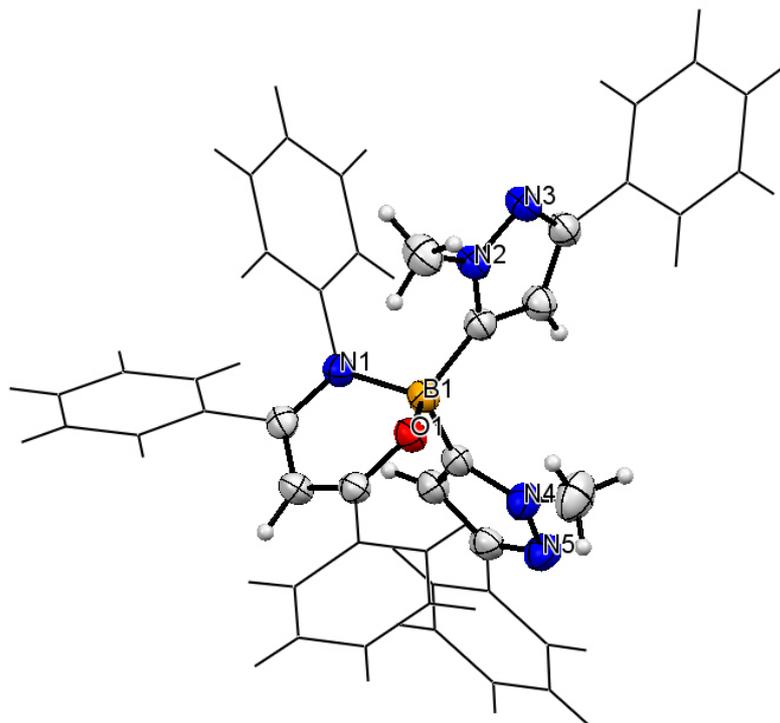


Abbildung 46. Die Kristallstruktur der Verbindung **8b** zeigt die Bildung des Regioisomers I (vgl. Abbildung 45).

Mit 1.527 Å (B1-O1) und 1.585 Å (B1-N1) sind beide Bindungslängen im Vergleich zu **5**(Ph/Ph/Ph) mit 1.457 Å (B-O) und 1.563 Å (B-N) größer geworden. Bei Verbindung **8b** zeigt sich eine Annäherung der B-O- und B-N-Bindungslängen, so ist ihre Differenz mit 0.058 Å kleiner als bei dem Bordifluorid-Enaminon-Komplex **5**(Ph/Ph/Ph), wo sie 0.106 Å beträgt. Des Weiteren wird erkennbar, dass am Boratom das Bor-Enaminon-Gerüst von einer nahezu planaren Struktur des C₃NO-Gerüsts der Enaminon-Einheit abweicht und in eine halbboot-Konformation übergeht. Dabei nimmt der Winkel vom Boratom zur Ringebene einen Wert von 23.59° an (Abbildung 47).

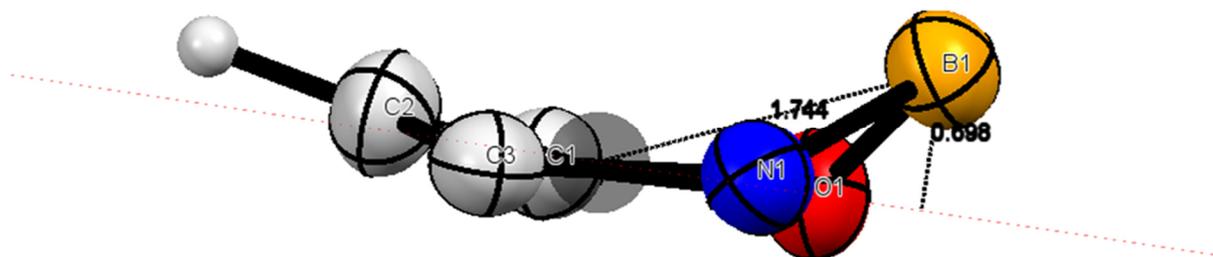


Abbildung 47. Bor-Enaminon-Einheit in der Halbboot-Konformation. Die rote Linie zeigt die ungefähre Ringebene der Enaminon-Einheit. Das in grau dargestellte Hilfsatom liegt im Zentrum der Enaminon-Einheit und dient zur Berechnung des Winkels, den das Boratom zur Ringebene einnimmt.

Wie Chujo *et al.* anhand von Kristallstrukturanalysen zeigen konnten, beruht die AIE der Bordifluorid-Enaminon-Komplexe auf der Unbeweglichkeit des Chelatringes. Diese Unbeweglichkeit wird durch intermolekulares π -Stacking zwischen den aromatischen Substituenten eines Bordifluorid-Enaminon-Komplexes mit dem Chelatrium eines weiteren Moleküls erzeugt. Sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie z.B. Benzyl- oder Isopropylreste, führen zu größeren Abständen zwischen den Molekülen und damit einhergehend zu einem schwächeren π -Stacking, was die Beweglichkeit des Chelatringes erhöht und damit zu einer Verringerung der AIE führt.¹⁰³

Aufgrund dieser Tatsache lässt sich aus der Kristallstruktur von Verbindung **8b** erklären, wieso eine Festkörperfluoreszenz durch AIE nicht beobachtet wird. Die sterisch anspruchsvollen Pyrazolsubstituenten am Boratom verhindern eine Annäherung des Chelatringes an die anderen aromatischen Substituenten (R^1 , R^2 und R^3) eines weiteren Moleküls. π -Stacking wird jedoch zwischen einem Chelatrium und einer Phenylgruppe eines Pyrazolsubstituenten ermöglicht. Der Abstand zwischen diesen beträgt 4.63 Å (Abbildung 48). Aufgrund der schwachen π - π -Wechselwirkungen wird es der Verbindung ermöglicht, die absorbierte Energie über die Bewegung des Chelatringes abzubauen.

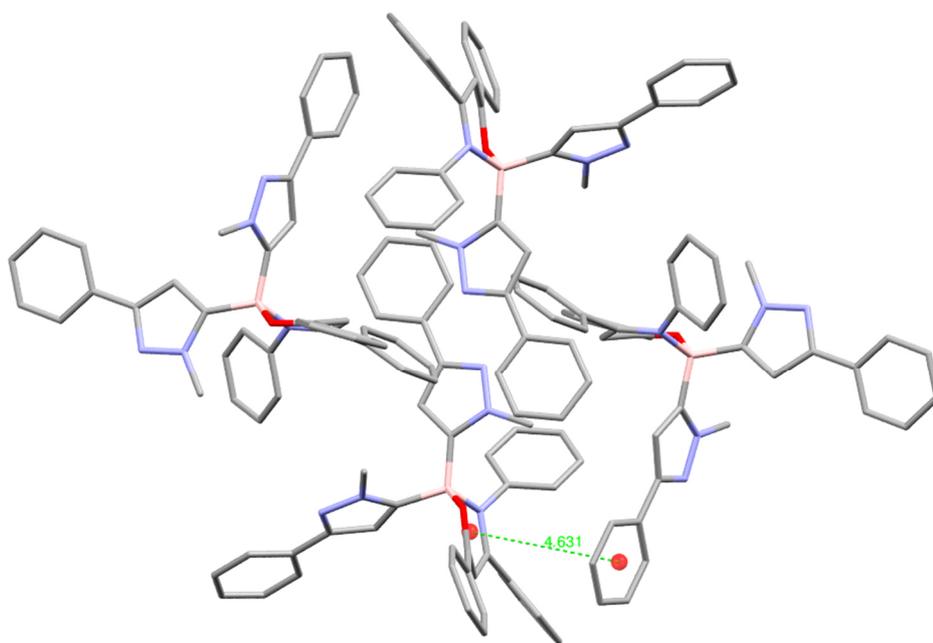


Abbildung 48. Kristallpackung von Verbindung **8b**.

7 Ausblick

Diese Arbeit diene zunächst dazu, eine effiziente Methode zur Darstellung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen zu entwickeln und einen Einblick in ihre photophysikalischen Eigenschaften zu erhalten. Mit den gewonnenen Erkenntnissen können nun gezielt Synthesen durchgeführt werden, um ein Molekül mit definierten Emissionseigenschaften herzustellen. Besonders Verbindungen, welche eine rote Fluoreszenz im Festkörper aufweisen, sind aufgrund ihres vergleichsweise geringen Vorkommens interessant und begehrenswert. Außerdem ist es wünschenswert, bei hohen λ_{\max} -Werten höhere Quantenausbeuten erzielen zu können (Abbildung 49).

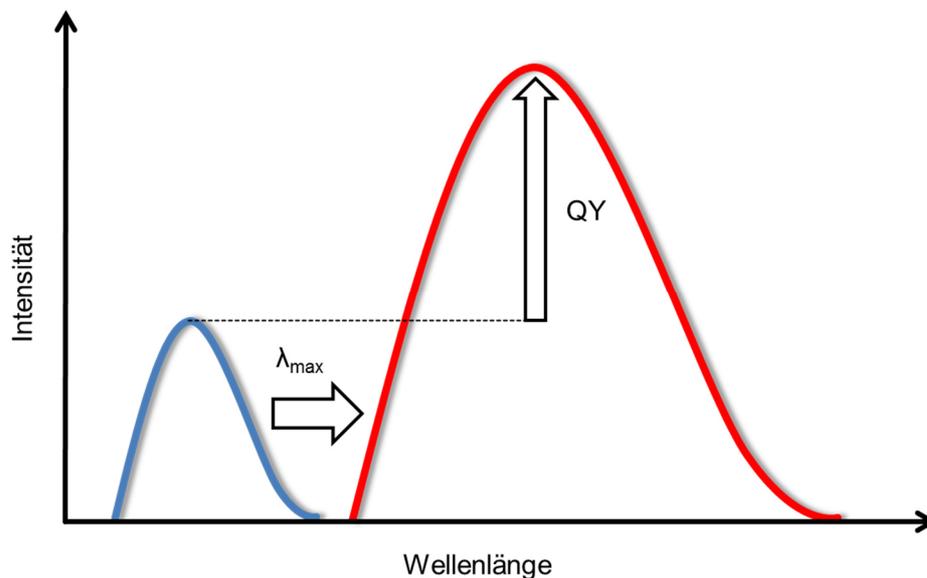
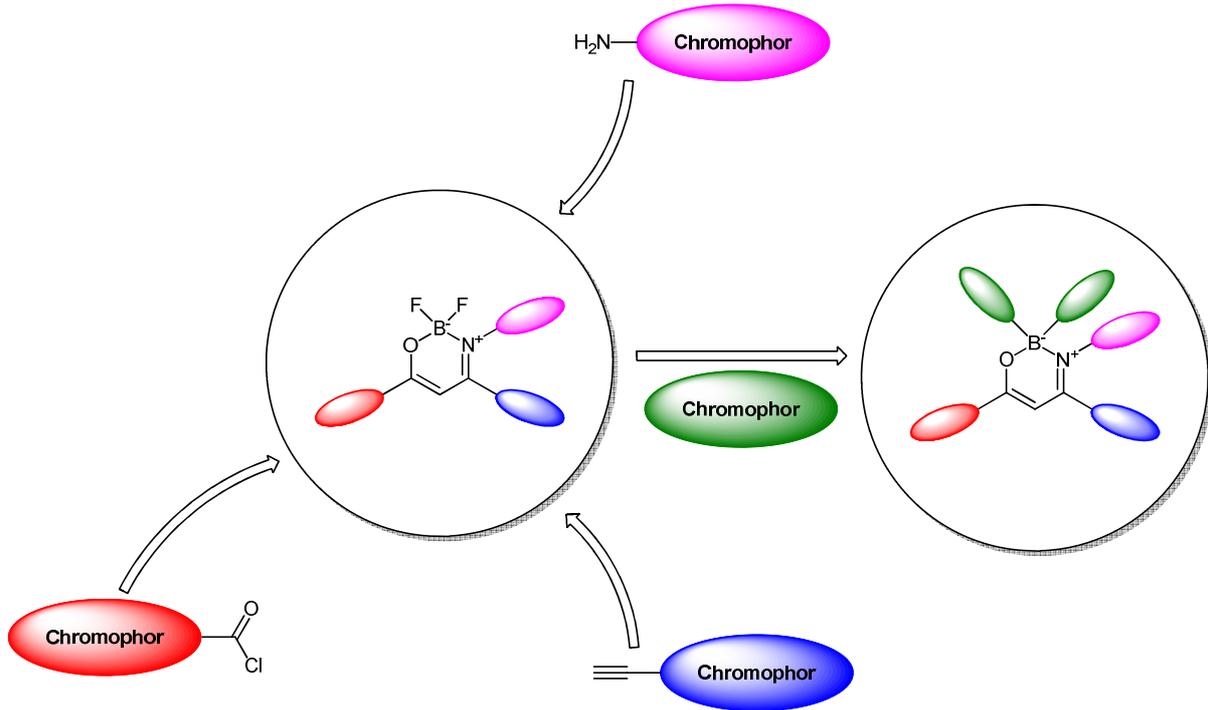


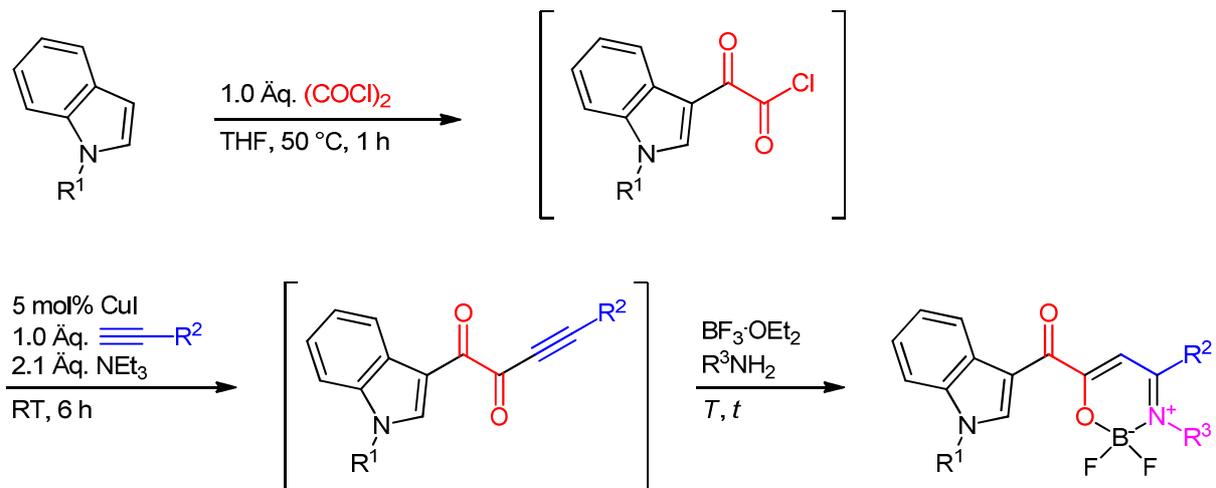
Abbildung 49. Erhöhung der Quantenausbeute unter Rotverschiebung des Emissionsmaximums als Ziel für die Synthese weiterer Bordifluorid-Enaminon-Komplexe.

Interessant wäre auch eine Inkorporation von Chromophoren in die Bor-Enaminon-Komplexe. Dies könnte zum einen durch Einsatz des Chromophors als Substituent R^1 , R^2 oder R^3 , aber auch durch Substitution der Fluoratome geschehen (Schema 56). Dies könnte eine Möglichkeit darstellen, die Fluoreszenz so abzustimmen, dass eine Emission sowohl im festen Aggregatzustand als auch in Lösung zu beobachten ist.



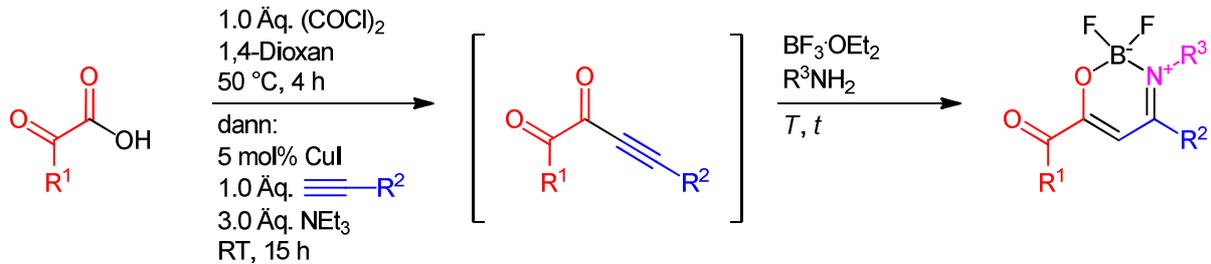
Schema 56. Einfügen von Chromophoren in Bordifluorid-Enaminon-Komplexe.

Möglicherweise lässt sich auch die von Gers entwickelte GACK-Sequenz (Glyoxylierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-Sequenz) zur Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen einsetzen.¹¹⁷ Hierbei werden Indione anstelle von Alkinonen als Zwischenprodukte erzeugt, die dann zu dem entsprechenden Bordifluorid-Komplex weiterreagieren können (Schema 57).



Schema 57. GACK-Sequenz zur möglichen Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Alternativ wäre eine von Boersch entwickelte Methode zur Herstellung von Indionen zu verwenden. Hier werden Glyoxylsäurederivate als Substrat verwendet, welche zunächst mit Oxalylchlorid aktiviert und anschließend unter Kupferkatalyse *in situ* zum Indion umgesetzt werden.¹¹⁸ In einem Folgeschritt kann der Bordifluorid-Enaminon-Komplex synthetisiert werden (Schema 58).



Schema 58. Synthese von Indionen nach Boersch und weitere Umsetzung zur möglichen Gewinnung von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen.

Die von Gers und Boersch entwickelten Methoden sind insofern vielversprechend, dass Bordifluorid-Enaminon-Komplexe entstehen, deren Akzeptoreinheit eine zusätzliche Carbonylgruppe trägt. Dadurch sollte gerade das LUMO weiter stabilisiert werden und damit eine energetische Absenkung erfahren.

8 Experimenteller Teil

8.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik

Falls nicht anders beschrieben, wurden alle Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre in ausgeheizten Schlenkrohren oder Mikrowellengefäßen mittels Septum- und Kanülentechnik durchgeführt.

Trockene Lösungsmittel (Dichlormethan, Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan) wurden der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH entnommen. Die verwendeten, nicht selbst hergestellten, Chemikalien wurden von den Firmen ABCR GmbH & Co KG, Acros Organics, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Merck KGaA, Riedel-de Haën und Sigma-Aldrich Co erworben.

Die Reinigung der hergestellten Stoffe wurde durch Flash-Säulenchromatographie bei einem Überdruck von 2 bar durchgeführt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (mesh 70 - 230, Korngröße 0.04 - 0.063 mm) der Firma Macherey und Nagel verwendet. Die Rohprodukte wurden zuvor auf Celite® 545 der Firma Carl Roth GmbH, Karlsruhe aufgezogen. Dünnschichtchromatographien wurden mit Aluminiumfertigfolien F₂₅₄ (Kieselgel 60) der Firma Merck KGaA durchgeführt. Detektion erfolgte mit Hilfe von UV-Licht (Wellenlängen: 254 und 365 nm) und durch Entwicklung in wässriger Kaliumpermanganatlösung.

Auf den Geräten AV III 300 und AV III 600 der Firma Bruker wurden alle ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-, ¹⁹F- und 135-DEPT-NMR-Spektren aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden CDCl₃ und (CD₃)₂SO verwendet und ihre Resonanzen als interner Standard gelockt (CDCl₃: ¹H-NMR: δ 7.26, ¹³C-NMR: δ 77.0; (CD₃)₂SO: ¹H-NMR: δ 2.50, ¹³C-NMR: δ 39.5). Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; dd: Dublett vom Dublett; ddd: Dublett vom Dublett vom Dublett; t: Triplet; td: Triplet vom Dublett; tt: Triplet vom Triplet; q: Quartett; h: Heptett; m: Multiplett; br: breites Signal. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurden unter Zuhilfenahme von DEPT-135-Spektren vorgenommen. Primäre Kohlenstoffatome werden im Folgenden als CH₃, sekundäre Kohlenstoffatome als CH₂, tertiäre Kohlenstoffatome als CH und quartäre als C_{quat} bezeichnet.

Die Massenanalyse wurde in der Massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. EI-Massenspektren wurden mit dem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 der Firma Finnigan MAT aufgenommen. Die Aufnahme von MALDI-Massenspektren erfolgte mit dem Bruker-Ultraflex MS im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie.

Die IR-Messungen erfolgten mit einem Shimadzu IRAffinity-1 mit ATR Technik. Die Intensitäten der Banden werden im Folgenden mit s (strong), m (medium) und w (weak) abgekürzt.

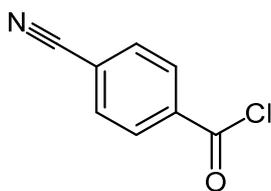
Die Elementaranalysen wurden an den Geräten Perkin Elmer Series II Analyser 2400 und Elementar vario MICRO CUBE im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-540 bestimmt.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem UV/VIS/NIR Lambda 19 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Festkörperfluoreszenz wurde mittels Ulbricht-Kugel bestimmt.

8.2 Eduktsynthesen

8.2.1 Synthese von 4-Cyanobenzoylchlorid (1a)¹¹⁹



[165.58]

7.01 g (50.0 mmol) *p*-Cyanobenzoesäure und 14.5 mL (200 mmol) SOCl_2 wurden in einem Rundkolben bei 90 °C 2 h lang zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wurde destilliert (Sdp. 73 °C, 1.6 mbar). Es wurde 6.25 g (37.7 mmol, 75 %) Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

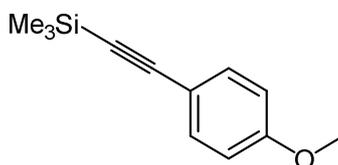
Smp.: 69 °C (Lit. = 69-70 °C).¹¹⁹

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 7.75-7.87 (m, 2 H), 8.18-8.30 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 117.2 (C_{quat}), 118.6 (C_{quat}), 131.5 (CH), 132.7 (CH), 136.6 (C_{quat}), 167.3 (C_{quat}).

EI (*m/z* (%)): 167 ((M^{{37}Cl})⁺, 1), 165 ((M^{{35}Cl})⁺, 5), 130 ((C₈H₄NO)⁺, 100), 102 ((C₇H₄N)⁺, 35), 75 (10).

8.2.2 Synthese von ((4-Methoxyphenyl)ethinyl)trimethylsilan (2a-TMS)¹²⁰



C₁₂H₁₆OSi

[204.34]

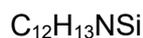
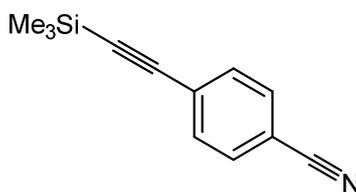
In einem Schlenkrohr wurden 8.87 g (37.9 mmol) *p*-Iodanisol, 14 mg CuI (0.07 mmol) und 28 mg (0.04 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ vorgelegt und sekuriert. Anschließend wurden 30 mL (216 mmol) Triethylamin und 9.63 g (65.9 mmol) Trimethylsilylacetylen (58 %) im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde bei RT bis zum vollständigen Umsatz gerührt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend mit Chloroform verdünnt. Die Lösung wurde über eine mit wasserfreiem Magnesiumsulfat gefüllte Fritte filtriert und anschließend nacheinander mit einer 10%-igen Salzsäure-Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde auf Celite[®] aufgezogen und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent *n*-Hexan/EE 10:1). Es wurde 7.25 g (35.5 mmol, 93 %) Produkt als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.24 (s, 9 H), 3.80 (s, 3 H), 6.72-6.90 (m, 2 H), 7.25-7.53 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 0.1 (CH_3), 55.2 (CH_3), 92.4 (C_{quat}), 105.2 (C_{quat}), 113.8 (CH), 115.2 (C_{quat}), 133.4 (CH), 159.71 (C_{quat}).

GC-MS, EI (m/z (%)): 204 ($(\text{M})^+$, 300), 190 (15), 189 ($(\text{M}-\text{CH}_3)^+$, 100), 174 ($(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6)^+$, 12), 146 (15), 95 (38), 79 (10), 43 (15).

8.2.3 Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzonitril (**2b-TMS**)¹²⁰



[199.33]

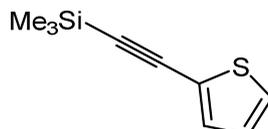
In einem Schlenkrohr wurden 3.64 g (20.0 mmol) 4-Brombenzonitril, 14 mg CuI (0.07 mmol) und 28 mg (0.04 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ vorgelegt und sekuriert. Anschließend wurden 20 mL (144 mmol) Triethylamin und 5.08 g (30.0 mmol) Trimethylsilylacetylen (58 %) im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend bei RT bis zum vollständigen Umsatz gerührt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend mit Chloroform verdünnt. Die Lösung wurde über eine mit wasserfreiem Magnesiumsulfat gefüllte Fritte filtriert und anschließend nacheinander mit einer 10%-igen Salzsäure-Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde auf Celite[®] aufgezogen und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent *n*-Hexan/EE 50:1). Es wurde 3.39 g (19.6 mmol, 98 %) Produkt als brauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0.26 (s, 9 H), 7.48-7.62 (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ -0.3 (CH_3), 99.5 (C_{quat}), 102.9 (C_{quat}), 111.7 (C_{quat}), 118.4 (C_{quat}), 128.0 (C_{quat}), 131.9 (CH), 132.4 (CH).

EI (m/z (%)): 199 ((M)⁺, 18), 185 ((C₁₂H₁₃Si)⁺, 17), 184 ((C₁₁H₁₀NSi)⁺, 100).

8.2.4 Synthese von Trimethyl(thiophen-2-ylethynyl)silan (2c-TMS)¹²⁰



C₉H₁₂SSi

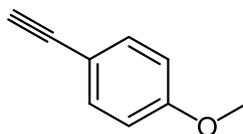
[180.34]

In einem Schlenkrohr wurden 14 mg CuI (0.07 mmol) und 28 mg (0.04 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ vorgelegt und sekuriert. Anschließend wurden 40 mL (288 mmol) Triethylamin und 10.2 g (60.0 mmol) Trimethylsilylacetylen (58 %) und 4.40 mL (40.0 mmol) 2-Iodthiophen im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend bei RT bis zum vollständigen Umsatz gerührt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend mit Chloroform verdünnt. Die Lösung wurde über eine mit wasserfreiem Magnesiumsulfat gefüllte Fritte filtriert und anschließend nacheinander mit einer 10%-igen Salzsäure-Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent *n*-Hexan). Es wurde 6.39 g (35.0 mmol, 89 %) Produkt als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.25 (s, 9 H), 2.17 (s, 1 H), 6.92-6.97 (m, 1 H), 7.22-7.24 (m, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 30.9 (CH₃), 97.5 (C_{quat}), 98.7 (C_{quat}), 123.2 (C_{quat}), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 132.6 (CH).

MALDI (m/z (%)): 180 ((M)⁺, 22), 166 ((C₈H₁₀SSi)⁺, 13), 165 ((C₈H₉SSi)⁺, 100), 83 ((C₄H₃S)⁺, 20), 77 (11), 43 (12).

8.2.5 Synthese von 1-Ethynyl-4-methoxybenzen (2a)¹²⁰

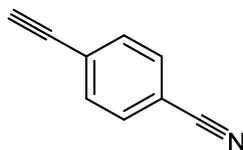
[132.16]

In einem Schlenkrohr wurde 4.82 g (35.0 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und sekuriert. Zu 30 mL einer Chloroform/Methanol-Lösung (1:1) wurden 7.25 g (35.0 mmol) ((4-Methoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilan (**2a-TMS**) gegeben. Diese Lösung wurde anschließend im Stickstoffgegenstrom in das Schlenkrohr gegeben und bei RT 2 h lang unter Ausschluss von Licht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat verdünnt. Die Lösung wurde nacheinander mit einer 10 %-igen Salzsäure-Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde 3.03 g (22.9 mmol, 65 %) Produkt als gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.00 (s, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 6.80-6.88 (m, 2 H), 7.41-7.47 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 55.3 (CH₃), 75.8 (CH), 83.6 (C_{quat}), 113.9 (CH), 114.1 (C_{quat}), 133.6 (CH), 159.9 (C_{quat}).

GC-MS, EI (m/z (%)): 132 ((M)⁺, 100), 117 ((C₈H₅O)⁺, 50), 101 ((C₈H₅)⁺, 8), 89 ((C₇H₅)⁺, 65), 63 ((C₅H₃)⁺, 28).

8.2.6 Synthese von 4-Ethynylbenzonitril (2b)¹²⁰

[127.14]

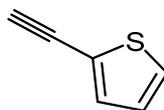
In einem Schlenkrohr wurde 2.70 g (19.6 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und sekuriert. Zu 60 mL einer Chloroform/Methanol-Lösung (1:1) wurden 3.39 g (19.6 mmol) 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzonitril (**2b-TMS**) gegeben. Diese Lösung wurde anschließend im Stickstoffgegenstrom in das Schlenkrohr gegeben und bei RT 2 h lang unter Ausschluss von Licht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat verdünnt. Die Lösung wurde nacheinander mit einer 10 %-igen Salzsäure-Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde 1.99 g (15.7 mmol, 80 %) Produkt als brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 157 °C (Lit. = 156-158 °C).¹²¹

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.27 (s, 1 H), 7.47-7.66 (m, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 81.5 (C_{quat}), 81.8 (CH), 112.3 (C_{quat}), 118.2 (C_{quat}), 126.9 (C_{quat}), 132.0 (CH), 132.6 (CH).

EI (*m/z* (%)): 127 ((M)⁺, 100), 100 ((C₈H₄)⁺, 15).

8.2.7 Synthese von 2-Ethynylthiophen (2c)¹²⁰

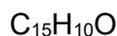
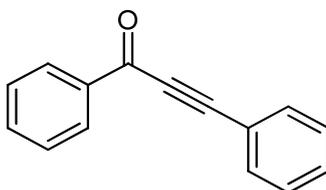
[108.16]

In einem Schlenkrohr wurde 9.70 g (70.0 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und sekuriert. Zu 18 mL Methanol wurde 6.36 g (35.0 mmol) Trimethyl(thiophen-2-ylethynyl)silan (**2c-TMS**) gegeben. Diese Lösung wurde anschließend im Stickstoffgegenstrom in das Schlenkrohr gegeben und bei RT 3 h lang unter Ausschluss von Licht gerührt. Anschließend wurde die Suspension in Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt destilliert (Sdp. 45-55 °C, 25 mbar). Es wurde 3.12 g (28.9 mmol, 83 %) Produkt als braunes Öl erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.33 (s, 1 H), 6.97 (dd, $J = 5.2$ Hz, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.24-7.30 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 76.9 (CH), 81.2 (C_{quat}), 122 (C_{quat}), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 133.0 (CH).

GC-MS, EI (m/z (%)): 108 ((M)⁺, 100), 82 (10), 69 (30), 58 (20), 40 (18).

8.2.8 Synthese des 1,3-Diphenylprop-2-in-1-on (3)¹²²

[206.24]

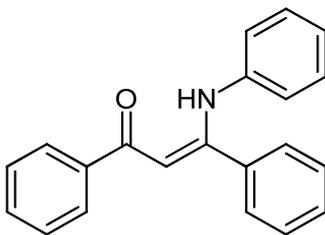
In einem Schlenkrohr wurden 28 mg (0.04 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 14 mg (0.07 mmol) CuI vorgelegt und anschließend das Gefäß sekuriert und gründlich ausgeheizt. Im Stickstoffgegenstrom erfolgte die Zugabe von 30 mL trockenem THF. Nacheinander wurden 4.20 mL (30.0 mmol) Triethylamin, 3.46 mL (30.0 mmol) Benzoylchlorid und 3.63 mL (30.0 mmol) Phenylacetylen hinzugegeben und die so hergestellte Lösung bei RT 3 d lang gerührt, wobei sie sich dunkelbraun färbte und ein heller Niederschlag entstand. Es erfolgte die Zugabe von 125 mL Wasser und 100 mL Ethylacetat. Die organische Phase wurde abgetrennt und noch dreimal mit 125 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand auf Celite[®] aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent *n*-Hexan/EE 50:1). Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde 5.51 g (27 mmol, 89 %) Produkt als oranger Feststoff erhalten.

Smp.: 49 °C (Lit. = 49-50 °C).¹²²

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.37-7.58 (m, 5 H), 7.58-7.75 (m, 3 H), 8.20-8.28 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 86.9 (C_{quat}), 93.1 (C_{quat}), 120.1 (C_{quat}), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.5 (CH), 130.8 (CH), , 133.0 (CH) 134.1 (CH), 136.9 (C_{quat}), 178.0 (C_{quat}).

EI + MS (m/z (%)): 206 ((M)⁺, 55), 178 ((M-CO)⁺, 100), 129 ((C₉H₅O)⁺, 69).

8.2.9 Synthese des (Z)-1,3-Diphenyl-3-(phenylamino)prop-2-en-1-on (4)¹²³C₂₁H₁₇NO

[299.37]

In einem Schlenkrohr wurde 1.04 g (5.00 mmol) Alkinon **3** vorgelegt und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 0.69 mL (7.50 mmol) Anilin und 5 mL Acetonitril zugesetzt und bei 100 °C gerührt. Nach 24 h erfolgte die Zugabe von weiteren 0.69 mL (7.50 mmol) Anilin. Nach 24 h wurde erneut 2.07 mL (22.5 mmol) Anilin hinzugegeben und bei 100 °C für 3 d gerührt. Anschließend wurde die orange Lösung mit 40 mL Wasser versetzt und mehrmals mit insgesamt 200 mL Dichlormethan extrahiert, bis die wässrige Phase farblos wurde. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand auf Celite[®] aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an feinem Kieselgel (Eluent *n*-Hexan/EE 30:1). Es wurde 1.34 g (4.48 mmol, 90 %) Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 103 °C (Lit. 103-104 °C).¹²³

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.05 (s, 1 H), 6.72-6.79 (m, 2 H), 6.91-6.99 (m, 1 H), 7.04-7.12 (m, 2 H), 7.25-7.49 (m, 8 H), 7.90-7.96 (m, 2 H), 12.68 (s, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 97.0 (CH), 123.2 (CH), 124.1 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 131.3 (CH), 135.8 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 139.8 (C_{quat}), 161.5 (C_{quat}), 189.6 (C_{quat}).

EI MS (*m/z* (%)): 299 ((M)⁺, 33), 282 ((M-OH)⁺, 14), 222 ((M-C₆H₅)⁺, 29), 194 ((M-C₇H₅O)⁺, 100), 105 ((C₇H₅O)⁺, 22), 77 ((C₆H₅)⁺, 30).

8.3 Synthesevorschriften und Spektroskopische Daten für die Bordifluorid-Enaminon-Komplexe 5

8.3.AV1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AV1) zur kupferfreien Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5

2 mg (0.01 mmol) PdCl₂ wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und sekuriert. 2 mL Dioxan, 1.00 mmol Säurechlorid, 1.00 mmol terminales Alkin und 0.14 mL (1.00 mmol) Triethylamin wurden im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde bis zur vollständigen Umsetzung bei RT gerührt (Kontrolle mittels DC). Anschließend erfolgte die Zugabe von 0.26 mL (2.00 mmol) BF₃·OEt₂ und 2.00 mmol primäres Amin im Stickstoffgegenstrom. Das Reaktionsgemisch wurde bei 100 °C 3 h lang gerührt. Die Lösung wurde in ca. 150 mL kaltes (NaCl/Eis-Bad) Methanol gegeben und 15 min lang gerührt. Konnte keine Niederschlagsbildung beobachtet werden, wurde die Lösung so lange mit Eiswasser versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Der Feststoff wurde filtriert und im Hochvakuum über Nacht getrocknet.

Tabelle 15. Experimentelle Details zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV1) für die kupferfreie Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5.

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
1	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	Anilin	5 (Ph/Ph/Ph)
	115 μ L (1.00 mmol)	112 μ L (1.00 mmol)	183 μ L (2.00 mmol)	253 mg (0.73 mmol) 73 %
2	<i>p</i> -Toluoylchlorid	Phenylacetylen	Anilin	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/Ph)
	132 μ L (1.00 mmol)	112 μ L (1.00 mmol)	183 μ L (2.00 mmol)	224 mg (0.62 mmol) 62 %
3	<i>o</i> -Fluorbenzoylchlorid	Phenylacetylen	Anilin	5 (<i>o</i> -F-C ₆ H ₄ /Ph/Ph)
	119 μ L (1.00 mmol)	112 μ L (1.00 mmol)	183 μ L (2.00 mmol)	270 mg (0.74 mmol) 74 %

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
4	Thiophen-2-Carbonylchlorid 110 μL (1.00 mmol)	Phenylacetylen 112 μL (1.00 mmol)	Anilin 183 μL (2.00 mmol)	5 (2-Thienyl/Ph/Ph) 261 mg (0.74 mmol) 74 %
5	<i>p</i> -Nitrobenzoylchlorid 186 mg (1.00 mmol)	Phenylacetylen 112 μL (1.00 mmol)	Anilin 183 μL (2.00 mmol)	5 (<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ /Ph/Ph) 204 mg (0.52 mmol) 52 %
6	Benzoylchlorid 115 μL (1.00 mmol)	Phenylacetylen 112 μL (1.00 mmol)	<i>p</i> -Methoxyanilin 246 mg (2.00 mmol)	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -Anisyl) 230 mg (0.61 mmol) 61 %

8.3.AV2 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AV2) zur Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5

14 mg (0.02 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 7 mg (0.04 mmol) CuI wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und sekuriert. 7 mL THF, 10.0 mmol Säurechlorid, 10.0 mmol terminales Alkin und 1.40 mL (10.0 mmol) Triethylamin wurden im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde bei RT 2 d lang gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2.56 mL (20.0 mmol) BF₃·OEt₂ und 20.0 mmol primäres Amin im Stickstoffgegenstrom. Das Reaktionsgemisch wurde bei 65 °C 3 h lang gerührt. Die Lösung wurde in ca. 150 mL kaltes (NaCl/Eis-Bad) Methanol gegeben und 15 min lang gerührt. Konnte keine Niederschlagsbildung beobachtet werden, wurde die Lösung so lange mit Eiswasser versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Der Feststoff wurde filtriert und im Hochvakuum über Nacht getrocknet.

Tabelle 16. Experimentelle Details zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV2) für die Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen **5**.

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
1	<i>p</i> -Methoxybenzoylchlorid 1.35 mL (10.0 mmol)	Phenylacetylen 1.12 mL (10.0 mmol)	Anilin 1.83 mL (20.0 mmol)	5 (<i>p</i> -Anisyl/Ph/Ph) 2.42 g (6.42 mmol) 64 %
2	<i>p</i> -Cyanobenzoylchlorid 1.66 g (10.0 mmol)	Phenylacetylen 1.12 mL (10.0 mmol)	Anilin 1.83 mL (20.0 mmol)	5 (<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph/Ph) 0.98 g (2.63 mmol) 26 %
3	Benzoylchlorid 1.15 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Tolylacetylen 1.27 mL (10.0 mmol)	Anilin 1.83 mL (20.0 mmol)	5 (Ph/ <i>p</i> -Tolyl/Ph) 1.82 g (5.05 mmol) 50 %
4	Benzoylchlorid 1.15 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Methoxyphenylacetylen 1.32 g (10.0 mmol)	Anilin 1.83 mL (20.0 mmol)	5 (Ph/ <i>p</i> -Anisyl/Ph) 1.75 g (4.64 mmol) 46 %
5	Benzoylchlorid 1.15 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Cyanophenylacetylen 1.27 g (10.0 mmol)	Anilin 1.83 mL (20.0 mmol)	5 (Ph/ <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph) 1.80 g (4.80 mmol) 48 %
6	Benzoylchlorid 1.15 mL (10.0 mmol)	2-Ethynylthiophen 0.95 mL (10.0 mmol)	Anilin 1.83 mL (20.0 mmol)	5 (Ph/2-Thienyl/Ph) 1.98 g (5.60 mmol) 56 %

Experimenteller Teil

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
7	Benzoylchlorid	1-Hexin	Anilin	5 (Ph/ <i>n</i> -Butyl/Ph)
1 mmol ansatz	115 μ L (1.00 mmol)	115 μ L (1.00 mmol)	183 μ L (2.00 mmol)	131 mg (0.40 mmol) 40 %
8	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	<i>p</i> -Chloranilin	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄)
	1.15 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	2.55 g (20.0 mmol)	2.71 g (7.11 mmol) 71 %
9	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	<i>p</i> -Iodanilin	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -I-C ₆ H ₄)
	1.15 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	4.38 g (20.0 mmol)	3.47 g (7.33 mmol) 73 %
10	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	<i>m</i> -Nitroanilin	5 (Ph/Ph/ <i>m</i> -NO ₂ - C ₆ H ₄)
	1.15 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	2.76 g (20.0 mmol)	1.07 g (2.73 mmol) 27 %
11	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	Dimethyl- <i>p</i> - phenylendiamin	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -NMe ₂ - C ₆ H ₄)
	1.15 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	2.72 g (20.0 mmol)	195 mg (0.50 mmol) 5%
12	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	2,6-Dimethylanilin	5 (Ph/Ph/2,6- (CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃)
	1.15 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	2.46 mL (20.0 mmol)	1.92 g (5.12 mmol) 51 %
13	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	<i>p</i> -Cyanoanilin	5 (Ph/Ph/ <i>p</i> -NC- C ₆ H ₄)
	1.15 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	2.36 g (20.0 mmol)	1.35 g (3.64 mmol) 36 %

Experimenteller Teil

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
14	Benzoylchlorid 1.15 mL (10.0 mmol)	Phenylacetylen 1.12 mL (10.0 mmol)	1-Naphthylamin 2.86 g (20.0 mmol)	5 (Ph/Ph/1-Naphthyl) 2.88 g (7.25 mmol) 73 %
15 1 mmol Ansatz	Benzoylchlorid 115 μ L (1.00 mmol)	1-Hexin 115 μ L (1.00 mmol)	Anilin 183 μ L (2.00 mmol)	5 (<i>p</i> -Tolyl/ <i>n</i> -Butyl/Ph) 150 mg (0.44 mmol) 44 %
16	<i>p</i> -Methoxybenzoylchlorid 1.35 mL (10.0 mmol)	Phenylacetylen 1.12 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Methoxyanilin 2.46 g (20.0 mmol)	5 (<i>p</i> -Anisyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl) 2.82 g (6.93 mmol) 69 %
17	Benzoylchlorid 1.15 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Methoxyphenylacetylen 1.32 g (10.0 mmol)	<i>p</i> -Methoxyanilin 2.46 g (20.0 mmol)	5 (Ph/ <i>p</i> -Anisyl/ <i>p</i> -Anisyl) 3.41 g (8.37 mmol) 84 %
18	Thiophen-2-Carbonylchlorid 1.10 mL (10.0 mmol)	Phenylacetylen 1.12 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Methoxyanilin 2.46 g (20.0 mmol)	5 (2-Thienyl/Ph/ <i>p</i> -Anisyl) 1.80 g (4.70 mmol) 47 %
19	<i>p</i> -Cyanobenzoylchlorid 1.66 g (10.0 mmol)	Phenylacetylen 1.12 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Methoxyanilin 2.46 g (20.0 mmol)	5 (<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ /Ph/ <i>p</i> -Anisyl) 1.85 g (4.60 mmol) 46 %

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
20	Thiophen-2-Carbonylchlorid 1.10 mL (10.0 mmol)	2-Ethynylthiophen 0.95 mL (10.0 mmol)	<i>p</i> -Methoxyanilin 2.46 g (20.0 mmol)	5 (2-Thienyl/2-Thienyl/ <i>p</i> -Anisyl) 2.39 g (6.58 mmol) 66 %

8.3.AV3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AV3) zur modifizierten Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5

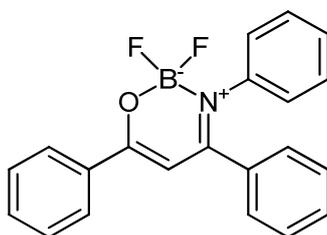
14 mg (0.02 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 7 mg (0.04 mmol) CuI wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und sekuriert. 7 mL THF, 10.0 mmol Säurechlorid, 10.0 mmol terminales Alkin und 1.40 mL (10.0 mmol) Triethylamin wurden im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde bei RT 2 d lang gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 20.0 mmol primäres Amin im Stickstoffgegenstrom. Die Lösung wurde bei 65 °C 3 h lang gerührt, bevor 2.56 mL (20.0 mmol) BF₃·OEt₂ hinzugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde bei 65 °C für weitere 3 h gerührt und anschließend in ca. 150 mL kaltes (NaCl/Eis-Bad) Methanol gegeben und 15 min lang gerührt. Konnte keine Niederschlagsbildung beobachtet werden, wurde die Lösung so lange mit Eiswasser versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Der Feststoff wurde filtriert und im Hochvakuum über Nacht getrocknet.

Tabelle 17. Experimentelle Details zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV3) für die modifizierte Synthese von Bordifluorid-Enaminon-Komplexen 5.

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
1	Benzoylchlorid 1.15 mL (10.0 mmol)	Phenylacetylen 1.12 mL (10.0 mmol)	Benzylamin 2.18 mL (20.0 mmol)	5 (Ph/Ph/Bn) 2.65 g (7.34 mmol) 73 %

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	primäres Amin	Ausbeute 5
2	Benzoylchlorid	Phenylacetylen	<i>i</i> -Propylamin	5 (Ph/Ph/ <i>i</i> -Pr)
	1.15 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	1.64 mL (20.0 mmol)	1.12 g (3.57 mmol) 36 %
3	<i>p</i> -Toluoylchlorid	Phenylacetylen	Benzylamin	5 (<i>p</i> -Tolyl/Ph/Bn)
	1.32 mL (10.0 mmol)	1.12 mL (10.0 mmol)	2.18 mL (20.0 mmol)	2.79 g (7.43 mmol) 74 %

8.3.1 2,2-Difluor-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/Ph))



[347.17]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AV1) entsprechend wurden 253 mg (0.73 mmol, 73 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 195 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.39 (s, 1 H), 7.11-7.22 (m, 5 H), 7.22-7.36 (m, 5 H), 7.43-7.60 (m, 3 H), 8.01-8.06 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 96.8 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7, (CH), 128.7 (CH), 130.4 (CH), 132.8 (CH), 133.1 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 170.6 (C_{quat}), 172.2 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -134.15 (q, *J* = 14.2 Hz, 2F).

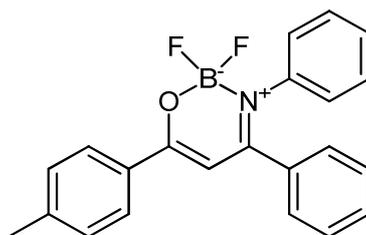
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.46 (t, *J* = 15.1 Hz, 1B).

EI MS (*m/z* (%)): 347 ((M)⁺, 44), 180 ((C₁₃H₁₀N)⁺, 5), 105 ((C₇H₅O)⁺, 21), 77 ((C₆H₅)⁺, 28), 51 ((C₃H₂N)⁺, 8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1595 (w), 1568 (m), 1558 (m), 1476 (s), 1454 (m), 1443 (m), 1402 (m), 1358 (m), 1312 (w), 1287 (w), 1233 (w), 1153 (w), 1109 (s), 1076 (w), 1057 (m), 1022 (s), 997 (s), 976 (m), 930 (w), 912 (w), 868 (w), 839 (w), 806 (w), 779 (s), 762 (s), 727 (w), 691 (s), 658 (w), 631 (m), 619 (w).

Elementaranalyse für C₂₁H₁₆BF₂NO [347.2]: Ber.: C 72.65, H 4.65, N 4.03; Gef.: C 72.68, H 4.76, N 3.90.

8.3.2 2,2-Difluor-3,4-diphenyl-6-(*p*-tolyl)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(*p*-Tolyl/Ph/Ph))



C₂₂H₁₈BF₂NO

[361.19]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AV1) entsprechend wurden 224 mg (0.62 mmol, 62 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 214 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 2.42 (s, 3 H), 6.36 (s, 1 H), 7.12-7.18 (m, 3 H), 7.18-7.21 (m, 2 H), 7.21-7.23 (m, 1 H), 7.24 (m, 2 H), 7.25-7.29 (m, 3 H), 7.30-7.33 (m, 1 H), 7.92-7.95 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 21.8 (CH), 96.6 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (CH), 130.5 (C_{quat}), 135.2 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 143.9 (C_{quat}), 170.6 (C_{quat}), 172.5 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz): δ -134.26 (q, J = 14.7 Hz, 2F).

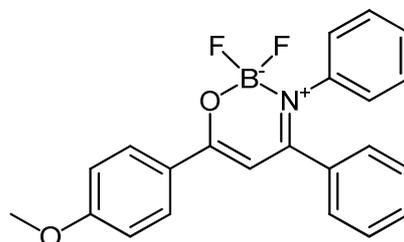
¹¹B-NMR (CDCl₃, 193 MHz): δ 1.46 (t, J = 15.2 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 361 ((M)⁺, 55), 119 ((C₈H₇O)⁺, 10), 91 ((C₇H₇)⁺, 5), 77 ((C₆H₅)⁺, 5), 40 ((C₃H₄)⁺, 5).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1802 (w), 1749 (w), 1684 (w), 1638 (w), 1603 (w), 1589 (w), 1491 (s), 1452 (m), 1425 (m), 1391 (m), 1364 (m), 1315 (w), 1296 (w), 1248 (w), 1231 (w), 1215 (w), 1192 (m), 1152 (w), 1099 (m), 1074 (w), 1057 (m), 1018 (s), 970 (m), 957 (w), 916 (w), 887 (w), 862 (w), 835 (m), 795 (s), 764 (s), 731 (w), 694 (s), 665 (w).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₈BF₂NO [361.2]: Ber.: C 73.16, H 5.02, N 3.88; Gef.: C 72.98, H 5.01, N 3.73.

8.3.3 2,2-Difluor-6-(4-methoxyphenyl)-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(*p*-Anisyl/Ph/Ph))



C₂₂H₁₈BF₂NO₂

[377.19]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 2.42 g (6.42 mmol, 64 %) als gelblicher Feststoff erhalten.

Smp.: 191 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.89 (s, 3 H), 6.31 (s, 1 H), 6.94-7.00 (m, 2 H), 7.11-7.22 (m, 5 H), 7.22-7.37 (m, 5 H), 7.99-8.06 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 55.2 (CH₃), 95.8 (CH), 114.1 (CH), 125.4 (C_{quat}), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 135.2 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 163.6 (C_{quat}), 170.1 (C_{quat}), 172.0 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -134.66 (q, J = 15.2 Hz, 2F).

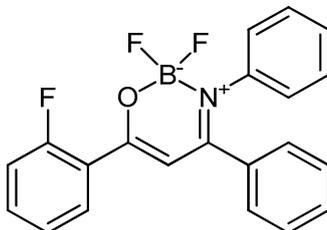
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.43 (t, J = 15.4 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 377 ((M)⁺, 51), 362 ((M-CH₃)⁺, 6), 333 (6), 312 ((M-BF₂O)⁺, 5), 135 ((C₈H₇O₂)⁺, 28), 107 ((C₇H₇O)⁺, 5), 77 ((C₆H₅)⁺, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2995 (w), 2961 (w), 2945 (w), 2914 (w), 2849 (w), 1603 (m), 1393 (s), 1362 (m), 1308 (m), 1265 (s), 1234 (s), 1175 (s), 1152 (m), 1136 (m), 1117 (s), 1101 (s), 1072 (m), 1051 (m), 1018 (s), 997 (s), 974 (m), 947 (m), 928 (m), 912 (w), 858 (s), 841 (m), 822 (m), 798 (s), 764 (s), 723 (m), 721 (m), 692 (s), 675 (m), 637 (m), 617 (m).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₈BF₂NO₂ [377.2]: Ber.: C 70.05, H 4.81, N 3.71; Gef.: C 69.96, H 4.84, N 3.64.

**8.3.4 2,2-Difluor-6-(2-fluorphenyl)-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid
(5(o-F-C₆H₄/Ph/Ph))**



[365.16]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AV1) entsprechend wurden 270 mg (0.74 mmol, 74 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 177 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.64 (s, 1H), 7.11-7.24 (m, 6 H), 7.24-7.28 (m, 4 H), 7.28-7.37 (m, 2 H), 7.51 (m, 1 H), 8.21 (td, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 101.9 (d, ⁴*J*_{C-F} = 17.6 Hz, CH), 116.5 (d, ²*J*_{C-F} = 23.4 Hz, CH), 121.8 (d, ²*J*_{C-F} = 10.3 Hz, C_{quat}), 124.8 (d, ⁴*J*_{C-F} = 3.5 Hz, CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (d, ³*J*_{C-F} = 32.7 Hz, CH), 134.0 (d, ³*J*_{C-F} = 9.4 Hz, CH), 134.7 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 161.7 (d, ¹*J*_{C-F} = 256.2 Hz, C_{quat}), 166.8 (d, ⁵*J*_{C-F} = 3.5 Hz, C_{quat}), 171.1 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz): δ -134.27 (q, *J* = 14.6 Hz, 2F), -108.77 (s, 1F).

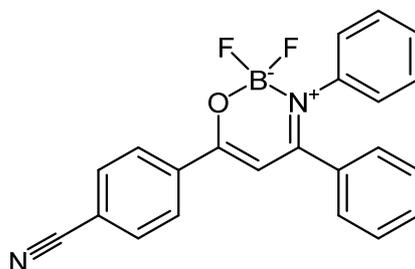
¹¹B-NMR (CDCl₃, 193 MHz): δ 1.33 (t, *J* = 14.7 Hz, 1B).

EI MS (*m/z* (%)): 365 ((M)⁺, 64), 346 ((C₂₁H₁₅BF₂NO)⁺, 100), 297 (15), 269 ((C₆H₄F)⁺, 17), 180 ((C₁₂H₁₀N)⁺, 11), 172 ((C₆H₄BF₃O)⁺, 11), 139 (19), 123 ((C₇H₄FO)⁺, 75), 77 ((C₆H₅)⁺, 32), 51 ((C₃HN)⁺, 19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1572 (m), 1555 (w), 1516 (s), 1506 (s), 1489 (s), 1443 (w), 1435 (w), 1412 (m), 1387 (w), 1352 (m), 1318 (w), 1302 (w), 1267 (w), 1229 (w), 1217 (w), 1163 (w), 1099 (s), 1069 (m), 1045 (m), 1032 (m), 989 (w), 976 (m), 953 (w), 920 (w), 872 (w), 824 (w), 814 (w), 766 (s), 746 (m), 723 (w), 692 (s), 667 (m), 650 (w), 633 (w).

Elementaranalyse für C₂₁H₁₅BF₃NO [365.2]: Ber.: C 69.07, H 4.14, N 3.84; Gef.: C 68.89, H 3.96, N 3.72.

8.3.5 6-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(p-NC-C₆H₄/Ph/Ph))



[372.18]

Es wurde entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) gearbeitet und anschließend aus Methanol umkristallisiert und heiß filtriert. Als Produkt wurde 1.06 g (3.40 mmol, 34 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 244 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.44 (s, 1 H), 7.06-7.44 (m, 10 H), 7.72-7.84 (m, 2 H), 8.07-8.20 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 98.2 (CH), 115.7 (C_{quat}), 118.0 (C_{quat}), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 130.9 (CH), 132.4 (CH), 134.3 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 169.0 (C_{quat}), 171.1 (C_{quat}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz): δ -133.71 (q, J = 13.9 Hz, 2F).

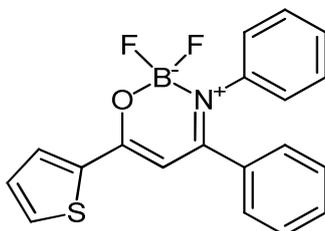
$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz): δ 1.37 (t, J = 14.4 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 372 ((M) $^+$, 50), 130 (($\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}$) $^+$, 22), 77 ((C_6H_5) $^+$, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3127 (w), 3065 (w), 2230 (m), 1601 (m), 1578 (m), 1558 (m), 1487 (s), 1476 (s), 1435 (m), 1393 (m), 1373 (w), 1352 (m), 1323 (m), 1308 (w), 1290 (w), 1236 (m), 1221 (w), 1179 (m), 1140 (m), 1101 (m), 1063 (m), 1026 (s), 1015 (m), 997 (m), 972 (m), 957 (w), 937 (w), 918 (w), 907 (w), 868 (w), 853 (m), 810 (s), 768 (s), 756 (s), 741 (m), 723 (m), 696 (s), 667 (m), 646 (m), 615 (m).

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ [372.2]: Ber.: C 71.00, H 4.06, N 7.53 Gef.: C 71.18, H 4.03, N 7.54.

8.3.6 2,2-Difluor-3,4-diphenyl-6-(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(2-Thienyl/Ph/Ph))



$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BF}_2\text{NOS}$

[353.19]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AV1) entsprechend wurden 261 mg (0.74 mmol, 74 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 268 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.23 (s, 1 H), 7.09-7.13 (m, 1 H), 7.14 (s, 1 H), 7.15-7.18 (m, 1 H), 7.18-7.20 (m, 1 H), 7.20-7.36 (m, 7 H), 7.64 (dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.86 (dd, $J = 3.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 96.2 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 130.4 (CH), 131.4 (CH), 132.8 (CH), 137.9 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 154.6 (C_{quat}), 166.9 (C_{quat}), 170.2 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -134.96 (q, $J = 15.2$ Hz, 2F).

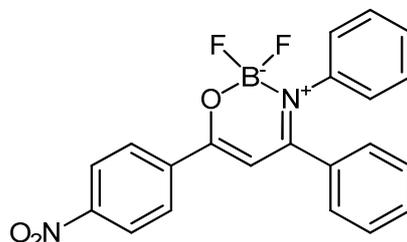
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.23 (t, $J = 15.1$ Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 353 ((M)⁺, 47), 288 ((M-BF₂O)⁺, 100), 180 ((C₁₃H₁₀N)⁺, 6), 111 ((C₅H₃OS)⁺, 46), 97 (12), 83 ((C₄H₃S)⁺, 11), 77 ((C₆H₅)⁺, 23), 71 ((C₃H₃S)⁺, 10), 57 (13), 55 (8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3991 (w), 3960 (w), 3540 (w), 3129 (w), 3109 (w), 3096 (w), 2990 (w), 2963 (w), 2901 (w), 2884 (w), 2830 (w), 2224 (w), 2216 (w), 1985 (w), 1697 (w), 1601 (w), 1543 (w), 1526 (m), 1491 (s), 1477 (m), 1443 (m), 1412 (m), 1377 (m), 1329 (m), 1314 (m), 1285 (m), 1261 (w), 1229 (m), 1153 (m), 1136 (m), 1121 (m), 1074 (s), 1055 (s), 1015 (s), 998 (s), 978 (m), 916 (m), 903 (w), 880 (w), 862 (m), 851 (m), 841 (m), 797 (s), 785 (m), 762 (s), 748 (m), 726 (s), 696 (s), 681 (m), 654 (m), 619 (w).

Elementaranalyse für C₁₉H₁₄BF₂NOS [353.2]: Ber.: C 64.61, H 4.00, N 3.97, S 9.08; Gef.: C 64.32, H 4.08, N 3.86, S 8.92.

**8.3.7 2,2-Difluor-6-(4-nitrophenyl)-3,4-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid
(5(*p*-NO₂-C₆H₄/Ph/Ph))**



[392.16]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AV1) entsprechend wurden 204 mg (0.52 mmol, 52 %) als brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 247 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.47 (s, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.19-7.28 (m, 6 H), 7.28-7.33 (m, 1 H), 7.33-7.40 (m, 1 H), 8.15-8.23 (m, 2 H), 8.29-8.36 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 98.6 (CH), 123.9 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 130.9 (CH), 134.3 (C_{quat}), 138.9 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 150.0 (C_{quat}), 168.6 (C_{quat}), 171.2 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -133.63 (q, *J* = 13.7 Hz, 2F).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.39 (t, *J* = 14.4 Hz, 1B).

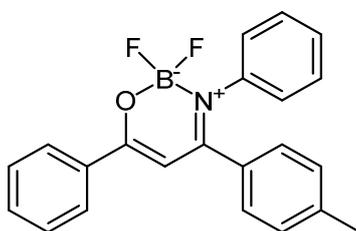
EI MS (*m/z* (%)): 392 ((M)⁺, 68), 375 (8), 346 ((M-NO₂)⁺, 16), 180 ((C₁₃H₁₀N)⁺, 12), 150 ((C₇H₄NO₃)⁺, 21), 104 ((C₇H₄O)⁺, 16), 77 ((C₆H₅)⁺, 29).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3836 (w), 3672 (w), 3615 (w), 3123 (w), 2918 (w), 2857 (w), 2313 (w), 1587 (m), 1574 (m), 1558 (m), 1522 (s), 1501 (s), 1481 (s), 1466 (s), 1456 (m), 1437 (m), 1420 (w), 1391 (w), 1341 (s), 1321 (m), 1298 (w), 1240 (w), 1229 (w), 1144 (m), 1128 (m), 1099

(m), 1076 (w), 1061 (m), 1024 (s), 997 (m), 972 (m), 962 (w), 937 (w), 920 (w), 908 (w), 849 (m), 812 (m), 802 (m), 758 (s), 733 (m), 714 (m), 698 (s), 669 (w), 658 (w), 635 (w).

Elementaranalyse für C₂₁H₁₅BF₂N₂O₃ [392.2]: Ber.: C 64.32, H 3.86, N 7.14; Gef.: C 64.24, H 3.92, N 7.10.

8.3.8 2,2-Difluor-3,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)-2*H*-1,3,2-oxazaborin-3-ium-2-uid (5(Ph/*p*-Tolyl/Ph))



C₂₂H₁₈BF₂NO

[361.19]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.82 g (5.05 mmol, 50 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 212 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.32 (s, 3 H), 6.41 (s, 1 H), 7.01-7.12 (m, 2 H), 7.11-7.33 (m, 7 H), 7.41-7.63 (m, 3 H), 7.96-8.12 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 21.4 (CH₃), 96.9 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 132.0 (C_{quat}), 132.6 (CH), 133.2 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 170.6 (C_{quat}), 171.8 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -134.43 (q, *J* = 15.2 Hz, 2F).

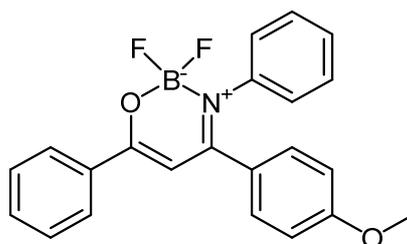
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.46 (t, *J* = 15.2 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 361 ((M)⁺, 50), 360 ((M-H)⁺, 100), 313 (15), 298 (15), 236 (17), 208 ((C₁₀H₉BF₂NO)⁺, 41), 193 ((C₉H₆BF₂NO)⁺, 9), 105 ((C₇H₅O)⁺, 26), 77((C₆H₅)⁺, 26).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1593 (m), 1566 (m), 1485 (s), 1470 (m), 1452 (m), 1404 (m), 1358 (m), 1309 (w), 1138 (m), 1117 (m), 1105 (m), 1053 (m), 1022 (s), 1001 (m), 974 (m), 775 (s), 756 (s), 691 (s).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₈BF₂NO [361.2]: Ber.: C 73.16, H 5.02, N 3.88; Gef.: C 73.27, H 5.19, N 3.93.

8.3.9 2,2-Difluor-4-(4-methoxyphenyl)-3,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/*p*-Anisyl/Ph))



C₂₂H₁₈BF₂NO₂

[377.20]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.75 g (4.64 mmol, 46 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 150 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.77 (s, 3 H), 6.39 (s, 1 H), 6.70-6.83 (m, 2 H), 7.10-7.30 (m, 8 H), 7.42-7.60 (m, 2 H), 7.97-8.10 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 55.3 (CH₃), 96.9 (CH), 113.9 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (C_{quat}), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 130.8 (CH), 132.6 (CH), 133.3 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 161.3 (C_{quat}), 169.9 (C_{quat}), 171.6 (C_{quat}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz): δ -134.73 (q, J = 15.2 Hz, 2F).

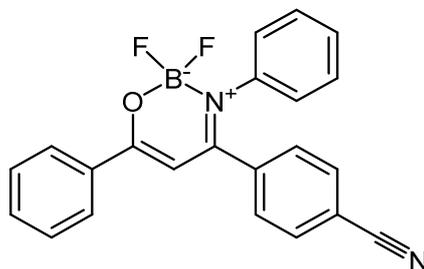
$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz): δ 1.47 (t, J = 15.2 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 378 ((M+H) $^+$, 10), 377 ((M) $^+$, 54), 105 ((C₇H₅O) $^+$, 16), 77 ((C₆H₅) $^+$, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1597 (m), 1558 (m), 1501 (m), 1483 (s), 1460 (m), 1418 (m), 1400 (m), 1391 (m), 1358 (m), 1304 (m), 1261 (m), 1240 (m), 1231 (m), 1177 (m), 1138 (m), 1117 (s), 1101 (m), 1078 (m), 1001 (m), 976 (m), 957 (w), 928 (m), 864 (w), 839 (m), 802 (m), 775 (s), 754 (m), 721 (m), 689 (s), 669 (m), 640 (m).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₈BF₂NO₂ [377.2]: Ber.: C 70.05, H 4.81, N 3.71; Gef.: C 70.07, H 4.89, N 3.60.

8.3.10 4-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-3,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/*p*-NC-C₆H₄/Ph))



[372.18]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.80 g (4.80 mmol, 48 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 242 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 6.35 (s, 1 H), 7.13 (dd, J = 7.7 Hz, J = 2.1 Hz, 2 H), 7.20-7.29 (m, 3 H), 7.35-7.42 (m, 2 H), 7.47-7.55 (m, 2 H), 7.56-7.64 (m, 3 H), 8.00-8.08 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 96.2 (CH), 114.1 (C_{quat}), 117.5 (C_{quat}), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 132.2 (CH), 132.6 (C_{quat}), 133.4 (CH), 139.2 (C_{quat}), 139.8 (C_{quat}), 168.6 (C_{quat}), 173.6 (C_{quat}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz): δ -133.57 (q, $J = 13.7$ Hz, 2F).

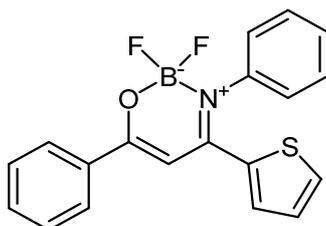
$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz): δ 1.36 (t, $J = 14.4$ Hz, 1B).

MALDI (m/z (%)): 353 ((M-F)⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3132 (w), 3102 (w), 3071 (w), 2228 (m), 1614 (m), 16001 (m), 1574 (m), 1558 (m), 1508 (s), 1487 (m), 1476 (m), 1456 (m), 1404 (m), 1358 (m), 1344 (m), 1314 (m), 1294 (m), 1281 (m), 1252 (m), 1234 (m), 1188 (m), 1157 (m), 1098 (s), 1063 (m), 1026 (s), 997 (m), 978 (m), 961 (m), 924 (m), 908 (w), 835 (m), 822 (m), 808 (m), 768 (s), 721 (m), 706 (m), 691 (s), 673 (m), 635 (m), 621 (m).

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ [372.2]: Ber.: C 71.00, H 4.06, N 7.53; Gef.: C 70.87, H 3.90, N 7.40.

8.3.11 2,2-Difluor-3,6-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/2-Thienyl/Ph))



$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BF}_2\text{NOS}$

[353.19]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.98 g (5.60 mmol, 56 %) als brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 192 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.63 (s, 1 H), 6.97 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 7.20-7.60 (m, 10 H), 8.00-8.08 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 95.3 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 132.6 (CH), 133.4 (CH), 133.4 (C_{quat}), 134.1 (CH), 135.1 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 161.9 (C_{quat}), 171.4 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -135.80 (q, *J* = 14.4 Hz, 2F).

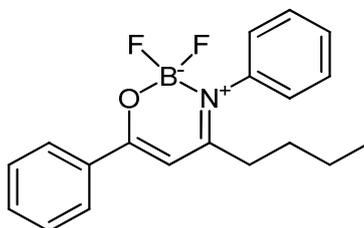
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.33 (t, *J* = 14.6 Hz, 1B).

EI MS (*m/z* (%)): 354 ((M+H)⁺, 14), 353 ((M)⁺, 57), 105 ((C₇H₅)⁺, 19), 77 ((C₆H₅)⁺, 24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3904 (w), 1605 (w), 1593 (w), 1570 (w), 1518 (m), 1489 (m), 1449 (w), 1400 (w), 1373 (w), 1352 (w), 1340 (w), 1309 (w), 1292 (w), 1244 (w), 1204 (w), 1178 (w), 1157 (w), 1096 (m), 1080 (m), 1072 (m), 1059 (m), 1018 (m), 1001 (m), 972 (w), 910 (w), 895 (w), 885 (w), 858 (w), 797 (w), 779 (w), 762 (m), 731 (m), 694 (s), 658 (w), 642 (w).

Elementaranalyse für C₁₉H₁₄BF₂NOS [353.2]: Ber.: C 64.61, H 4.00, N 3.97, S 9.08; Gef.: C 64.39, H 3.99, N 3.83, S 9.08.

8.3.12 4-Butyl-2,2-difluor-3,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/*n*-Butyl/Ph))



C₁₉H₂₀BF₂NO

[327.18]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 131 mg (0.40 mmol, 40 %) als beiger Feststoff erhalten. Die Synthese wurde in einem 1.00 mmol Maßstab durchgeführt.

Smp.: 127 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.19-1.33 (m, 2 H), 1.47-1.62 (m, 2 H), 2.21-2.42 (m, 2 H), 6.23 (s, 1 H), 7.23-7.33 (m, 2 H), 7.36-7.58 (m, 6 H), 7.94-8.06 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 13.5 (CH₃), 22.4 (CH₂), 29.9 (CH₂), 33.7 (CH₂), 94.2 (CH), 126.4 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 132.3 (CH), 133.3 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 170.9 (C_{quat}), 175.4 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -134.91 (q, J = 14.8 Hz, 2F).

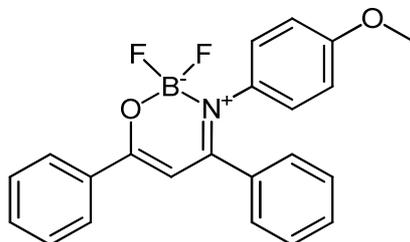
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.08 (t, J = 15.0 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 327 ((M)⁺, 23), 284 ((M-C₃H₇)⁺, 100), 262 (9), 220 (8), 105 ((C₇H₅O)⁺, 57), 77 ((C₆H₅)⁺, 22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963 (w), 2934 (w), 2866 (w), 1607 (w), 1574 (w), 1514 (s), 1487 (s), 1456 (m), 1410 (m), 1350 (w), 1312 (w), 1287 (w), 1260 (w), 1221 (w), 1184 (w), 1121 (m), 1069 (m), 1045 (m), 1026 (m), 999 (m), 978 (m), 966 (w), 932 (w), 907 (w), 897 (w), 876 (w), 860 (w), 851 (w), 833 (w), 808 (w), 773 (m), 764 (m), 708 (m), 696 (s), 667 (w), 640 (w).

Elementaranalyse für C₁₉H₂₀BF₂NO [327.2]: Ber.: C 69.75, H 6.16, N 4.28; Gef.: C 69.79, H 6.24, N 4.27.

8.3.13 2,2-Difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-Anisyl))



[377.19]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AV1) entsprechend wurden 230 mg (0.61 mmol, 61 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 258 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 3.73 (s, 3 H), 6.37 (s, 1 H), 6.68-6.76 (m, 2 H), 7.02-7.11 (m, 2 H), 7.21-7.37 (m, 5 H), 7.40-7.60 (m, 3 H), 7.99-8.08 (m, 2 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ 55.3 (CH_3), 96.8 (CH), 114.0 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 130.3 (CH), 132.7 (CH), 133.2 (C_{quat}), 133.4 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 158.5 (C_{quat}), 170.4 (C_{quat}), 171.8 (C_{quat}).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 282 MHz): δ -134.55 (q, J = 14.8 Hz, 2F).

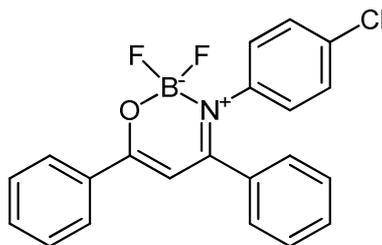
^{11}B -NMR ($CDCl_3$, 96 MHz): δ 1.42 (t, J = 15.0 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 377 ((M) $^+$, 66), 105 (($C_7H_5O^+$), 31), 77 (($C_6H_5^+$), 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3013 (w), 2970 (w), 2936 (w), 2841 (w), 1609 (m), 1574 (m), 1560 (s), 1512 (s), 1506 (s), 1483 (s), 1460 (m), 1447 (m), 1410 (m), 1352 (m), 1314 (m), 1294 (m), 1248 (s), 1229 (m), 1159 (m), 1140 (m), 1107 (s), 1101 (s), 1065 (s), 1026 (s), 1015 (m), 1001 (m), 976 (m), 918 (m), 868 (m), 837 (m), 818 (m), 793 (m), 783 (m), 768 (s), 721 (m), 689 (s), 629 (m), 617 (m).

Elementaranalyse für $C_{22}H_{18}BF_2NO_2$ [377.2]: Ber.: C 70.05, H 4.81, N 3.71; Gef.: C 69.78, H 4.80, N 3.58.

8.3.14 3-(4-Chlorphenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-Cl-C₆H₄))



[381.61]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 2.71 g (7.11 mmol, 71 %) als beiger Feststoff erhalten.

Smp.: 257 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.42 (s, 1 H), 7.06-7.14 (m, 2 H), 7.17-7.42 (m, 7 H), 7.45-7.54 (m, 2 H), 7.54-7.62 (m, 1 H), 8.02-8.10 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 97.0 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.7 (CH), 132.9 (C_{quat}), 133.0 (CH), 133.2 (C_{quat}), 134.6 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 170.8 (C_{quat}), 172.7 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -133.99 (q, J = 14.8 Hz, 2F).

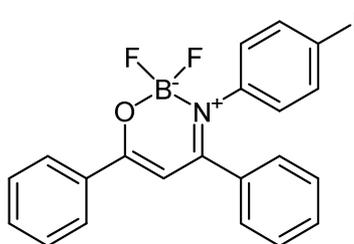
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.39 (t, J = 15.1 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 381 ((M^{{37}Cl})⁺, 58), 379 ((M^{{35}Cl})⁺, 23) 105 ((C₇H₅O)⁺, 27), 77 ((C₆H₅)⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3130 (w), 1608 (m), 1572 (m), 1510 (s), 1489 (s), 1458 (m), 1447 (m), 1416 (w), 1402 (w), 1354 (m), 1314 (w), 1296 (w), 1234 (w), 1186 (w), 1186 (w), 1109 (m), 1090 (m), 1067 (m), 1038 (m), 1018 (m), 1001 (m), 978 (m), 970 (w), 951 (w), 914 (w), 837 (m), 795 (w), 781 (m), 768 (s), 745 (w), 714 (m), 692 (s), 664 (m), 615 (m).

Elementaranalyse für C₂₁H₁₅BClF₂NO [381.6]: Ber.: C 66.09, H 3.96, N 3.67; Gef.: C 65.90, H 4.21, N 3.52.

8.3.15 2,2-Difluor-3-(4-iodphenyl)-4,6-diphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄))



C₂₁H₁₅BF₂INO

[473.07]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 3.47 g (7.33 mmol, 73 %) als grüner Feststoff erhalten.

Smp.: 230 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 6.43 (s, 1 H), 6.87-6.97 (m, 2 H), 7.21-7.45 (m, 5 H), 7.45-7.63 (m, 5 H), 8.01-8.12 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 92.7 (C_{quat}), 97.1 (CH), 97.1 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 130.8 (CH), 132.9 (C_{quat}), 133.0 (CH), 134.6 (C_{quat}), 137.9 (CH), 140.4 (C_{quat}), 170.6 (C_{quat}), 172.8 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz): δ -134.00 (q, *J* = 14.8 Hz, 2F).

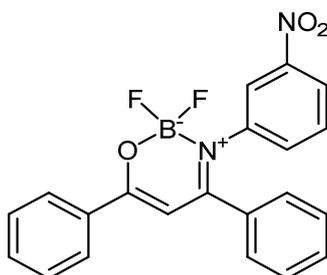
¹¹B-NMR (CDCl₃, 193 MHz): δ 1.36 (t, *J* = 15.0 Hz, 1B).

EI MS (*m/z* (%)): 473 ((M)⁺, 64), 345 ((C₂₁H₁₆BF₂NO)⁺, 17), 105 ((C₇H₅O)⁺, 17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3651 (w), 3130 (w), 3102 (w), 3102 (w), 3067 (w), 2990 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2884 (w), 2488 (w), 2228 (w), 1614 (w), 1601 (w), 1574 (w), 1558 (w), 1508 (m), 1487 (m), 1450 (m), 1406 (m), 1395 (m), 1358 (m), 1342 (w), 1314 (w), 1294 (w), 1280 (w), 1250 (w), 1236 (m), 1188 (w), 1157 (w), 1098 (s), 1067 (s), 1034 (s), 1028 (s), 997 (m), 978 (m), 961 (w), 934 (w), 924 (w), 908 (w), 860 (w), 835 (m), 808 (m), 768 (m), 706 (m), 691 (s), 669 (w), 635 (w), 621 (m).

Elementaranalyse für C₂₁H₁₅BF₂INO [473.1]: Ber.: C 53.32, H 3.20, N 2.96 Gef.: C 53.37, H 3.14, N 2.85.

8.3.16 2,2-Difluor-3-(3-nitrophenyl)-4,6-diphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/*m*-NO₂-C₆H₄))



[392.17]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.07 g (2.73 mmol, 27 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 164 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.48 (s, 1 H), 7.20-7.63 (m, 10 H), 7.98 (t, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.01-8.12 (m, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 97.2 (CH), 122.1 (CH), 122.3 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 131.1 (CH), 132.6 (C_{quat}), 133.1 (CH), 133.4 (CH), 134.0 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}), 148.1 (C_{quat}), 171.4 (C_{quat}), 173.9 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz, 243 K): δ -132.50 (d, J = 579.1 Hz, 2F).

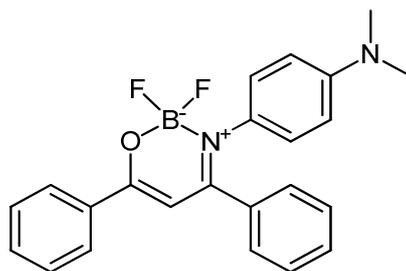
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.40 (t, J = 15.1 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 406 (10), 392 ((M)⁺, 44), 391 ((M+H)⁺, 100), 344 ((C₂₁H₁₆N₂O₃)⁺, 10), 155 (14), 105 ((C₇H₅O)⁺, 27), 77 ((C₆H₅)⁺, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3084 (w), 2988 (w), 2860 (w), 1593 (m), 1570 (m), 1555 (w), 1526 (m), 1503 (s), 1481 (s), 1456 (m), 1443 (m), 1395 (m), 1346 (s), 1314 (m), 1236 (w), 1186 (w), 1101 (m), 1069 (m), 1038 (m), 1026 (m), 997 (m), 970 (w), 918 (w), 903 (w), 885 (w), 843 (w), 814 (w), 799 (w), 785 (m), 770 (s), 752 (m), 733 (m), 721 (m), 687 (s), 671 (m), 654 (w).

Elementaranalyse für C₂₁H₁₅BF₂N₂O₃ [392.2]: Ber.: C 64.32, H 3.86, N 7.14; Gef.: C 64.31, H 3.82, N 7.02.

8.3.17 3-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/*p*-NMe₂-C₆H₄))



[390.23]

Es wurde entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) gearbeitet und anschließend dreimal aus DMF umkristallisiert und heiß filtriert. Als Produkt wurde 195 mg (0.50 mmol, 5 %) als oranger Feststoff erhalten.

Smp.: Zersetzung ab 260 °C.

¹H-NMR ((CD₃)₂SO, 600 MHz, 353 K): δ 2.86 (s, 6 H), 6.52-6.61 (m, 2 H), 6.63 (s, 1 H), 6.89-6.98 (m, 2 H), 7.30-7.43 (m, 5 H), 7.56 (q, *J* = 7.8 Hz, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 7.59-7.66 (m, 1 H), 8.05-8.14 (m, 2 H).

¹³C-NMR ((CD₃)₂SO, 151 MHz, 353 K): δ 96.8 (CH), 111.3 (CH₃), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (C_{quat}), 129.8 (CH), 132.2 (CH), 132.6 (C_{quat}), 134.6 (C_{quat}), 148.8 (C_{quat}), 169.4 (C_{quat}), 169.8 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR ((CD₃)₂SO, 565 MHz): δ -132.27 (q, *J* = 17.7 Hz, 2F).

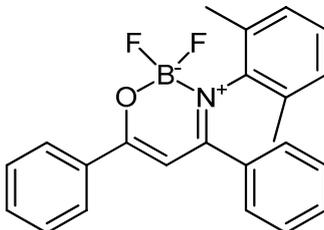
¹¹B-NMR ((CD₃)₂SO, 193 MHz): δ 1.27 (t, *J* = 15.0 Hz, 1B).

EI MS (*m/z* (%)): 390 ((M⁺), 100), 342 (19), 105 ((C₇H₅O)⁺, 35), 77 ((C₆H₅)⁺, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3003 (w), 2889 (w), 2806 (w), 1697 (w), 1608 (m), 1574 (m), 1508 (m), 1479 (m), 1445 (m), 1410 (m), 1398 (m), 1344 (m), 1312 (m), 1288 (m), 1236 (m), 1225 (m), 1192 (m), 1163 (m), 1101 (s), 1074 (m), 1045 (s), 1013 (m), 999 (m), 976 (m), 926 (m), 912 (m), 851 (m), 822 (m), 808 (m), 795 (m), 773 (s), 756 (m), 735 (m), 719 (m), 694 (s), 681 (m), 667 (m), 627 (m).

Elementaranalyse für C₂₃H₂₁BF₂N₂O [390.2]: Ber.: C 70.79, H 5.42, N 7.18; Gef.: C 71.08, H 5.59, N 7.28.

8.3.18 3-(2,6-Dimethylphenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/2,6-(CH₃)₂-C₆H₃))



[375.22]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.92 g (5.12 mmol, 51 %) als beiger Feststoff erhalten.

Smp.: 178 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.24 (s, 6 H), 6.44 (s, 1 H), 6.90-7.06 (m, 3 H), 7.22-7.29 (m, 4 H), 7.29-7.39 (m, 1 H), 7.43-7.59 (m, 3 H), 8.02-8.10 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 18.8 (CH₃), 96.77 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 130.8 (CH), 132.7 (CH), 133.2 (C_{quat}), 134.6 (C_{quat}), 134.7 (C_{quat}), 138.5 (C_{quat}), 171.6 (C_{quat}), 172.1 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -138.73 (q, *J* = 19.3 Hz, 2F).

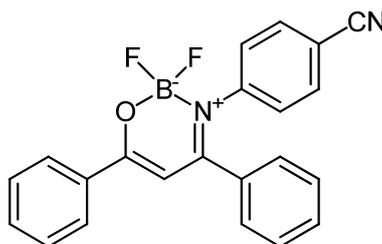
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.29 (t, *J* = 15.1 Hz, 1B).

EI MS (*m/z* (%)): 375 ((M)⁺, 48), 355 (17), 278 (46), 208 ((C₁₅H₁₄N)⁺, 18), 105 ((C₇H₅O)⁺, 34), 77 ((C₆H₅)⁺, 21).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 2963 (w), 2914 (w), 1589 (w), 1570 (m), 1508 (s), 1481 (s), 1452 (m), 1439 (m), 1408 (w), 1377 (w), 1354 (m), 1315 (w), 1288 (w), 1269 (w), 1233 (w), 1215 (w), 1196 (w), 1146 (m), 1125 (w), 1098 (m), 1057 (m), 1022 (s), 999 (m), 970 (m), 926 (w), 901 (w), 862 (w), 841 (w), 816 (w), 770 (s), 727 (m), 692 (s), 667 (w), 627 (w), 617 (w).

Elementaranalyse für $C_{23}H_{20}BF_2NO$ [375.2]: Ber.: C 73.62, H 5.37, N 3.73; Gef.: C 73.41, H 5.39, N 3.58.

8.3.19 3-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/p-NC-C₆H₄))



[372.18]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.12 g (3.57 mmol, 36 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 249 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.46 (s, 1 H), 7.20-7.26 (m, 3 H), 7.27-7.35 (m, 3 H), 7.36-7.44 (m, 1 H), 7.45-7.56 (m, 4 H), 7.56-7.65 (m, 1 H), 8.06 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 97.2 (CH), 111.0 (C_{quat}), 118.0 (C_{quat}), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 131.1 (CH), 132.6 (CH), 132.6 (C_{quat}), 133.4 (CH), 134.2 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}), 170.9 (C_{quat}), 173.9 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -133.51 (q, $J = 19.4$ Hz, 2F).

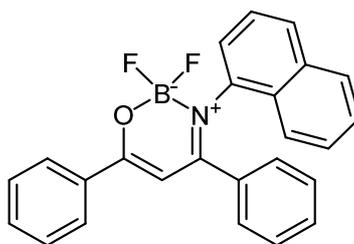
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.37 (t, $J = 15.2$ Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 372 ((M)⁺, 48), 205 ((C₁₄H₉N₂)⁺, 4), 118 (10), 105 ((C₇H₅O)⁺, 16), 77 ((C₆H₅)⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3096 (w), 3078 (w), 3038 (w), 2228 (w), 1591 (m), 1568 (m), 1501 (s), 1479 (s), 1456 (m), 1443 (m), 1396 (m), 1358 (m), 1315 (w), 1302 (w), 1279 (w), 1238 (w), 1182 (w), 1125 (s), 1103 (s), 1063 (m), 1034 (s), 1026 (s), 1001 (m), 976 (m), 962 (w), 930 (w), 914 (w), 868 (w), 851 (m), 841 (w), 814 (w), 800 (w), 779 (m), 764 (s), 721 (m), 689 (s), 667 (w), 652 (w), 631 (m).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₅BF₂N₂O [372.2]: Ber.: C 71.00, H 4.06, N 7.53; Gef.: C 71.04, H 4.24, N 7.32.

**8.3.20 2,2-Difluor-3-(naphthalen-1-yl)-4,6-diphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-ium
(5(Ph/Ph/1-Naphthyl))**



C₂₅H₁₈BF₂NO

[397.23]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 2.88 g (7.25 mmol, 73 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 202 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.41 (s, 1 H), 6.91-7.01 (m, 2 H), 7.00-7.08 (m, 1 H), 7.08-7.19 (m, 2 H), 7.24-7.34 (m, 2 H), 7.35-7.46 (m, 4 H), 7.46-7.54 (m, 1 H), 7.63 (ddt, *J* = 1.2 Hz, 6.5 Hz, 8.2 Hz, 2 H), 7.76-7.83 (m, 1 H), 7.98-8.05 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 96.6 (CH), 123.4 (CH), 123.4 (CH), 124.8 (CH), 125.5 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.8

(CH), 129.6 (C_{quat}), 130.4 (CH), 132.9 (CH), 133.1 (C_{quat}), 133.8 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 136.9 (C_{quat}), 172.6 (C_{quat}), 172.6 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -133.09 (dq, J_{F-F} = 89.3 Hz, J_{B-F} = 16.6 Hz, 1F), -138.42 (dq, J_{F-F} = 91.4 Hz, J_{B-F} = 11.5 Hz, 1F).

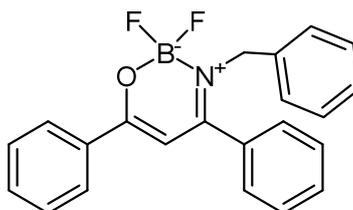
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.56 (dd, J = 14.1 Hz, J = 12.2 Hz, 1B).

MALDI (m/z (%)): 398 ((M+H)⁺), 378 ((M-F)⁺), 350 ((M-BF₂)⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3130 (w), 3065 (w), 3003 (w), 2968 (w), 2874 (w), 1605 (m), 1593 (w), 1572 (m), 1558 (w), 1504 (s), 1489 (s), 1479 (m), 1447 (m), 1410 (w), 1394 (m), 1358 (m), 1342 (w), 1312 (w), 1296 (w), 1265 (w), 1250 (w), 1236 (w), 1223 (w), 1182 (w), 1159 (w), 1109 (m), 1090 (m), 1072 (m), 1057 (m), 1042 (s), 1018 (m), 991 (w), 953 (w), 808 (m), 795 (m), 775 (s), 764 (s), 750 (w), 725 (m), 685 (m), 667 (w), 650 (w).

Elementaranalyse für C₂₅H₁₈BF₂NO [397.2]: Ber.: C 75.59, H 4.57, N 3.53; Gef.: C 75.34, H 4.41, N 3.45.

8.3.21 3-Benzyl-2,2-difluor-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/Bn))



C₂₂H₁₈BF₂NO

[361.23]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3 (AV3) entsprechend wurden 2.65 g (7.34 mmol, 73 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 131 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 4.75-4.86 (m, 2 H), 6.18 (s, 1 H), 7.01-7.08 (m, 2 H), 7.17 (d, J = 1.6 Hz, 1 H), 7.18-7.24 (m, 4 H), 7.36-7.41 (m, 1 H), 7.43 (t, J = 1.0 Hz, 1 H), 7.44-7.52 (m, 3 H), 7.52-7.59 (m, 1 H), 7.98-8.00 (m, 1 H), 8.01 (dd, J = 1.9 Hz, J = 0.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 50.6 (CH₂), 96.8 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 130.2 (CH), 132.0 (CH), 133.1 (C_{quat}), 134.6 (C_{quat}), 137.5 (C_{quat}), 170.6 (C_{quat}), 173.3 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -136.97 (q, J = 17.0 Hz, 2F).

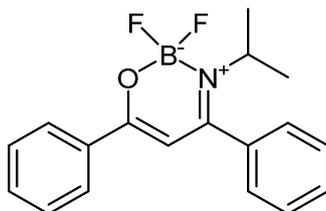
¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.50 (t, J = 16.9 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 361 ((M)⁺, 90), 341 (21), 349 (73), 297 (14), 296 (57), 270 ((C₁₅H₁₁BF₂NO)⁺, 23), 193 ((C₉H₇BF₂NO)⁺, 36), 192 ((C₁₅H₁₂)⁺, 11), 191 ((C₁₅H₁₁)⁺, 8), 165 ((C₈H₈BF₂O)⁺, 11), 105 ((C₇H₅O)⁺, 31), 91 ((C₇H₇)⁺, 100), 77 ((C₆H₅)⁺, 25), 65 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3570 (w), 3067 (w), 2926 (w), 2839 (w), 1813 (w), 1601 (m), 1593 (w), 1574 (m), 1508 (s), 1483 (m), 1460 (m), 1450 (m), 1439 (m), 1408 (m), 1400 (w), 1348 (m), 1333 (w), 1309 (w), 1279 (w), 1236 (w), 1213 (w), 1155 (w), 1126 (m), 1112 (m), 1092 (m), 1058 (m), 1024 (s), 999 (m), 981 (m), 928 (w), 893 (w), 843 (w), 808 (w), 756 (m), 731 (s), 719 (m), 688 (s), 657 (w), 650 (w), 615 (m).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₈BF₂NO [361.2]: Ber.: C 73.16, H 5.02, N 3.88; Gef.: C 72.90, H 5.06, N 3.77

8.3.22 2,2-Difluor-3-isopropyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/*i*-Pr))



C₁₈H₁₈BF₂NO

[313.15]

Es wurde entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3 (AV3) gearbeitet. Anschließend wurde destilliertes Wasser hinzugegeben, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildete. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff über Nacht im Filter getrocknet. Als Produkt wurde 1.12 g (3.57 mmol, 36 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 125 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 1.45 (dt, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 6 H), 4.10 (hd, $J = 6.7$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 1 H), 6.08 (s, 1 H), 7.38 (ddd, $J = 6.2$ Hz, $J = 3.0$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H), 7.46 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.50-7.59 (m, 4 H), 7.95-8.00 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 22.1 (t, $J = 2.8$ Hz, CH₃), 52.9 (CH), 95.8-97.6 (d, $J = 2.8$ Hz, CH), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 132.1 (CH), 133.1 (d, $J = 3.5$ Hz, C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 169.2 (C_{quat}), 171.1 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz): δ -134.90 (q, $J = 19.5$ Hz, 2F).

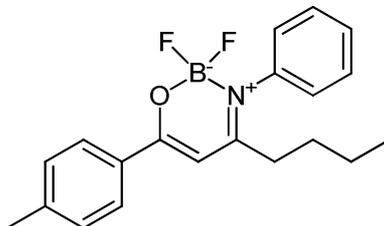
¹¹B-NMR (CDCl₃, 193 MHz): δ 1.21-1.64 (m, 1B).

EI MS (m/z (%)): 313 ([M]⁺, 26), 298 ((C₁₇H₁₅BF₂NO)⁺, 100), 277 ((C₁₈H₂₀BNO)⁺, 14), 105 ((C₇H₅O)⁺, 39), 77 ((C₆H₅)⁺, 20).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3672 (w), 2970 (w), 2943 (w), 2922 (w), 2891 (w), 2864 (w), 2826 (w), 1666 (w), 1599 (w), 1574 (w), 1551 (w), 1510 (m), 1485 (s), 1460 (m), 1445 (w), 1422 (m), 1389 (w), 1368 (w), 1341 (m), 1310 (w), 1300(w), 1281 (w), 1248 (m), 1221 (m), 1182 (w), 1163 (w), 1132 (m), 1109 (w), 1092 (m), 1063 (m), 1045 (s), 997 (s), 927 (w), 912 (w), 883 (w), 858 (w), 849 (w), 799 (w), 762 (s), 743 (m), 679 (m), 660 (w), 642 (w), 625 (m).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₈BF₂NO₂ [377.2]: Ber.: C 70.05, H 4.81, N 3.71; Gef.: C 70.07, H 4.89, N 3.60.

**8.3.23 4-Butyl-2,2-difluor-3-phenyl-6-(*p*-tolyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid
(5(*p*-Tolyl/*n*-Butyl/Ph))**



[341.20]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 150 mg (0.44 mmol, 44 %) als farbloser Feststoff erhalten. Die Synthese wurde in einem 1.00 mmol Maßstab durchgeführt.

Smp.: 135 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.26 (dt, $J = 14.8$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.45-1.68 (m, 2 H), 2.22-2.38 (m, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 6.20 (s, 1 H), 7.20-7.34 (m, 4 H), 7.33-7.56 (m, 3 H), 7.85-7.97 (m, 2 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 13.5 (CH_3), 21.6 (CH_3), 22.4 (CH_2), 30.0 (CH_2), 33.7 (CH_2), 93.7 (CH), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 130.5 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 143.1 (C_{quat}), 171.1 (C_{quat}), 175.1 (C_{quat}).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 282 MHz): δ -135.04 (q, $J = 14.6$ Hz, 2F).

^{11}B -NMR ($CDCl_3$, 96 MHz): δ 1.08 (t, $J = 15.2$ Hz, 1B).

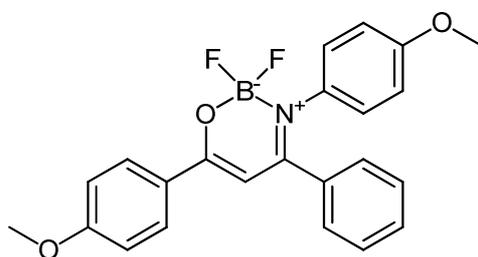
EI MS (m/z (%)): 341 ((M)⁺, 24), 298 ((M-C₃H₇)⁺, 100), 284 ((M-C₄H₉)⁺, 20), 119 ((C₈H₇O)⁺, 68), 91 ((C₆H₅N)⁺, 29), 77 ((C₆H₅)⁺, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (w), 2930 (w), 2874 (w), 2864 (w), 1609 (m), 1570 (w), 1494 (s), 1491 (s), 1466 (m), 1542 (m), 1431 (m), 1395 (m), 1354 (m), 1315 (w), 1283 (w), 1261 (w), 1227 (m),

1200 (m), 1190 (m), 1117 (s), 1070 (s), 1028 (s), 1020 (s), 982 (s), 958 (m), 924 (m), 910 (m), 902 (m), 881 (m), 839 (m), 816 (s), 764 (m), 748 (m), 735 (m), 694 (s), 669 (m).

Elementaranalyse für C₂₀H₂₂BF₂NO [341.2]: Ber.: C 70.40, H 6.50, N 4.11; Gef.: C 70.20, H 6.61, N 4.03.

8.3.24 2,2-Difluor-3,6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(*p*-Anisyl/Ph/*p*-Anisyl))



[407.22]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 2.82 g (6.93 mmol, 69 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 207 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.73 (s, 3 H), 3.88 (s, 3 H), 6.29 (s, 1 H), 6.68-6.77 (m, 2 H), 6.93-7.00 (m, 2 H), 7.02-7.09 (m, 2 H), 7.21-7.38 (m, 5 H), 8.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 55.3 (CH₃), 55.5 (CH₃), 95.7 (CH), 113.9 (CH), 114.1 (CH), 125.5 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 133.5 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 158.3 (C_{quat}), 163.4 (C_{quat}), 169.9 (C_{quat}), 171.6 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -134.95 (q, *J* = 19.7 Hz, 2F).

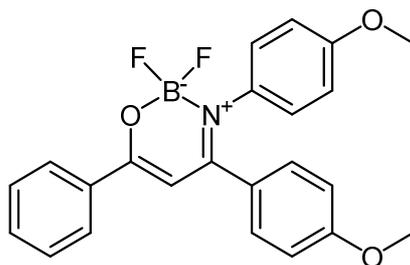
¹¹B-NMR (CDCl₃, 193 MHz): δ 1.42 (t, *J* = 15.3 Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 407 ((M)⁺, 83), 230 (18), 210 ((C₁₄H₁₂NO)⁺, 3), 135 ((C₈H₇O₂)⁺, 48), 77 ((C₆H₅)⁺, 8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3117 (w), 2976 (w), 2934 (w), 2835 (w), 1603 (m), 1591 (m), 1458 (s), 1437 (s), 1420 (m), 1391 (s), 1364 (m), 1339 (w), 1308 (m), 1292 (m), 1269 (m), 1250 (s), 1238 (s), 1229 (m), 1171 (s), 1132 (m), 1117 (m), 1103 (m), 1063 (m), 1013 (s), 997 (m), 972 (m), 957 (m), 930 (m), 912 (w), 891 (w), 868 (w), 845 (m), 824 (m), 808 (m), 795 (m), 768 (m), 753 (m), 731 (m), 719 (m), 702 (m), 669 (m).

Elementaranalyse für C₂₃H₂₀BF₂NO₃ [407.2]: Ber.: C 67.84, H 4.95, N 3.44; Gef.: C 68.10, H 5.06, N 3.34.

8.3.25 2,2-Difluor-3,4-bis(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/*p*-Anisyl/*p*-Anisyl))



[407.22]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) wurden 3.41 g (8.37 mmol, 84 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 213 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 3.87 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 6.48 (s, 1 H), 6.82-6.93 (m, 4 H), 7.16-7.21 (m, 2 H), 7.31-7.35 (m, 2 H), 7.58 (dd, J = 8.4 Hz, 7.0 Hz, 2 H), 7.62-7.68 (m, 1 H), 8.12-8.17 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ 55.3 (CH_3), 55.3 (CH_3), 96.8 (CH), 113.9 (CH), 114.0 (CH), 127.0 (C_{quat}), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 130.8 (CH), 132.5 (CH), 133.4 (C_{quat}), 133.8 (C_{quat}), 158.4 (C_{quat}), 161.2 (C_{quat}), 169.7 (C_{quat}), 171.2 (C_{quat}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 565 MHz): δ -135.00 (q, $J = 15.0$ Hz, 2F).

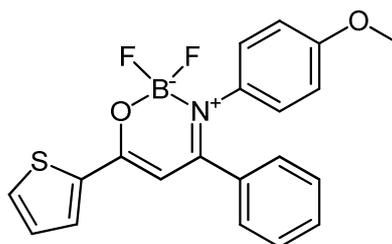
$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 193 MHz): δ 1.42 (t, $J = 15.2$ Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 407 ($(\text{M})^+$, 61), 298 ($(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BF}_2\text{NO}_2)^+$, 14), 105 ($(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})^+$, 40), 77 ($(\text{C}_6\text{H}_5)^+$, 18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3005 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2839 (w), 1605 (m), 1574 (m), 1504 (s), 1487 (m), 1456 (m), 1441 (m), 1408 (m), 1358 (m), 1296 (m), 1248 (m), 1238 (m), 1171 (m), 1159 (m), 1144 (m), 1101 (s), 1065 (m), 1022 (s), 1001 (m), 978 (m), 959 (m), 916 (w), 866 (w), 833 (m), 810 (m), 795 (m), 775 (s), 758 (w), 743 (w), 696 (s), 679 (m), 671 (w), 646 (w).

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}_3$ [407.2]: Ber.: C 67.84, H 4.95, N 3.44 Gef.: C 67.58, H 5.10, N 3.26.

8.3.26 2,2-Difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(2-Thienyl/Ph/p-Anisyl))



[383.22]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.80 g (4.70 mmol, 47 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 235 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 3.71 (s, 3 H), 6.19 (s, 1 H), 6.66-6.74 (m, 2 H), 6.98-7.07 (m, 2 H), 7.14 (dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.20-7.24 (m, 2 H), 7.26 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 2 H), 7.29-7.33 (m, 1 H), 7.60 (dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.82 (dd, $J = 3.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 55.3 (CH₃), 96.2 (CH), 113.9 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 130.3 (CH), 131.2 (CH), 132.6 (CH), 133.4 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 138.0 (C_{quat}), 158.4 (C_{quat}), 166.5 (C_{quat}), 170.0 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz): δ -135.25 (q, $J = 19.7$ Hz, 2F).

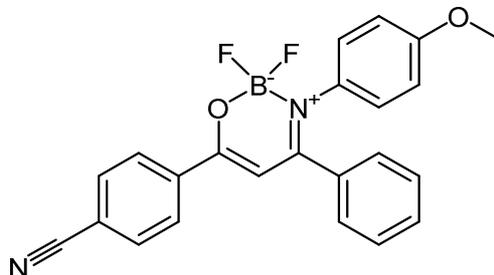
¹¹B-NMR (CDCl₃, 193 MHz): δ 1.20 (t, $J = 15.2$ Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 383 ((M)⁺, 86), 318 ((M-BF₂O)⁺, 100), 210 ((C₁₄H₁₂NO)⁺, 4), 111 ((C₅H₃OS)⁺, 52), 77 ((C₆H₅)⁺, 6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3107 (w), 3065 (w), 3019 (w), 2970 (w), 2934 (w), 2901 (w), 2841 (w), 1605 (m), 1593 (m), 1574 (m), 1497 (s), 1487 (s), 1460 (s), 1445 (s), 1416 (m), 1368 (m), 1327 (m), 1312 (m), 1296 (m), 1246 (s), 1227 (m), 1182 (m), 1171 (m), 1138 (m), 1107 (s), 1072 (s), 1055 (s), 1013 (s), 1001 (s), 976 (m), 935 (w), 920 (w), 912 (w), 864 (w), 847 (w), 831 (m), 806 (m), 795 (w), 766 (s), 746 (s), 727 (s), 689 (s), 664 (w), 650 (w), 608 (w).

Elementaranalyse für C₂₀H₁₆BF₂NO₂S [383.2]: Ber.: C 62.68, H 4.21, N 3.66, S 8.37; Gef.: C 62.86, H 4.32, N 3.62, S 8.28.

8.3.27 6-(4-Cyanophenyl)-2,2-difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(*p*-NC-C₆H₄/Ph/*p*-Anisyl))



[402.21]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 1.85 g (4.60 mmol, 46 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 226 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.73 (s, 3 H), 6.40 (s, 1 H), 6.69-6.77 (m, 2 H), 7.00-7.07 (m, 2 H), 7.20-7.40 (m, 5 H), 7.70-7.79 (m, 2 H), 8.06-8.15 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 55.4 (CH₃), 98.2 (CH), 114.1 (CH), 115.6 (C_{quat}), 118.0 (C_{quat}), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 130.8 (CH), 132.4 (CH), 133.0 (C_{quat}), 134.5 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 158.8 (C_{quat}), 168.6 (C_{quat}), 170.8 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -134.18 (q, *J* = 13.4 Hz, 2F).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 96 MHz): δ 1.34 (t, *J* = 14.5 Hz, 1B).

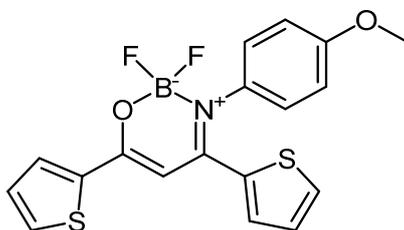
EI MS (*m/z* (%)): 402 ((M)⁺, 60), 338 (10), 130 ((C₈H₄NO)⁺, 44), 102 ((C₇H₄N)⁺, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3107 (w), 3061 (w), 3011 (w), 2961 (w), 2930 (w), 2907 (w), 2891 (w), 2837 (w), 2228 (w), 1603 (m), 1578 (w), 1558 (w), 1508 (s), 1491 (s), 1460 (m), 1439 (m), 1420 (w), 1395 (w), 1348 (m), 1396 (m), 1246 (s), 1231 (m), 1202 (w), 1173 (m), 1101 (m), 1069

(m), 1036 (s), 1015 (m), 1001 (m), 976 (m), 943 (w), 853 (m), 837 (m), 822 (m), 806 (w), 795 (w), 772 (s), 754 (w), 743 (w), 719 (m), 692 (m), 667 (w), 642 (w).

Elementaranalyse für C₂₃H₁₇BF₂N₂O₂ [402.2]: Ber.: C 68.68, H 4.26, N 6.97; Gef.: C 68.71, H 4.23, N 6.82.

8.3.28 2,2-Difluor-3-(4-methoxyphenyl)-4,6-di(thiophen-2-yl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(2-Thienyl/2-Thienyl/*p*-Anisyl))



[389.24]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 2.39 g (6.58 mmol, 66 %) als brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 255 °C.

¹H-NMR ((CD₃)₂SO, 600 MHz) δ 3.80 (s, 3 H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.07 (s, 1 H), 7.15-7.22 (m, 3 H), 7.33 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 8.00 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H), 8.03 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 8.14 (dd, *J* = 4.0 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 8.28 (dd, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H).

¹³C-NMR ((CD₃)₂SO, 151 MHz): δ 55.4 (CH₃), 93.4 (CH), 114.7 (CH), 127.3 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 131.7 (CH), 132.4 (C_{quat}), 133.7 (C_{quat}), 133.7 (CH), 137.0 (CH), 137.2 (CH), 137.8 (C_{quat}), 159.4 (C_{quat}), 161.6 (C_{quat}), 164.2 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR ((CD₃)₂SO, 565 MHz) δ -134.40 (q, *J* = 13.7 Hz, 2F).

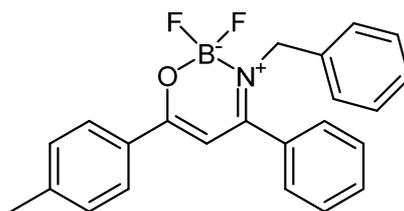
$^{11}\text{B-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 193 MHz) δ 0.86 (t, $J = 14.4$ Hz, 1B).

EI MS (m/z (%)): 389 ($(\text{M})^+$, 56), 324 (100), 110 ($(\text{C}_5\text{H}_3\text{OS})^+$, 51).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3098 (w), 2839 (w), 2635 (w), 1744 (w), 1582 (m), 1506 (s), 1489 (m), 1472 (m), 1456 (w), 1406 (m), 1387 (w), 1373 (w), 1346 (w), 1325 (w), 1298 (w), 1242 (s), 1233 (m), 1184 (w), 1171 (m), 1134 (m), 1096 (m), 1070 (m), 1051 (s), 1028 (m), 1003 (m), 974 (m), 934 (w), 908 (m), 829 (m), 808 (m), 789 (m), 719 (s), 712 (m), 667 (m), 658 (w), 636 (w).

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BF}_2\text{NO}_2\text{S}_2$ [389.2]: Ber.: C 55.54, H 3.63, N 3.60, S 16.47; Gef.: C 55.79, H 3.83, N 3.57, S 16.28.

8.3.29 3-Benzyl-2,2-difluor-4-phenyl-6-(*p*-tolyl)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(*p*-Tolyl/Ph/Bn))



$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}$

[375.23]

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AV2) entsprechend wurden 2.79 g (7.43 mmol, 74 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 153 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2.31 (s, 3 H), 4.66 (s, 2 H), 6.01 (s, 1 H), 6.87-6.95 (m, 2 H), 7.00-7.10 (m, 5 H), 7.10-7.18 (m, 2 H), 7.21-7.38 (m, 3 H), 7.74-7.80 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 21.6 (CH_3), 50.5 (CH_2), 96.3 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 130.1 (CH), 130.3 (C_{quat}), 134.7 (C_{quat}), 137.6 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 170.7 (C_{quat}), 173.1 (C_{quat}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz): δ -137.07 (q, J = 17.2 Hz, 2F).

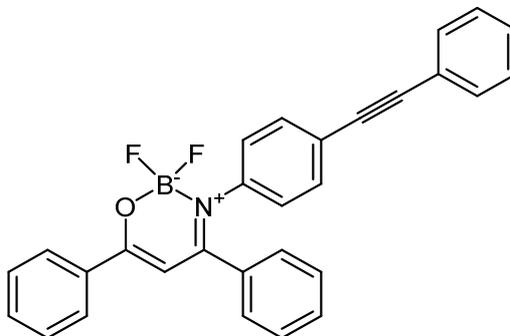
$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz): δ 1.51 (t, J = 17.1 Hz, 1B).

ESI (m/z (%)): 376 ((M+H) $^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1609 (m), 1599 (w), 1574 (w), 1522 (s), 1497 (s), 1456 (m), 1443 (m), 1433 (m), 1396 (w), 1362 (m), 1346 (m), 1335 (w), 1310 (w), 1292 (w), 1242 (w), 1215 (w), 1204 (w), 1190 (w), 1151 (w), 1105 (m), 1018 (m), 1057 (m), 1028 (m), 1016 (m), 1001 (m), 989 (w), 955 (m), 910 (w), 893 (w), 845 (w), 827 (w), 802 (m), 779 (m), 756 (s), 736 (w), 719 (m), 696 (m), 671 (w), 650 (w).

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}$ [375.2]: Ber.: C 73.62, H 5.37, N 3.73; Gef.: C 73.34, H 5.21, N 3.67.

8.3.30 2,2-Difluor-4,6-diphenyl-3-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (5(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph))



$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}$

[447.29]

7 mg (0.01 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4 mg (0.02 mmol) CuI und 4.73 g (10.0 mmol) 2,2-Difluor-3-(4-iodphenyl)-4,6-diphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**5**(Ph/Ph/*p*-I-C₆H₄)) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und sekuriert. 15 mL THF, 3.3 mL (30.0 mmol) Phenylacetylen und 4.20 mL (30.0 mmol) Triethylamin wurden im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde 24 h lang bei RT gerührt. Die Lösung wurde in ca. 150 mL kaltes (NaCl/Eis-Bad) Methanol gegeben und 15 min lang gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der

Feststoff über Nacht im Filter getrocknet. Es wurden 4.11 g (9.20 mmol, 92 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 153 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 6.43 (s, 1 H), 7.11-7.19 (m, 2 H), 7.22-7.44 (m, 10 H), 7.50 (ddd, $J = 7.4$ Hz, $J = 5.7$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 4 H), 7.54-7.62 (m, 1 H), 8.04-8.09 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 88.6 (C_{quat}), 90.4 (C_{quat}), 97.1 (CH), 122.4 (C_{quat}), 122.9 (C_{quat}), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 131.6 (CH), 132.0 (CH), 133.0 (CH), 133.0 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 170.6 (C_{quat}), 172.7 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz): δ -134.2 (q, $J = 14.8$ Hz, 2F).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 193 MHz): δ 1.45 (t, $J = 15.2$ Hz, 1 B).

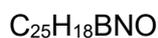
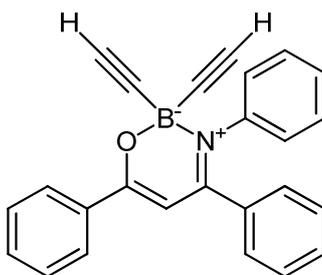
EI (m/z (%)): 447 ((M)⁺, 66), 223 (11), 176 ((C₁₄H₈)⁺, 14), 105 ((C₇H₅O)⁺, 20), 77 ((C₆H₅)⁺, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3117 (w), 3088 (w), 3061 (w), 3042 (w), 3015 (w), 2220 (w), 1908 (w), 1867 (w), 1607 (w), 1593 (w), 1572 (w), 1503 (m), 1483 (m), 1456 (m), 1441 (m), 1396 (m), 1354 (m), 1310 (w), 1292 (w), 1233 (w), 1200 (w), 1184 (w), 1128 (m), 1101 (m), 1063 (w), 1018 (m), 997 (m), 978 (m), 957 (w), 912 (w), 860 (w), 835 (w), 814 (w), 785 (m), 758 (s), 713 (w), 668 (s), 667 (w), 650 (w).

Elementaranalyse für C₂₉H₂₀BF₂NO [447.3]: Ber.: C 77.87, H 4.51, N 3.13; Gef.: C 78.06, H 4.40, N 3.12.

8.4 Synthesevorschriften und Spektroskopische Daten für die Bor-Enaminon-Komplexe 6-9b

8.4.1 2,2-Diethinyl-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (6)



In einem Schlenkrohr wurde 1.74 g (5.00 mmol) 2,2-Difluor-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**5**(Ph/Ph/Ph)) vorgelegt und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 30 mL einer 0.5*M* THF Lösung von Ethynylmagnesiumbromid (15.0 mmol) zugegeben und die Lösung anschließend bei 60 °C 24 h lang gerührt. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt und vorsichtig mit 20 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit weiteren 30 mL einer schwach konzentrierten Salzsäure-Lösung versetzt und dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit 50 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent *n*-Hexan/Aceton 20:1). Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet und es konnten 1.44 g (4.00 mmol, 80 %) als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 195 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.19 (s, 2 H), 6.36 (s, 1 H), 7.11-7.36 (m, 10 H), 7.42-7.59 (m, 3 H), 8.01-8.09 (m, 2 H).

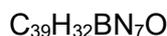
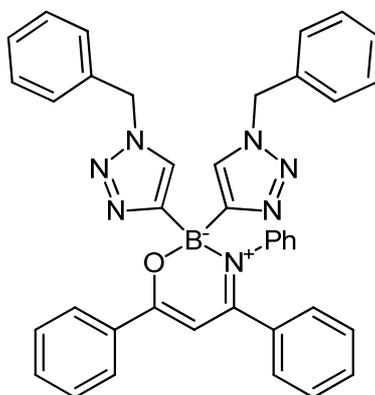
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 83.6 (CH), 98.0 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 130.2 (CH), 132.6 (CH), 133.5 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 142.9 (C_{quat}), 168.8 (C_{quat}), 172.8 (C_{quat}). Ein Signal für (C_{quat}) fehlt.

EI MS (m/z (%)): 359 ($(\text{M})^+$, 95), 334 ($(\text{M}-\text{C}_2\text{H})^+$, 12), 306 (17), 282 ($(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5)^+$, 100), 230 (9), 180 ($(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N})^+$, 14), 127 (13), 105 ($(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})^+$, 29), 77 ($(\text{C}_6\text{H}_5)^+$, 40).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3281 (w), 3265 (w), 3061 (w), 2054 (w), 1601 (m), 1593 (m), 1566 (m), 1501 (s), 1474 (s), 1456 (m), 1443 (m), 1393 (m), 1344 (s), 1312 (w), 1296 (w), 1269 (w), 1231 (w), 1094 (m), 1072 (w), 1053 (w), 1032 (m), 1016 (m), 999 (w), 961 (m), 939 (s), 924 (m), 912 (m), 874 (w), 808 (w), 758 (s), 721 (w), 706 (s), 691 (s), 673 (s), 658 (s), 637 (s).

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{BNO}$ [359.2]: Ber.: C 83.59, H 5.05, N 3.90; Gef.: C 83.34, H 4.91, N 3.88.

8.4.2 2,2-Bis(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7a)



[625.53]

In einem Schlenkrohr wurden 180 mg (0.50 mmol) 2,2-Diethinyl-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**6**), 16 mg (0.03 mmol) $\text{Cu}(\text{PPh})_2\text{NO}_3$ und 5 mg (0.03 mmol) Phenanthrolin vorgelegt und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom erfolgte die Zugabe von 2 mL

DMF und 146 mg (1.10 mmol) Benzylazid. Die Lösung wurde bei 50 °C 21 h lang gerührt und das Rohprodukt anschließend auf Celite® aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent DCM/MeOH 20:1). Das Produkt wurde im Hochvakuum bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet und konnte mit 170 mg (0.27 mmol, 54 %) als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 97 °C.

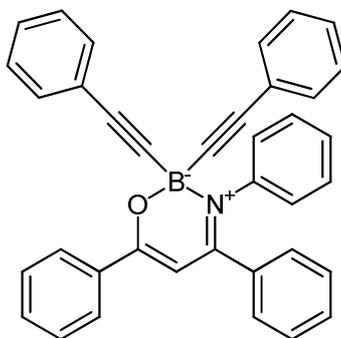
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 5.30-5.42 (m, 4 H), 6.24 (s, 1 H), 6.81-6.85 (m, 3 H), 6.94 (dd, $J = 6.4$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 4 H), 7.04-7.08 (m, 2 H), 7.13 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 7.15-7.22 (m, 7 H), 7.25-7.29 (m, 4 H), 7.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.41 (q, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.84-7.89 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 53.1 (CH₂), 98.6 (CH), 126.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 132.0 (CH), 134.2 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 169.8 (C_{quat}), 172.8 (C_{quat}). Ein Signal für (C_{quat}) fehlt.

MALDI (m/z (%)): 627 ((M+2H)²⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 3030 (w), 1591 (m), 1566 (m), 1501 (s), 1481 (s), 1454 (s), 1443 (m), 1394 (m), 1346 (m), 1312 (m), 1288 (m), 1233 (m), 1200 (m), 1182 (m), 1159 (m), 1115 (m), 1094 (m), 1074 (m), 1049 (m), 1028 (m), 1001 (m), 980 (m), 931 (m), 905 (m), 853 (m), 806 (m), 762 (m), 754 (m), 719 (s), 692 (s).

Elementaranalyse für C₃₉H₃₂BN₇O [625.5]: Ber.: C 74.88, H 5.16, N 15.67; Gef.: C 75.14, H 5.29, N 15.49.

8.4.3 3,4,6-Triphenyl-2,2-bis(phenylethynyl)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7b) $C_{37}H_{26}BNO$

[511.42]

In einem Schlenkrohr wurden 7 mg (0.01 mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 4 mg (0.02 mmol) CuI und 180 mg (0.50 mmol) Diethynyl-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**6**) vorgelegt und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom erfolgte die Zugabe von 2 mL THF, 0.34 mL (3.00 mmol) Iodbenzol und 0.42 mL (3.00 mmol) Triethylamin. Die rote Lösung wurde bei RT 20 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent *n*-Hexan/DCM 1:1). Das Produkt wurde im Hochvakuum bei einer Temperatur von 55 °C über Nacht getrocknet. Es wurden 114 mg (0.22 mmol, 44 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 85 °C.

¹H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 6.33 (s, 1 H), 7.15 (dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 5 H), 7.19-7.23 (m, 2 H), 7.24-7.29 (m, 8 H), 7.30 (q, $J = 1.1$ Hz, 2 H), 7.32-7.37 (m, 2 H), 7.45 (dq, $J = 7.9$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 4 H), 7.98-8.15 (m, 2 H).

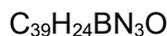
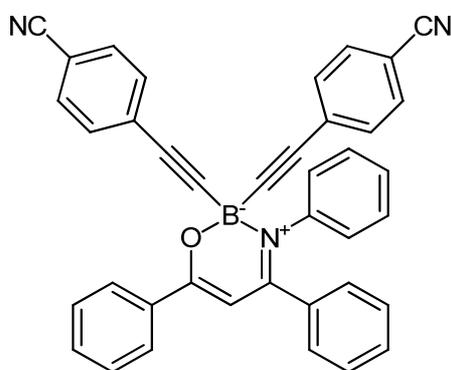
¹³C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 98.1 (CH), 122.1 (C_{quat}), 124.9 (C_{quat}), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 130.1 (CH), 131.7 (CH), 132.1 (CH), 133.9 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 143.4 (C_{quat}), 168.5 (C_{quat}), 172.9 (C_{quat}). Ein Signal für (C_{quat}) fehlt.

EI MS (m/z (%)): 511 ((M)⁺, 46), 434 ((M-C₆H₅)⁺, 40), 77 ((C₆H₅)⁺, 15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 3030 (w), 2949 (w), 2918 (w), 2181 (w), 1593 (m), 1564 (m), 1501 (s), 1481 (s), 1456 (m), 1441 (m), 1393 (m), 1346 (m), 1308 (w), 1292 (w), 1233 (m), 1184 (w), 1092 (m), 1069 (w), 1020 (m), 1001 (w), 968 (m), 939 (m), 908 (m), 878 (w), 843 (w), 754 (s), 689 (s), 640 (w).

Elementaranalyse für C₃₇H₂₆BNO [511.4]: Ber.: C 86.89, H 5.12, N 2.74; Gef.: C 86.90, H 5.27, N 2.64.

8.4.4 2,2-Bis((4-cyanophenyl)ethynyl)-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7c)



[561.44]

In einem Schlenkrohr wurden 7 mg (0.01 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 4 mg (0.02 mmol) CuI und 180 mg (0.50 mmol) Diethynyl-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**6**) vorgelegt und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom erfolgte die Zugabe von 2 mL THF, 0.47 mL (2.00 mmol) *p*-Iodbenzonitril und 0.28 mL (2.00 mmol) Triethylamin. Die rote Lösung wurde bei RT 21 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent *n*-Hexan/Aceton 5:1). Das Produkt wurde im Hochvakuum bei einer Temperatur von 60 °C über Nacht getrocknet. Es wurden 227 mg (0.40 mmol, 81 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 118 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 6.38 (s, 1 H), 7.10-7.37 (m, 14 H), 7.37-7.62 (m, 7 H), 7.98-8.10 (m, 2 H).

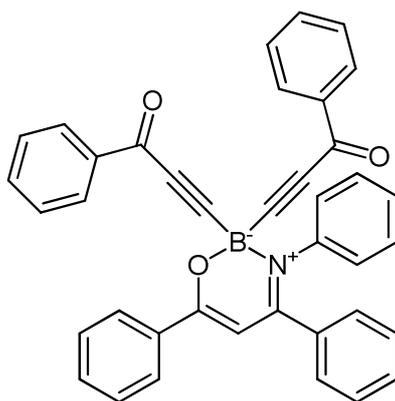
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 95.0 (C_{quat}), 98.3 (CH), 110.5 (C_{quat}), 118.7 (C_{quat}), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (C_{quat}), 130.5 (CH), 131.6 (CH), 132.2 (CH), 132.8 (CH), 133.5 (C_{quat}), 135.5 (C_{quat}), 143.2 (C_{quat}), 169.0 (C_{quat}), 173.0 (C_{quat}). Ein Signal für (C_{quat}) fehlt.

EI MS (m/z (%)): 561 ($(\text{M})^+$, 48), 459 ($(\text{M}-\text{C}_7\text{H}_4\text{N})^+$, 31), 315 (36), 286 (21), 284 (43), 183 (16), 127 ($(\text{C}_9\text{H}_5\text{N})^+$, 11), 91 ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})^+$, 17), 77 ($(\text{C}_6\text{H}_5)^+$, 22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2226 (m), 1600 (m), 1564 (m), 1499 (s), 1481 (s), 1456 (m), 1443 (m), 1391 (m), 1346 (m), 1312 (w), 1244 (m), 1175 (m), 1092 (m), 1032 (m), 1018 (m), 966 (m), 941 (m), 910 (m), 880 (w), 837 (s), 810 (w), 779 (m), 756 (m), 692 (s).

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{BNO}$ [561.4]: Ber.: C 83.43, H 4.31, N 7.48; Gef.: C 83.30, H 4.60, N 7.29.

8.4.5 2,2-Bis(3-oxo-3-phenylprop-1-in-1-yl)-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (7d)



$\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{BNO}_3$

[567.44]

In einem Schlenkrohr wurden 14 mg (0.02 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 7 mg (0.04 mmol) CuI und 718 mg (2.00 mmol) Diethinyl-3,4,6-triphenyl-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**6**) vorgelegt

und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom erfolgte die Zugabe von 7 mL THF, 0.93 mL (8.00 mmol) Benzoylchlorid und 1.12 mL (8.00 mmol) Triethylamin. Die Lösung wurde bei RT 2 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen und die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent *n*-Hexan/Aceton 5:1). Das Produkt wurde im Hochvakuum bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet. Es wurden 1.02 g (1.80 mmol, 90 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 83 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.43 (s, 1 H), 7.20-7.36 (m, 14 H), 7.43-7.53 (m, 4 H), 7.53-7.62 (m, 1 H), 7.83-7.92 (m, 4 H), 8.02-8.11 (m, 2 H).

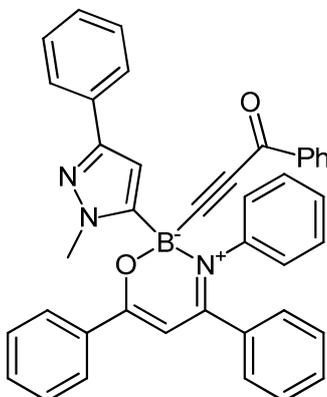
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 94.0 (C_{quat}), 98.6 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (CH), 133.0 (C_{quat}), 133.2 (CH), 133.5 (CH), 135.1 (C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}), 169.9 (C_{quat}), 173.2 (C_{quat}), 178.5 (C_{quat}). Ein Signal für (C_{quat}) fehlt.

MALDI (*m/z* (%)): 568 ((M+H)⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2166 (w), 1636 (m), 1593 (w), 1566 (w), 1558 (w), 1501 (m), 1474 (s), 1443 (m), 1418 (w), 1387 (w), 1346 (m), 1312 (w), 1285 (w), 1238 (s), 1173 (w), 1159 (w), 1130 (w), 1090 (m), 1069 (m), 1047 (m), 1022 (m), 1001 (m), 951 (w), 932 (w), 910 (w), 883 (w), 795 (w), 760 (m), 731 (w), 692 (s), 650 (w), 631 (m).

Elementaranalyse für C₃₉H₂₆BNO₃ [567.4]: Ber.: C 82.55, H 4.62, N 2.47; Gef.: C 82.49, H 4.59, N 2.33.

8.4.6 2-(1-Methyl-3-phenyl-1*H*-pyrazol-5-yl)-2-(3-oxo-3-phenylprop-1-in-1-yl)-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (8a)



[595.50]

In einem Rundkolben wurde 513 mg (0.90 mmol) 2,2-Bis(3-oxo-3-phenylprop-1-in-1-yl)-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**7d**) vorgelegt und in 3 mL Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 92 μl (1.75 mmol) Methylhydrazin wurde die Lösung bei RT 24 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite[®] aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent DCM/EE). Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde 363 mg (0.61 mmol, 68 %) Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 105-110 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 4.06 (s, 3 H), 6.49 (s, 1 H), 6.78 (s, 1 H), 7.15 (brs, 5 H), 7.21-7.26 (m, 1 H), 7.27-7.41 (m, 9 H), 7.46-7.53 (m, 3 H), 7.56-7.61 (m, 1 H), 7.77-7.84 (m, 4 H), 8.03-8.07 (m, 2 H).

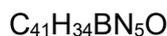
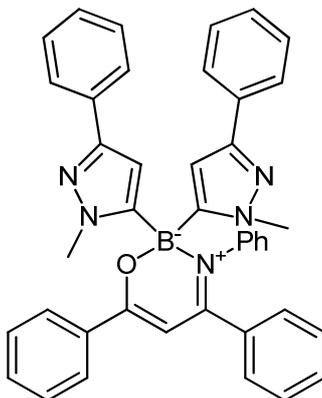
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 39.1 (CH₃), 95.9 (C_{quat}), 99.0 (CH), 99.9 (C_{quat}) 109.9 (CH), 125.6 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 130.8 (CH), 133.0 (C_{quat}), 133.1 (CH), 133.4 (CH), 135.4 (C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 142.7 (C_{quat}), 149.6 (C_{quat}), 170.0 (C_{quat}), 173.0 (C_{quat}), 178.5 (C_{quat}). Zwei Signale für (C_{quat}) fehlen.

ESI MS (m/z (%)): 596 ((M+H)⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3038 (w), 2938 (w), 2166 (w), 1636 (m), 1593 (m), 1558 (m), 1501 (s), 1477 (s), 1456 (s), 1441 (m), 1417 (m), 1387 (m), 1344 (m), 1312 (m), 1288 (w), 1240 (s), 1186 (m), 1173 (m), 1159 (m), 1134 (w), 1092 (m), 1051 (m), 1022 (m), 986 (m), 961 (m), 941 (m), 918 (m), 899 (m), 864 (w), 806 (w), 785 (m), 764 (s), 745 (m), 729 (m), 692 (s), 667 (m), 617 (m).

Elementaranalyse für C₄₀H₃₀BN₃O₂ [595.5]: Ber.: C 80.68, H 5.08, N 7.06; Gef.: C 80.49, H 5.29, N 6.77.

8.4.7 2,2-Bis(1-methyl-3-phenyl-1*H*-pyrazol-5-yl)-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (8b)



[623.55]

In einem Rundkolben wurde 567 mg (1.00 mmol) 2,2-Bis(3-oxo-3-phenylprop-1-in-1-yl)-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**7d**) vorgelegt. Nach Zugabe von 3 mL Acetonitril und 524 μ l (10.0 mmol) Methylhydrazin wurde die Lösung bei RT 24 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 20 mL Wasser versetzt und anschließend mit 50 mL Dichlormethan extrahiert und das Rohprodukt auf Celite[®] aufgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent DCM). Das Produkt wurde anschließend aus EE umkristallisiert. Die Niederschlagsbildung erfolgte erst nach 2 h im Ultraschallbad. Das Produkt wurde filtriert, im Hochvakuum getrocknet und es konnten 289 mg (0.46 mmol, 46 %) als gelber Feststoff erhalten werden. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Diffusion aus *n*-Hexan/EE erhalten. Dabei wurde wenig Produkt in EE gelöst und das

Gefäß in ein größeres mit *n*-Hexan gefülltes geschlossenes Gefäß gestellt. Nach zwei Monaten konnte die Bildung von Kristallen beobachtet werden.

Smp.: 273 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 3.73 (s, 6 H), 6.55 (s, 1 H), 6.67 (s, 2 H), 6.95-7.03 (m, 5 H), 7.22-7.26 (m, 2 H), 7.36 (td, $J = 7.0$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 6 H), 7.38-7.41 (m, 1 H), 7.42-7.46 (m, 2 H), 7.49 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.55-7.59 (m, 1 H), 7.79-7.82 (m, 4 H), 8.01-8.04 (m, 2 H).

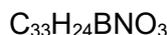
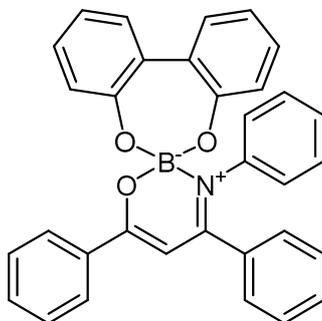
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 38.9 (CH₃), 100.5 (CH), 110.1 (CH), 125.4 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.8 (CH), 132.9 (C_{quat}), 133.0 (CH), 134.0 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 142.2 (C_{quat}), 149.6 (C_{quat}), 169.9 (C_{quat}), 172.7 (C_{quat}). Ein Signal für (C_{quat}) fehlt.

MALDI (m/z (%)): 624 ((M+H)⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 3034 (w), 2972 (w), 2941 (w), 2918 (w), 1597 (w), 1587 (m), 1555 (m), 1495 (m), 1474 (s), 1441 (m), 1412 (m), 1381 (m), 1358 (m), 1341 (m), 1306 (m), 1287 (m), 1275 (m), 1246 (w), 1229 (m), 1186 (m), 1163 (m), 1152 (w), 1119 (m), 1084 (m), 1067 (m), 1028 (m), 978 (m), 959 (m), 941 (m), 910 (m), 883 (w), 866 (m), 851 (m), 839 (m), 814 (w), 791 (s), 762 (s), 727 (m), 689 (s), 664 (m), 619 (w).

Elementaranalyse für C₄₁H₃₄BN₅O [623.6]: Ber.: C 78.97, H 5.50, N 11.23; Gef.: C 78.95, H 5.48, N 11.14.

8.4.8 3',4',6'-Triphenylspiro[dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaborepin-6,2'-[1,3,2]oxazaborinin]-3'-ium-13-uid (9a)



[493.37]

In einem Schlenkrohr wurden 351 mg (1.00 mmol) 2,2-Difluor-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**5**(Ph/Ph/Ph)) und 193 mg (1.00 mmol) Aluminiumtrichlorid vorgelegt und sekuriert. Anschließend wurde 5 mL Dichlormethan im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben und bei RT 1 h lang gerührt. 190 mg (1.00 mmol) 2,2'-Biphenol wurde in 1 mL Acetonitril gelöst und im Stickstoffgegenstrom zur Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT 2 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite[®] aufgezogen und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent *n*-Hexan/DCM 1.5:1). Es wurde 385 mg (0.78 mmol, 78 %) Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: Zersetzung ab 95 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 6.38-6.44 (m, 2 H), 6.47 (s, 1 H), 6.91-7.08 (m, 10 H), 7.27 (dd, *J* = 28.6 Hz, *J* = 7.2 Hz, 4 H), 7.36-7.56 (m, 5 H), 7.85-7.93 (m, 2 H).

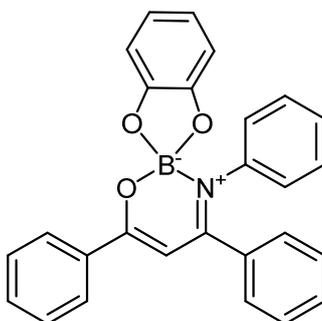
¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 97.2 (CH), 121.5 (CH), 121.6 (CH), 126.8 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (C_{quat}), 132.4 (CH), 133.6 (C_{quat}), 135.4 (C_{quat}), 141.7 (C_{quat}), 154.5 (C_{quat}), 170.0 (C_{quat}), 172.2 (C_{quat}).

ESI MS (*m/z* (%)): 493 ((M)⁺, 93), 324 ((C₂₁H₁₅BNO₂)⁺, 66), 247 ((C₁₅H₂₀BNO₂)⁺, 11), 105 ((C₇H₅O)⁺, 25), 77 ((C₆H₅)⁺, 27).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 3026 (w), 2961 (w), 2860 (w), 1605 (w), 1593 (w), 1558 (w), 1479 (m), 1472 (m), 1456 (w), 1435 (w), 1423 (w), 1404 (w), 1391 (w), 1362 (w), 1339 (w), 1283 (w), 1261 (w), 1246 (w), 1231 (w), 1223 (w), 1182 (w), 1155 (w), 1132 (w), 1099 (w), 1063 (w), 1049 (m), 1030 (m), 1013 (m), 997 (m), 976 (m), 930 (w), 918 (w), 881 (w), 866 (w), 851 (w), 835 (w), 799 (w), 777 (w), 760 (s), 750 (m), 723 (m), 696 (m), 681 (m), 660 (w).

Elementaranalyse für C₃₃H₂₄BNO₃ [493.4]: Ber.: C 80.00, H 4.90, N 2.84 Gef.: C 80.07, H 4.82, N 2.72.

8.4.9 3',4',6'-Triphenylspiro[benzo[d][1,3,2]dioxaborol-2,2'-[1,3,2]oxazaborinin]-3'-ium-9-uid (9b)



C₂₇H₂₀BNO₃

[417.26]

In einem Schlenkrohr wurden 354 mg (1.00 mmol) 2,2-Difluor-3,4,6-triphenyl-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uid (**5**(Ph/Ph/Ph)) und 157 mg (1.00 mmol) Aluminiumtrichlorid vorgelegt und sekuriert. Anschließend wurde 5 mL Dichlormethan im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben und bei RT 1 h lang gerührt. 121 mg (1.00 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol wurde in 1 mL Acetonitril gelöst und im Stickstoffgegenstrom zur Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT 2 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite[®] aufgezogen und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent *n*-Hexan/Aceton 10:1). Anschließend wurde das Produkt über Nacht am Hochvakuum bei 65 °C getrocknet. Es wurde 350 mg (0.84 mmol, 84 %) Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 185 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.46 (s, 1 H), 6.59-6.72 (m, 4 H), 7.03 (s, 5 H), 7.25 (d, $J = 0.7$ Hz, 2 H), 7.26 (s, 3 H), 7.36-7.62 (m, 3 H), 7.93-8.09 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 96.9 (CH), 109.1 (CH), 119.1 (CH), 127.1 (CH), 127.1 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 130.3 (CH), 132.8 (CH), 133.1 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 150.9 (C_{quat}), 170.1 (C_{quat}), 171.4 (C_{quat}).

ESI MS (m/z (%)): 417 ((M)⁺, 16), 127 (11), 85 (11), 77 ((C₆H₅)⁺, 5), 71 (15), 57 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1593 (m), 1566 (m), 1558 (m), 1508 (s), 1483 (s), 1474 (s), 1456 (m), 1441 (m), 1400 (m), 1356 (m), 1339 (w), 1314 (w), 1287 (w), 1263 (w), 1240 (s), 1215 (m), 1188 (w), 1159 (w), 1136 (w), 1099 (m), 1067 (m), 1042 (s), 1024 (m), 999 (m), 982 (m), 941 (s), 912 (m), 899 (w), 870 (w), 810 (w), 779 (w), 758 (s), 735 (s), 723 (m), 687 (s).

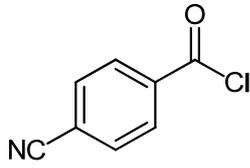
Elementaranalyse für C₂₇H₂₀BNO₃ [417.3]: Ber.: C 77.72, H 4.83, N 3.36 Gef.: C 77.54, H 4.92, N 3.25.

9 Röntgenstrukturdaten der Verbindung 8b

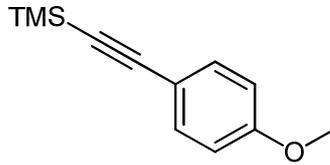
Summenformel	$C_{41}H_{34}BN_5O$
Molmasse	623.54
Temperatur	293 K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo $K\alpha$)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 10.6690(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.5252(7)$ Å $\beta = 100.920(5)^\circ$ $c = 20.5921(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3348.9(3) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.237 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.08 mm ⁻¹
Gemessener Theta-Bereich	3.0-28.5°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 20$, $-25 \leq l \leq 23$
Messung	Xcalibur-EOS-diffractometer
Gemessene Reflexe	24534
Unabhängige Reflexe	7471 [R(int) = 0.035]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
S	1.07
Finale R-Werte [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R1 = 0.051, wR2 = 0.090

max/min Elektronendichte 0.20 e\AA^{-3} und -0.14 e\AA^{-3}

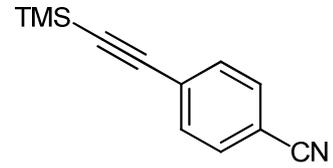
10 Molekülverzeichnis



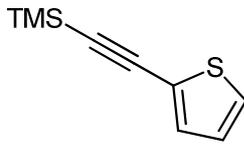
1a



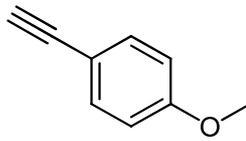
2a-TMS



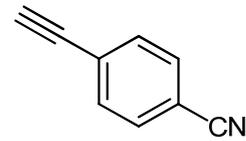
2b-TMS



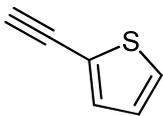
2c-TMS



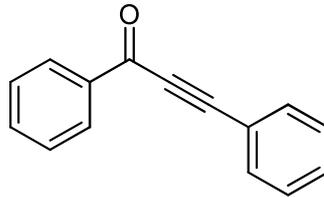
2a



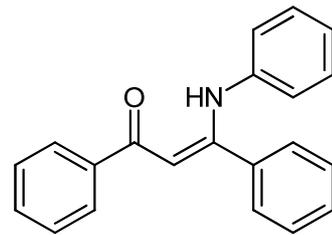
2b



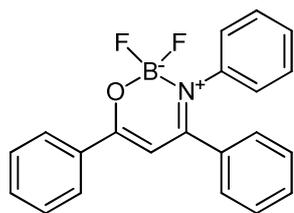
2c



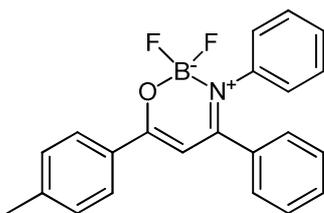
3



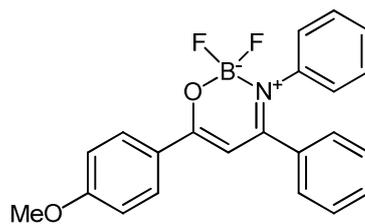
4



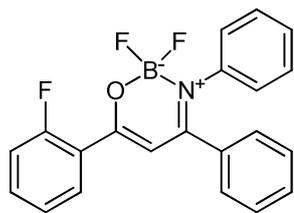
5(Ph/Ph/Ph)



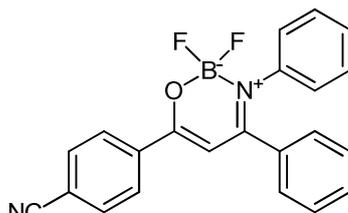
5(p-Tolyl/Ph/Ph)



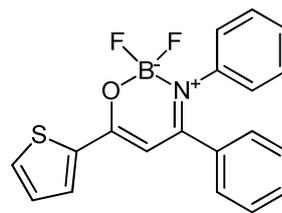
5(p-Anisyl/Ph/Ph)



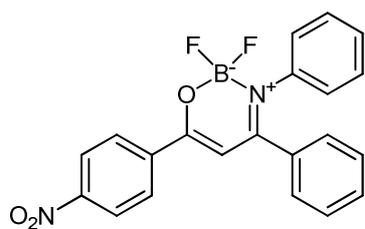
5(o-F-C₆H₄/Ph/Ph)



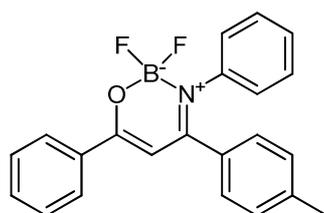
5(p-CN-C₆H₄/Ph/Ph)



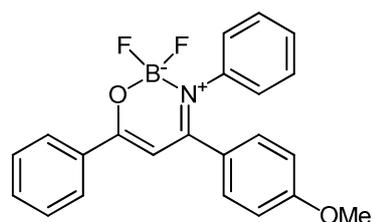
5(2-Thienyl/Ph/Ph)



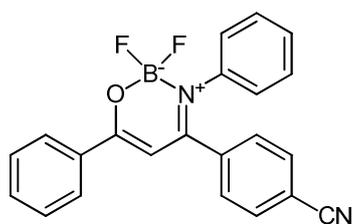
5(p-NO₂-C₆H₄/Ph/Ph)



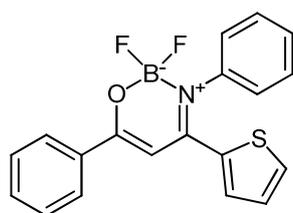
5(Ph/p-Tolyl/Ph)



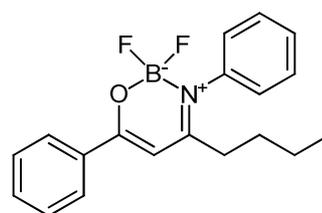
5(Ph/p-Anisyl/Ph)



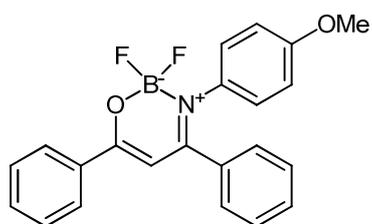
5(Ph/p-CN-C₆H₄/Ph)



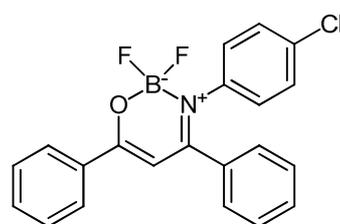
5(Ph/2-Thienyl/Ph)



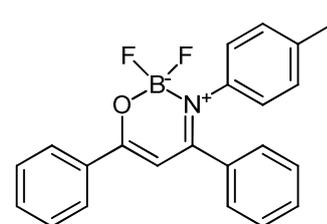
5(Ph/n-Butyl/Ph)



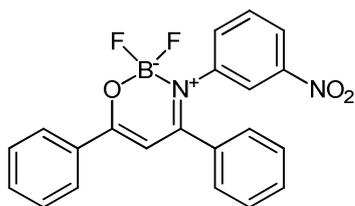
5(Ph/Ph/p-Anisyl)



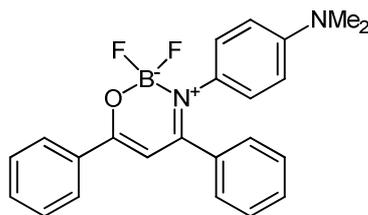
5(Ph/Ph/p-Cl-C₆H₄)



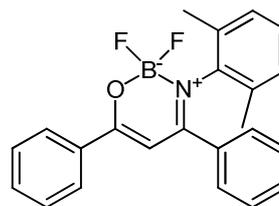
5(Ph/Ph/p-I-C₆H₄)



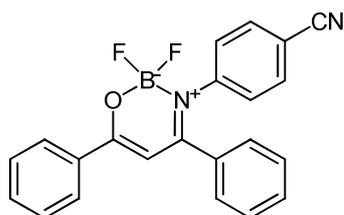
5(Ph/Ph/m-NO₂-C₆H₄)



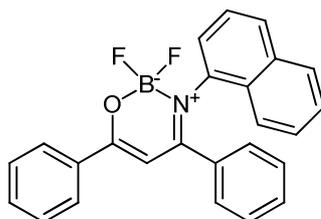
5(Ph/Ph/p-NMe₂-C₆H₄)



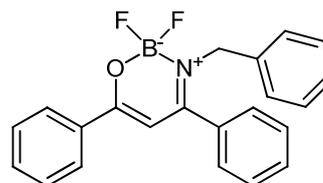
5(Ph/Ph/2,6-(CH₃)₂-C₆H₃)



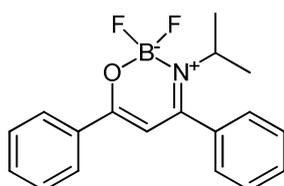
5(Ph/Ph/p-CN-C₆H₄)



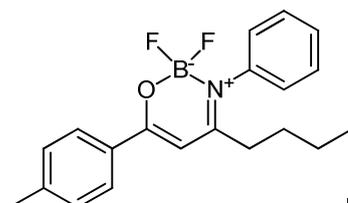
5(Ph/Ph/1-Naphthyl)



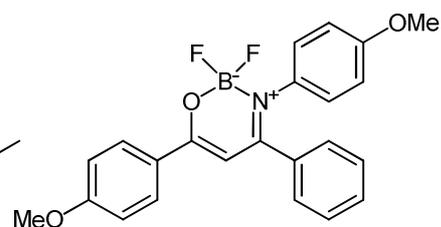
5(Ph/Ph/Bn)



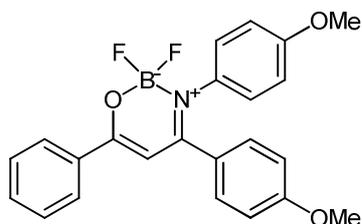
5(Ph/Ph/i-Pr)



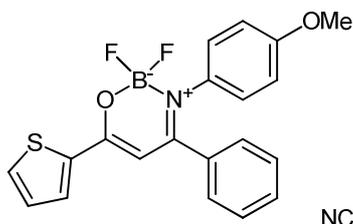
5(p-Tolyl/Ph/n-Butyl)



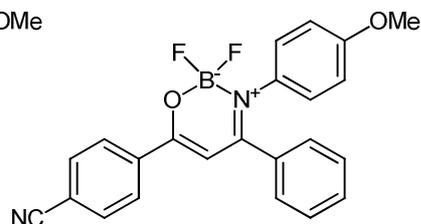
5(p-Anisyl/Ph/p-Anisyl)



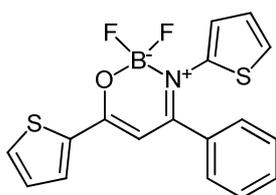
5(Ph/p-Anisyl/p-Anisyl)



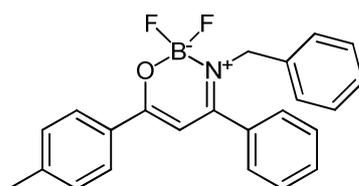
5(2-Thienyl/Ph/p-Anisyl)



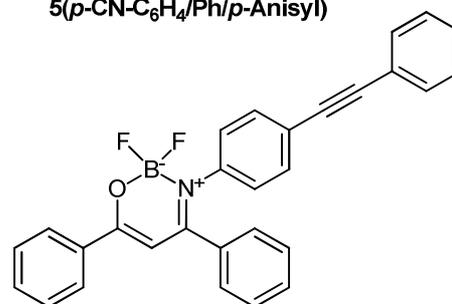
5(p-CN-C₆H₄/Ph/p-Anisyl)



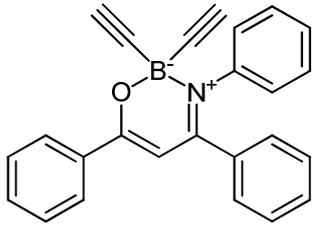
5(2-Thienyl/Ph/2-Thienyl)



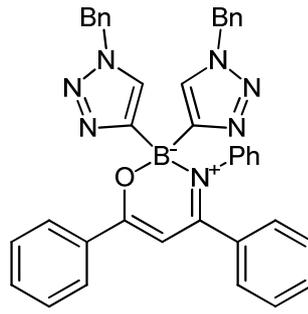
5(p-Tolyl/Ph/Bn)



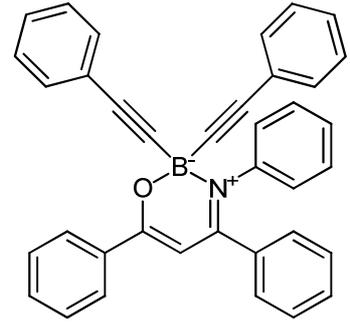
5(Ph/Ph/Ph-C₂-Ph)



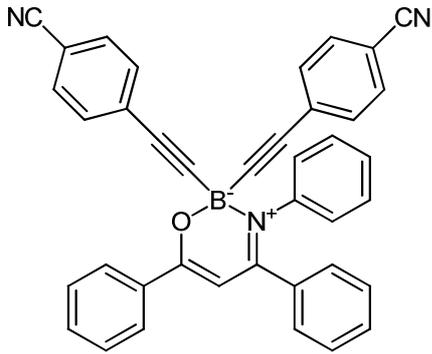
6



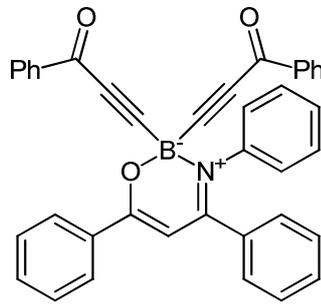
7a



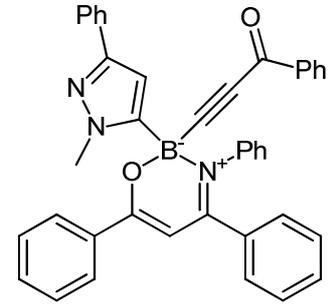
7b



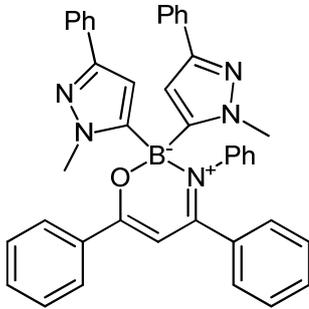
7c



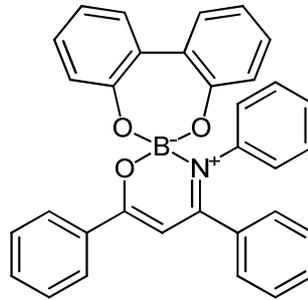
7d



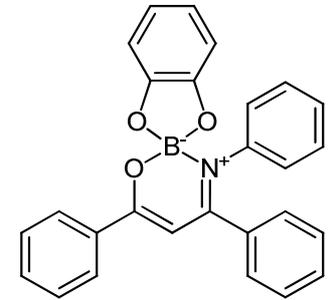
8a



8b



9a



9b

11 Literaturverzeichnis

- ¹ Internetseite: <http://www.jahr-des-lichts.de> (Stand: August **2016**)
- ² C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie, Das Basiswissen der Chemie* **2003**, 8. überarbeitete Auflage, Thieme.
- ³ a) E. Wiedemann, *Ann.Phys.* **1888**, *34*, 446-463; b) B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 731-738.
- ⁴ Internetseite: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2008/press.html
- ⁵ a) O. Shimomura, F. H. Johnson, Y. Saiga, *J. Cell. Physiol.* **1962**, *69*, 223-239; b) O. Shimomura, *J. Microsc.* **2005**, *217*, 1-15.
- ⁶ M. Chalfie, Y. Tu, G. Euskirchen, W. W. Ward, D. C. Prasher, *Science* **1994**, *263*, 802-805.
- ⁷ O. S. Wolfbeis, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2657-2669.
- ⁸ Internetseite: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2014/press.html
- ⁹ a) S. W. Hell, J. Wichmann, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 780-782; b) T. A. Klar, S. W. Hell, *Opt. Lett.* **1999**, *24*, 954-956.
- ¹⁰ a) Internetseite: <http://www.dupont.com/products-and-services/display-lighting-materials/oled-organic-light-emitting-diodes/products/oled-materials.html>; b) Internetseite: http://www.merck-performance-materials.com/de/display/oled_materials/oled_materials.html.
- ¹¹ a) Internetseite: <http://www.oled-info.com/flexible-oled>; b) Internetseite: http://www.merck-performance-materials.com/de/display/function_of_lcd_technologies/oled/oled.html.
- ¹² a) N. Lin, J. Qiao, L. Duan, L. Wang, Y. Qiu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7569-7578; b) Internetseite: <http://optics.org/news/1/4/29>; c) Internetseite: <http://www.marketwired.com/press-release/nkks-extended-life-oled-smartswitch-honored-as-finalist-for-design-news-golden-mousetrap-1500907.htm>.
- ¹³ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388.
- ¹⁴ T. J. J. Müller, *Relative Reactivities of Functional Groups as the Key to Multicomponent Reactions in Multicomponent Reactions 1*, T. J. J. Müller (Herausgeber), Science of Synthesis, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, 5-27.
- ¹⁵ L. Levi, T. J. J. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2825-2846.
- ¹⁶ J. Chen, A. Burghart, C.-W. Wan, L. Thaim, C. Ortiz, J. Reibenspies, K. Burgess, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2303-2307.
- ¹⁷ T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1750-1752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1726-1728.
- ¹⁸ J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784-5800.

- ¹⁹ a) T. Gaich, P. S. Baran, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657-4673; b) T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3010-3021.
- ²⁰ T. J. J. Müller, *Top. Heterocycl. Chem.* **2010**, *25*, 25-94.
- ²¹ J. Zhu, H. Bienaymé, Eds. *Multicomponent Reactions*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2005**.
- ²² a) G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 831-844; b) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137-170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131-163. c) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136.
- ²³ A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem* **1850**, *75*, 27-45.
- ²⁴ a) J. D. Sunderhaus, S. F. Martin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1300-1308; b) H. G. O. Alvim, E. N. da Silva Júnior, B. A. D. Neto, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54282-54299.
- ²⁵ a) C. Mannich, W. Kröschke, *Arch. Pharm.* **1912**, *250*, 647-667; b) F. F. Blicke, *Org. React.* **1942**, *1*, 303-341; c) L. Bernardi, A. Ricci, *A Carbonyl Compound as Elektrophilic Compound – With an Amine or Analogue as One Nucleophile Component – Third Component Enolizable Carbonyl Compound (Mannich Reaction)*, T. J. J. Müller (Hrsg.), *Science of Synthesis.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, *1*, 123-164.
- ²⁶ A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1637-1638; b) J. J. Vanden Eynde, A. Mayence, *A Carbonyl Compound as Elektrophilic Compound – With an Amine or Analogue as One Nucleophile Component – Third Component 1,3-Dicarbonyl Compound (with Ammonia or Amines: Hantsch Pyridine Synthesis)* in *Multicomponent Reactions 1*, T. J. J. Müller (Herausgeber), *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, 67-98.
- ²⁷ a) D. Spitzner, *Science of Synthesis* **2005**, *15*, 11-284; b) G. D. Henry, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6043-6061; c) R. Lavilla, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1141-1156.
- ²⁸ a) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 126-129. b) R. Riva, L. Banfi, A. Basso, *A Carbonyl Compound as Elektrophilic Compound – With an Isocyanide as One Component – Third Component Carboxylic Acid (Passerini Reaction)* in *Multicomponent Reactions 1*, T. J. J. Müller (Herausgeber), *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, 327-413.
- ²⁹ a) I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267-268; b) I. Ugi, *J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* **1997**, *339*, 499-516; c) A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, 3300-3344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168-3220; d) L. A. Wessjohann, G. N. Kaluđerović, R. A. W. Neves Filho, M. C. Morejon, G. Lemanski, T. Ziegler, *A Carbonyl Compound as Elektrophilic Compound – With an Isocyanide as One Component – Further Compounds*

Carboxylic Acid and Amine (Ugi Reaction) in Multicomponent Reactions 1, T. J. J. Müller (Herausgeber), Science of Synthesis, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, 415-502.

³⁰ J. J. Li, *Name Reactions, A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin **2003**, 416.

³¹ a) B. A. Arndtsen, J. Tjutrins, *Metal-Mediated Multicomponent Reactions – Catalytic Metal Participation in Multicomponent Reactions 2*, T. J. J. Müller (Herausgeber), Science of Synthesis, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, 475-533; b) T. Lessing, T. J. J. Müller, *Appl. Sci.* **2015**, *5*, 1803-1836.

³² Internetseite: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/

³³ C. E. Castro, R.D. Stephens, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315.

³⁴ K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376.

³⁵ R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.

³⁶ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.

³⁷ A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *Chem. Comm.* **1977**, 683-684.

³⁸ D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.

³⁹ N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, *19*, 866-867.

⁴⁰ Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1977**, 777-778.

⁴¹ A. Karpov, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2003**, *18*, 2815-2826.

⁴² A. Karpov, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3451-3454.

⁴³ R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.

⁴⁴ a) L. Chen, J. J. Li, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3151-3153; b) B. Liang, M. Dai, J. Chen, Z. Yang, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 391-393; c) M. Bakherad, *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 125-140.

⁴⁵ R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.

⁴⁶ a) G. P. McGlacken, I. J. S. Fairlamb, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4011-4029; b) C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605-5614.

⁴⁷ H. Li, G. A. Grasa, T. J. Colacot, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3332-3335.

⁴⁸ C. Glaser, *Berichte der Deutsche Chemischen Gesellschaft* **1869**, *2*, 422-424.

⁴⁹ a) A. Tougeriti, S. Negri, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 666-676; b) T. Ljungdahl, T. Bennur, A. Dallas, H. Emtenas, J. Martensson, *Organometallics* **2008**, *27*, 2490-2498.

⁵⁰ a) F. Barrios-Landeros, B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8141-8154; b) P. Surawatanawong, M. B. Hall, *Organometallics* **2008**, *27*, 6222-6232; c) Z. Li, Y. Fu, Q.-X. Guo, L. Liu, *Organometallics* **2008**, *27*, 4043-4049; d) M. Ahlquist, P. O. Norrby, *Organometallics* **2007**, *26*, 550-553.

⁵¹ a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211; b) T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.*

2000, 2, 1729-1731.

⁵² a) E. Christiansen, M. E. Due-Hansen, T. Ulven, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1301-1304; b) C. Torborg, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Sus. Chem.* **2008**, 1, 91-96; c) A. Köllhofer, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1295-1300; d) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4350-4386; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4315-4317.

⁵³ a) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 694-716; b) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Green Chem.* **2008**, 10, 563-570; c) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Organometallics* **2008**, 27, 3924-3932; d) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2701-2716.

⁵⁴ a) K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6329-6333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6173-6177 b) D. Gelman, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6175-6178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5993-5996.

⁵⁵ J. Nordmann, N. Breuer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4303-4310.

⁵⁶ J. Nordmann, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 6556-6561.

⁵⁷ a) M.-p. Guo, S.-w. Liu, S.-b. Chen, Y.-j. Wen, H. Liang, M.-y. Lv, *Synth. Commun.* **2005**, 45, 767-777; b) B. Liang, M. Dai, J. Chen, Z. Yang, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 391-393; c) C. Nájera, J. Gil-Moltó, S. Karlström, L. R. Falvello, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1451-1454.

⁵⁸ a) M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valente, *Synthesis* **2008**, 2776-2797; b) C. Dash, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1608-1618; c) M. J. Samantaray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3477-3486.

⁵⁹ M. Lemay, V. Pandarus, M. Simard, O. Marion, L. Tremblay, F. Beland, *Top. Catal.* **2010**, 53, 1059-1062; b) J. Blümel, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2410-2423; c) S. Schweizer, J.-M. Becht, C. Le Drian, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1150-1158; d) Y. Wang, B. Huang, S. Sheng, M. Cai, *J. Chem. Res.* **2007**, 728-732; e) M. Cai, J. Sha, Q. Xu, *Tetrahedron* **2007**, 63, 4642-4647.

⁶⁰ S.-G. Ryu, S.-W. Kim, S.-D. Oh, S.-H. Choi, H. G. Park, Y. P. Zhang, *Colloids Surf. A* **2008**, 313-314, 224-229.

⁶¹ a) S. Sawoo, D. Srimani, P. Dutta, R. Lahiri, A. Sarkar, *Tetrahedron* **2009**, 65, 4367-4374.

b) S. S. Palimkar, V. S. Moore, K. V. Srinivasan, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, 15, 853-862.

⁶² a) J. T. Guan, G. A. Yu, L. Chen, T. Q. Weng, J. J. Yuan, S. H. Liu, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, 23, 75-77; b) G. Chen, X. Zhu, J. Cai, Y. Wan, *Synth. Commun.* **2007**, 37, 1355-1361.

⁶³ M. Carril, A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4940-4943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4862-4865; b) C. M. Rao Volla, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5961-5964.

- ⁶⁴ H. Plenio, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7060-7063; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6954-6956.
- ⁶⁵ B. Panda, T. K. Sarkar, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3131-3133.
- ⁶⁶ a) K. Mitsudo, T. Shigara, J. Mizukawa, S. Suga, H. Tanaka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9256-9258; b) H. Kim, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2827-2832; c) M. Zhu, Z. Zhou, R. Chen, *Synthesis* **2008**, 2680-2682.
- ⁶⁷ A. D. Finke, E. C. Elleby, M. J. Boyd, H. Weissman, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8897-8900.
- ⁶⁸ B. Willy, T. J. J. Müller, *Consecutive multi-component syntheses of heterocycles via palladium-copper catalyzed generation of alkynones*, *ARKIVOC* **2008**, 195-212.
- ⁶⁹ K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 45-52.
- ⁷⁰ a) K. Bowden, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1946**, 52-54; b) E. A. Braude, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. B. Toogood, *J. Chem. Soc.* **1949**, 607-614; c) H. Liu, W. M. Feng, J. B. Kim, E. N. C. Browne, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 2163-2175; d) S. Yamada, S. Nagashima, Y. Takaoka, S. Torihara, M. Tanaka, H. Suemune, M. Aso, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 1269-1274.
- ⁷¹ a) C. Moureu, R. Delange, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1901**, *25*, 302-313; b) E. K. Dora, B. Dash, C. S. Panda, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 693-696; c) M. S. Sinsky, R. G. Bass, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 759-767.
- ⁷² a) B. Willy, *Dissertation* **2009**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf; b) T. Hamura, S. Iwata, K. Suzuki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6891-6893.
- ⁷³ a) B. Willy, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2082-2085 (Pyrazole); b) A. Karpov, E. Merkul, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7112-7117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6951-6956 (Pyrimidine); c) A. V. Retaru, I. D. Druta, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1798-1812 (Idolizine); d) A. S. Karpov, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2004**, 1502-1503 (Tetrahydro-beta-carboline); e) A. S. Karpov, E. Merkul, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2991-3000 (3-Halofurane); f) M. Teiber, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2012**, 2080-2082 (Thiophene); g) C. Görgen née Boersch, K. Lutsenko, E. Merkul, W. Frank, T. J. J. Müller, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 887-896 (Oxazol-2-one); h) C. Görgen née Boersch, *Dissertation* **2014**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Isoxazole); i) A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2003**, 2815-2826 (Enaminone).
- ⁷⁴ a) D. Obrecht, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 447-456; b) S. J. Pastine, D. Sames, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4053-4055; c) A. L. K. S. Shun, E. T. Chernick, S. Eisler, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1339-1347.

- ⁷⁵ a) H. C. Brown, U. S. Racherla, S. M. Singh, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2411-2414; b) J. W. Kroeger, J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1861-1863; c) J. F. Normant, *Synthesis* **1972**, 63-80.
- ⁷⁶ a) S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3815-3818; b) S. M. Bromidge, D. A. Entwistle, J. Goldstein, B. S. Orlek, *Synth. Commun.* **1993**, 23, 487-494; c) T. L. Cupps, R. H. Boutin, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3972-3982; d) M. M. Jackson, C. Leverett, J. F. Toczko, J. C. Roberts, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5032-5035.
- ⁷⁷ J. Doubský, L. Streinz, L. Lešetický, B. Koutek, *Synlett* **2003**, 7, 937-942.
- ⁷⁸ a) M. W. Logue, K. Teng, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2549-2553; b) N. Kakusawa, K. Yamaguchi, J. Kurita, T. Tsuchiya, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4143-4146.
- ⁷⁹ a) L. Birkofer, A. Ritter, H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3280-3288; b) D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 37, 45-56; c) H. Newman, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2254-2255; d) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, M. S. Reddy, G. Parimala, *Synthesis* **2003**, 2390-2394.
- ⁸⁰ a) J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741; b) B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2974-2978.
- ⁸¹ T. Förster, K. Kasper, *Z. Phys. Chem.* **1954**, 1, 275-277.
- ⁸² J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London, **1970**.
- ⁸³ Y. Liu, Y. Li, L. Jiang, H. Gan, H. Liu, Y. Li, J. Zhuang, F. Lu, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 9049-9054.
- ⁸⁴ H. Yoo, J. Yang, A. Yousef, M. R. Wasielewski, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3939-3944.
- ⁸⁵ a) R. B. Thompson (ed.), *Fluorescence Sensors and Biosensors*, CRC, Boca Raton, **2006**; b) C. D. Geddes, J. R. Lakopwicz, *Advanced Concepts in Fluorescence Sensing*, Springer, Norwell, **2005**; c) E. A. Jares-Erijman, T. M. Jovin, *Nat. Biotechnol.* **2003**, 21, 1387-1395.
- ⁸⁶ C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915.
- ⁸⁷ a) J. Wang, Y. Zhao, Y. C. Dou, H. Sun, P. Xu, K. Ye, J. Zhang, S. Jiang, F. Li, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5082-5089; b) S. Hecht, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 76-94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 74-91; c) B. T. Nguyen, J. E. Gautrot, C. Ji, P.-L. Brunner, M. T. Nguyen, X. X. Zhu, *Langmuir* **2006**, 22, 4799-4803; d) L. Chen, S. Xu, D. McBranch, D. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9302-9303; e) P. N. Taylor, M. J. O'Connell, L. A. McNeill, M. J. Hall, R. T. Aplin, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3456-3460.
- ⁸⁸ E. H. Bray, W. Hübel, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250; *Chem. Abstr.* **1960**, 54, 4538h.

- ⁸⁹ E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406-4410.
- ⁹⁰ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353.
- ⁹¹ a) K. Itami, Y. Ohashi, J. I. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2778-2792; b) Z. Xie, B. Yang, W. Xie, L. Liu, F. Shen, H. Wang, X. Yang, Z. Wang, Y. Li, M. Hanif, G. Yang, L. Ye, Y. Ma, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20993-21000; c) Z. Wang, H. Shao, J. Ye, L. Tang, P. Lu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19627-19633; d) H. Jiating, X. Bin, C. Feipeng, X. Haijian, L. Kunpeng, Y. Ling, T. Wenjing, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9892-9899.
- ⁹² a) M. Shimizu, Y. Takeda, M. Higashi, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3653-3656; b) C. X. Yuan, X. T. Tao, L. Wang, J. X. Yang, M. H. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6809-6814; c) Z. Yang, Z. Chi, T. Yu, X. Zhang, M. Chen, B. Xu, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5541-5546; d) K. Hirano, S. Minakata, M. Komatsu, J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4868-4871; e) Z. J. Ning, Z. Chen, Q. Zhang, Y. L. Yan, S. X. Qian, Y. Cao, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3799-3807; f) Y. Liu, X. T. Tao, F. Z. Wang, X. N. Dang, D. C. Zou, Y. Ren, M. H. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3975-3981.
- ⁹³ B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410-14415; b) J. Xu, L. Wen, W. Zhou, J. Lv, Y. Guo, M. Zhu, H. Liu, Y. Li, L. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5924-5932; c) S. Jayanty, T. P. Radhakrishnan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 791-797; d) Y. Li, F. Li, H. Zhang, Z. Xie, W. Xie, H. Xu, B. Li, F. Shen, L. Ye, M. Hanif, D. Ma, Y. Ma, *Chem. Commun.* **2007**, 231-233; e) H. C. Yeh, W. C. Wu, Y. S. Wen, D. C. Dai, J. K. Wang, C. T. Chen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6455-6462; f) S. S. Palayangoda, X. Cai, R. M. Adhikari, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 281-284.
- ⁹⁴ a) W. X. Tang, Y. Xiang, A. J. Tong, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2163-2166; b) S. Scheiner, V. M. Kolb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1980**, *77*, 5602-5605; c) Y. Qian, S. Y. Li, G. Q. Zhang, Q. Wang, S. Q. Wang, H. J. Xu, C. Z. Li, Y. Li, G. Q. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5861-5868; d) T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, K. Araki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9522-9524.
- ⁹⁵ a) K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1418-1420; b) J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2009**, *19*, 249-285; c) P. Lu, J. W. Y. Lam, J. Liu, C. K. W. Jim, W. Yuan, N. Xie, Y. Zhong, Q. Hu, K. S. Wong, K. K. L. Cheuk, B. Z. Tang, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 834-839; d) J. Liu, Y. Zhong, J. W. Y. Lam, P. Lu, Y. Hong, Y. Yu, Y. Yue, F. Mahtab, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, K. S. Wong, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4921-4936.
- ⁹⁶ a) A. Y. Y. Tam, K. M. C. Wong, V. W. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6253-6260; b) M. X. Zhu, W. Lu, N. Y. Zhu, C. M. Che, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9736-9746; c) B. Manimaran, P. Thanasekaran, T. Rajendran, R. J. Lin, I. J. Chang, G. H. Lee, S. M. Peng, S.

- Rajagopal, K. L. Lu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5323-5325; d) J. S. Y. Lau, P. K. Lee, K. H. K. Tsang, C. H. C. Ng, Y. W. Lam, S. H. Cheng, K. K. W. Lo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 708-718; e) Q. Zhao, L. Li, F. Li, M. Yu, Z. Liu, T. Yi, C. Huang, *Chem. Commun.* **2008**, 685-687; f) Y. You, H. S. Huh, K. S. Kim, S. W. Lee, D. Kim, S. Y. Park, *Chem. Commun.* **2008**, 3998-4000.
- ⁹⁷ a) S. Yin, Q. Peng, Z. Shuai, W. Fang, Y. H. Wang, Y. Luo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 205409/1-205409/5; b) Y. Yamaguchi, Y. Matsubara, T. Ochi, T. Wakamiya, Z. I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13867-13869; c) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932; d) R. Hu, E. Lager, A. Aguilar-Aguilar, J. Liu, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Y. Zhong, K. S. Wong, E. Peña-Cabrera, B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15845-15853.
- ⁹⁸ a) Y. Ruff, E. Buhler, S. J. Candau, E. Kesselman, Y. Talmon, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2573-2584; b) Y. Ruff, J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3556-3559; c) C. M. Xing, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Dong, M. Haussler, W. T. Yang, B. Z. Tang, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *96*, 418-419; d) A. Pucci, R. Rausa, F. Ciardelli, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 900-906.
- ⁹⁹ C. Yang, O. T. Trinh, X. Wang, Y. Tang, K. Wang, S. Huang, X. Chen, S. H. Mushrif, M. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3375-3378.
- ¹⁰⁰ N. M. D. Brown, P. Bladon, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 526-532.
- ¹⁰¹ a) Y. P. Singh, P. Rupani, A. Singh, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, R. D. Rodgers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3076-3081; b) K. Itoh, K. Okazaki, M. Fujimoto, *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 1209-1214.
- ¹⁰² a) K. Itoh, K. Okazaki, A. Sera, Y. L. Chow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1608-1609; b) K. Itoh, M. Fujimoto, M. Hashimoto, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1070-1075; c) K. Itoh, K. Okazaki, Y. Toyotomi, *Heterocycles* **2002**, *57*, 2065-2079; d) K. Itoh, K. Okazaki, Y. L. Chow, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 292-302.
- ¹⁰³ R. Yoshii, A. Nagai, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4506-4512.
- ¹⁰⁴ F. P. Macedo, C. Gwengo, S. G. Lindeman, M. D. Smith, J. R. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3200-3211.
- ¹⁰⁵ a) R. Knorr, A. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2104-2115; b) R. Knorr, A. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 139-160.
- ¹⁰⁶ T. Zhang, Y.-M. Jia, S.-J. Yan, C.-Y. Yu, Z.-T. Huang, *ARKIVOC* **2009**, 156-170.
- ¹⁰⁷ J. S. J. Tang, *Bachelorarbeit* **2014**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- ¹⁰⁸ J. Kossmann, *Bachelorarbeit* **2015**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- ¹⁰⁹ a) H. Mayr, A. R. Ofial, *Nachr. Chem.* **2008**, *56*, 871-877; b) H. Mayr, A. R. Ofial, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 584-595.

- ¹¹⁰ 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**.
- ¹¹¹ a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; d) K. Kim, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10089-10094; e) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- ¹¹² R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- ¹¹³ A. Poirel, P. Retailleau, A. De Nicola, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1252-1257
- ¹¹⁴ R. Ziessel, G. Ulrich, A. Haefele, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11330-11344.
- ¹¹⁵ E. M. Sánchez-Carnerero, F. Moreno, B. L. Maroto, A. R. Agarrabeitia, M. J. Ortiz, B. G. Vo, G. Muller, S. de la Moya, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3346-3349.
- ¹¹⁶ E. Schreiner, *Dissertation* **2015**, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf.
- ¹¹⁷ C. F. Gers, J. Nordmann, C. Kumru, W. Frank, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3296-3310.
- ¹¹⁸ C. Boersch, E. Merkul, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10632-10636; C. Boersch, E. Merkul, T. J. J. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10448-10452.
- ¹¹⁹ R. C. Fuson, W. D. Emmons, R. Tull, *The Journal of Organic Chemistry* **1951**, *16*, 648-654.
- ¹²⁰ N. Zhou, L. Wang, D. W. Thompson, Y. Zhao, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 125-143.
- ¹²¹ S. Liu, X. Chen, Y. Hu, L. Yuan, S. Chen, P. Wu, W. Wang, S. Zhang, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 553-560.
- ¹²² J. Liu, X. Xie, S. Ma, *Synthesis* **2012**, *44*, 1569-1576.
- ¹²³ R. Bernini, G. Fabrizi, A. Sferrazza, S. Cacchi, *Angew. Chem.* **2009**, *43*, 8222-8225; R. Bernini, G. Fabrizi, A. Sferrazza, S. Cacchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8078-8081.