



Diversitätsorientierte Synthese von Heterocyclen über Cyclokondensationen von Alkinonen und CH-aciden Estern

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Natascha Breuer

aus Düsseldorf

Düsseldorf, Juli 2018

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

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

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
Korreferent: Prof. Dr. Constantin Czekelius

Tag der mündlichen Prüfung: 28.09.2018

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

Düsseldorf, den 23. Juli 2018

Natascha Breuer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2014 bis Juni 2018 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert, beziehungsweise zur Publikation eingereicht oder durch Poster bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen in Fachzeitschriften

- [3] N. Breuer, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.
"Switchable Cascade Reactions Furnishing α -Pyrones or 1*H*-Pyridines and their Photophysical Properties"
- [2] N. Breuer, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2018**, 50, 2741-2752.
"Consecutive Alkynylation-Michael Addition-Cyclocondensation (AMAC) Multi-component Syntheses of α -Pyrones and α -Pyridones"
- [1] N. Breuer, T. J. J. Müller, *Dyes Pigm.* **2018**, 149, 676-685.
"Synthesis and Electronical Properties of 5,5"-Diacceptor Substituted Terthiophenes"

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

- [5] N. Breuer, T. J. J. Müller, 7th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry **2018**, Düsseldorf.
"Consecutive Alkynylation-Michael Addition-Cyclocondensation (AMAC) Multi-component Syntheses of α -Pyrones and α -Pyridones"
- [4] N. Breuer, T. J. J. Müller, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie **2017**, Berlin.
"Photophysical Properties of α -Pyrones and 1*H*-Pyridines"
- [3] N. Breuer, T. J. J. Müller, 20th European Symposium on Organic Chemistry **2017**, Köln.
"Switchable Cascade Reactions Furnishing α -Pyrones or 1*H*-Pyridines"
- [2] N. Breuer, A. Orlow, T. J. J. Müller, ORCHEM **2016**, Weimar.
"Synthesis of 2-Pyrones via Alkynones in a One-Pot Fashion"
- [1] N. Breuer, T. J. J. Müller, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie **2015**, Dresden.
"Synthesis and Photophysical Properties of 5,5"-Terthiophene Diamides"

Eigenbeteiligung

Das Kapitel **5.6. Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyrone 5** und das Kapitel **5.7. Vierkomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyridonen 7 und 8** wurden bereits zum größten Teil veröffentlicht (N. Breuer, T. J. J. Müller, *Consecutive Alkynylation-Michael Addition-Cyclocondensation (AMAC) Multicomponent Syntheses of α -Pyrone and α -Pyridones*. *Synthesis* **2018**, 50, 2741-2752. DOI: 10.1055/s-0037-1610129).

Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das Thema für diese Veröffentlichung formuliert und das Konzept aufgestellt. Die Ausarbeitung dieses Konzeptes erfolgte durch mich und ich führte alle Laborarbeiten (Optimierungsstudien und Synthese der Verbindungen) zu diesem Thema durch. Die analytischen Daten wurden teilweise in Zusammenarbeit mit meinen beiden Bachelorstudenten Alexander Orlow und Selcuk Hasan Fazlaoglu erfasst und ausgewertet (Kapitel **6.3. Dreikomponentenreaktion zur Darstellung von α -Pyrone 5** und Kapitel **6.4. Vierkomponentenreaktion zur Darstellung von α -Pyridonen 7 und 8**) und sind mit den Laborjournalnummern mit den Abkürzungen AO und SF versehen. Die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgte durch mich.

Folgende Schemata und Tabellen sind inhaltlich bereits in der Veröffentlichung dargestellt:

Schemata:

Schema 32: Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinon **3a**.

Schema 33: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyrone **5a**.

Schema 34: Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyrone **5**.

Schema 47: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von α -Pyridonen **7a** und **8a** ausgehend von α -Pyrone **5a**.

Schema 52: Vierkomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyridone **7** und **8**.

Tabellen:

Tabelle 1: Optimierungsstudie zur Darstellung von α -Pyrone **5a**.

Tabelle 2: Synthetisierte Derivate der α -Pyrone **5** durch Variation des Säurechlorids **1**.

Tabelle 3: Synthetisierte Derivate der α -Pyrone **5** durch Variation des terminales Alkins **2**.

Tabelle 6: Optimierungsstudie zur Darstellung von α -Pyridonen **7a** und **8a** ausgehend vom Alkinon **3a**.

Tabelle 7: Optimierungsstudie zur Darstellung von α -Pyridonen **7a** und **8a**.

Tabelle 9: Synthetisierte Derivate der α -Pyridone **7** und **8**.

Das Kapitel **5.11. Darstellung von acceptorsubstituierten Terthiophenen 20, 22 und 23** wurde bereits zum größten Teil veröffentlicht (N. Breuer, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of 5,5''-diacceptor substituted terthiophenes*. *Dyes Pigment*. **2018**, 149, 676-685. DOI: 10.1016/j.dyepig. 2017.11.038).

Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das Thema für diese Veröffentlichung formuliert und das Konzept aufgestellt. Die Ausarbeitung dieses Konzeptes erfolgte durch mich und ich führte alle Laborarbeiten (Optimierungsstudien, Synthese der Verbindungen, Bestimmung der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften) zu diesem Thema durch. Die analytischen Daten wurden von mir ausgewertet (Kapitel **6.2. Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von 1,3-Diphenylprop-2-in-1-on (3a)**, Kapitel **6.13 Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]thiophen (18)**, Kapitel **6.14. Sonogahira-Fiesselmann-Reaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-dicarbonsäurediethylester 20**, Kapitel **6.15. Sonogahira-Fiesselmann-Reaktion zur Darstellung von 4,4"-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-[2,2':5',2"-terthiophen]-5,5"-dicarbonitril (22)**, Kapitel **6.16. Amidierungs-Reaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-diamiden 23** und Kapitel **6.17. Pseudo-Siebenkomponentenreaktion zur Darstellung von {4,4"-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-[2,2':5',2"-terthiophen]-5,5"-diyl}bis(morpholinomethanon) (23a)**). Die erste Niederschrift des Manuskriptes und das Erstellen aller Abbildungen erfolgte durch mich.

Folgende Schemata, Abbildungen und Tabellen sind inhaltlich bereits in der Veröffentlichung dargestellt:

Schemata:

Schema 93: Pseudo-Fünfkompontensynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-diethylester **20**.

Schema 94: Pseudo-Fünfkompontensynthese zur Darstellung von Dicyano-5,5"-terthiophen **22** (die Verbindung wurde im Rahmen der Masterarbeit synthetisiert).

Schema 100: Pseudo-Siebenkomponentensynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-dimorpholinamid **23a**.

Abbildungen:

Abbildung 80: Cyclovoltammogramm von **23a** in einer 0.1 M Lösung von [Bu₄N][PF₆] in CH₂Cl₂ als Elektrolyt, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei 100 mV/s, 293 K.

Abbildung 83: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) ausgewählter acceptorsubstituierter Terthiophene **20**, **22** und **23**, angeregt bei $\lambda_{exc} = 360$ nm (gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K).

Tabellen:

Tabelle 34: Synthetisierte Derivate der Terthiophen-5,5"-diethylester **20**.

Tabelle 36: Synthetisierte Derivate der Terthiophen-5,5"-diamide **23**.

Tabelle 38: Elektrochemische Eigenschaften der acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23**.

Tabelle 39: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23**.

Meinen Eltern und meiner Familie gewidmet.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas J. J. Müller bedanken. Sowohl während meines Studiums als auch während meiner gesamten Promotion konnte ich mich auf seine Förderung und Unterstützung verlassen. Die interessante Themenstellung und die stete Diskussionsbereitschaft bei gleichzeitiger Gewährung größtmöglicher kreativer Freiheiten waren maßgeblich für das Gelingen der Arbeit. Bei Prof. Dr. Constantin Czekelius möchte ich mich für seine freundliche Bereitschaft als Zweitgutachter dieser Arbeit zu beurteilen bedanken.

Allen ehemaligen und aktuellen Doktoranden möchte ich für die freundschaftliche Aufnahme in den Arbeitskreis und das entspannte Arbeitsklima während und außerhalb der Arbeitszeit danken. Danke an Dr. Melanie Denißen, Dr. Tim Meyer, Dr. Charlotte Gers-Panther, Dr. Tobias Glißmann, Dr. Timo Lessing, Dr. Alissa Götzinger, Elena Dirksen, Arno Schneeweis, Dr. Franziska Merkt, Dr. Lisa Bensch, Patrik Niesobski, Jennifer Nau, Marvin Stephan, Sarah Geenen, Tobias Wilcke, Henning Berens und Laura Mayer.

Ganz besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Dr. Franziska Merkt, Dr. Alissa Götzinger, Elena Dirksen und Dr. Lisa Bensch die im Laufe meiner Promotion nicht nur zu meinen engsten Freunden geworden sind, sondern auch immer ein Ohr für mich offen hatten (Tag und Nacht). Neben den zahlreichen Diskussionen, Ratschlägen, Aufmunterungen und Motivationen in der Uni, aber auch gemeinsame Konferenzen, waren die zahlreichen Urlaube und Unternehmungen, sei es gemeinsame Spieleabende oder Ausflüge zum Street Food Festival, außerhalb des Unialltages unsagbar wertvoll und haben die Promotionszeit zu einer unvergesslichen und wunderschönen Zeit gemacht. Vielen Dank für alles!

Darüber hinaus möchte ich mich bei meiner ehemaligen Laborkollegin Dr. Melanie Denißen bedanken, die mich schon in meiner Bachelor- und Masterarbeit immer mit Ratschlägen und konstruktiven Vorschlägen unterstützt hat und mir viele wertvolle Dinge im Labor beigebracht hat. Daneben war aber immer noch Zeit für harmonische, aber auch lustige Unterhaltungen im Labor. Meinen aktuellen Laborkollegen Arno Schneeweis und Tobias Wilcke möchte ich ebenfalls für die unkomplizierte Zusammenarbeit im Labor, aber auch stets lustige Atmosphäre danken. Arno Schneeweis möchte ich außerdem dafür danken, dass er ohne zu zögern bereit war meine Probe mitzunehmen, um die Festkörperfluoreszenz zu bestimmen.

Meinen Bachelorstudenten Alexander Orlow und Selcuk Hasan Fazlaoglu danke ich für ihr Engagement und die fleißige Arbeit die sie geleistet haben, auch wenn mal nicht alles funktioniert hat.

Für die kritische Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich bei Dr. Lisa Bensch und Dr. Alissa Götzinger bedanken, die trotz ihrer eigenen Arbeit auf meine verzweifelten Nachrichten, wenn

ich dann mal wieder eine Frage oder ein Problem hatte, immer sofort geantwortet haben. Für den Feinschliff dieser Arbeit möchte ich mich zusätzlich noch bei Dr. Franziska Merkt, Andreas Struchtrup und meiner Mama bedanken.

Ich danke außerdem dem technischen und wissenschaftlichen Personal des Arbeitskreises. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Bernhard Mayer, der mir jederzeit bei Fragen und Problemen hilfsbereit zur Seite stand und Heidi Webers, die versucht hat mir jeden Sonderwunsch zu erfüllen. PD Dr. Klaus Schaper und Maria Beuer möchte ich für die Aufnahme aller NMR-Spektren, sowie für die hilfreichen Diskussionen und Lösung von Problemen danken.

Für die Vermessung meiner Kristallstruktur und die Erfüllung jeglicher Wünsche zu Abbildungen möchte ich mich bei Irina Gruber und Prof. Dr. Christoph Janiak bedanken.

Meinen Freunden innerhalb und außerhalb der Uni möchte ich für die stetige Unterstützung, aber auch für ein offenes Ohr bei Problemen danken.

Zu guter Letzt gilt jedoch mein größter Dank meiner gesamten Familie. Die uneingeschränkte und liebevolle Unterstützung meiner Eltern, meines Bruders und meiner Großeltern während meines gesamten Studiums waren für mich von unschätzbarem Wert. Andreas danke ich für seine grenzenlose Geduld und seine Unterstützung. Ich danke allen von ganzem Herzen, vor allem meiner Oma und meinem Opa die diesen Tag leider nicht mit mir erleben können.

Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungsverzeichnis.....	V
2. Zusammenfassung.....	1
3. Abstract.....	6
4. Einleitung und Zielsetzung	10
5. Allgemeiner Teil.....	15
5.1. Multikomponentenreaktionen	15
5.2. Sonogashira-Reaktion.....	18
5.3. Alkinone	19
5.4. Reaktionen von CH-aciden Estern	22
5.5. Synthese von Heterocyclen ausgehend von Alkinonen	23
5.6. Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyronen 5	25
5.6.1. Literatur und Kenntnisstand von α -Pyronen.....	25
5.6.2. Optimierungsstudie.....	27
5.6.3. Synthese der α -Pyronderivate 5	29
5.6.3.1. Variation des Säurechlorids 1	30
5.6.3.2. Variation des terminalen Alkins 2	32
5.6.3.3. Variation des Malonsäureesters 4	33
5.6.4. Strukturaufklärung	33
5.6.5. Fazit und Ausblick.....	37
5.7. Vierkomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyridonen 7 und 8	39
5.7.1. Literatur und Kenntnisstand von α -Pyridonen	39
5.7.2. Optimierungsstudie.....	41
5.7.3. Synthese der α -Pyridonderivate 7 und 8	45
5.7.3.1. Variation des Amins 6	47
5.7.4. Strukturaufklärung	47
5.7.5. Fazit und Ausblick.....	50
5.8. <i>Pseudo</i> -Vierkomponentensynthese zur Darstellung von 1 <i>H</i> -Pyridin 11a	51
5.9. Darstellung von Alkinonen 3	53

5.9.1.	Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen 3	53
5.9.2.	Kumada-Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen 3	54
5.10.	Darstellung von 3-Cyano- α -pyronen 10 und 1 <i>H</i> -Pyridinen 11	57
5.10.1.	Literatur und Kenntnisstand	57
5.10.1.1.	3-Cyano- α -pyrone	57
5.10.1.2.	1 <i>H</i> -Pyridine	59
5.10.2.	Optimierungsstudie.....	62
5.10.3.	Mechanistische Studien zur Bildung des 1 <i>H</i> -Pyridins 11	66
5.10.4.	Synthese der 3-Cyano- α -pyron- 10 und 1 <i>H</i> -Pyridinderivate 11	70
5.10.5.	Synthese der 1 <i>H</i> -Pyridinderivate 16 mithilfe des Dimers 15	74
5.10.6.	Eigenschaften der 3-Cyano- α -pyrone 10	75
5.10.6.1.	Strukturaufklärung.....	75
5.10.6.2.	Photophysikalische Eigenschaften	77
5.10.6.3.	Quantenchemische Rechnungen	91
5.10.7.	Eigenschaften der 1 <i>H</i> -Pyridine 11 und 16	96
5.10.7.1.	Strukturaufklärung.....	96
5.10.7.2.	Photophysikalische Eigenschaften	105
5.10.7.3.	Quantenchemische Rechnungen	111
5.10.8.	Fazit und Ausblick.....	118
5.11.	Darstellung von acceptorsubstituierten Terthiophenen 20 , 22 und 23	121
5.11.1.	Literatur und Kenntnisstand von acceptorsubstituierten Terthiophenen	121
5.11.2.	<i>Pseudo</i> -Fünfkompontensynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5“- diethylester 20 und 5,5“-Dicyanoterthiophen 22	123
5.11.3.	Amidierungsreaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5“-diamiden 23 ...	125
5.11.3.1.	Optimierungsstudie der Amidierungsreaktion mit Aluminiumtrichlorid.....	126
5.11.3.2.	Synthese der Terthiophen-5,5“-diamidderivate 23	127
5.11.4.	<i>Pseudo</i> -Siebenkomponentensynthese zur Darstellung von Terthiophen- 5,5“-dimorpholinamid 23a	129
5.11.5.	Strukturaufklärung	130
5.11.6.	Elektrochemische Eigenschaften	133

5.11.7.	Photophysikalische Eigenschaften.....	135
5.11.8.	Fazit	139
6.	Experimenteller Teil.....	140
6.1.	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und analytischen Methoden.....	140
6.2.	Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von 1,3-Diphenylprop-2-in-1-on (3a).....	143
6.3.	Dreikomponentenreaktion zur Darstellung von α -Pyronen 5	144
6.3.1.	Variation des Säurechlorids 1	144
6.3.1.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift I und experimentelle Details	144
6.3.2.	Variation des terminalen Alkins 2	155
6.3.2.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift II und experimentelle Details	155
6.3.3.	Variation des Malonsäureesters 4	162
6.4.	Vierkomponentenreaktion zur Darstellung von α -Pyridonen 7 und 8	164
6.4.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift III und experimentelle Details	164
6.5.	Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron 10a	173
6.6.	<i>Pseudo</i> -Vierkomponentenreaktion zur Darstellung von Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-(4,6-diphenyl-1 <i>H</i> -pyridin-2-yliden)acetat (11a).....	175
6.7.	Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen 3	178
6.7.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift IV und experimentelle Details.....	178
6.8.	Kumada-Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen 3	184
6.8.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift V und experimentelle Details.....	184
6.9.	Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion Darstellung von 3-Cyano- α -pyronen 10 und 1 <i>H</i> -Pyridinen 11	191
6.9.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift VI und experimentelle Details.....	191
6.10.	Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion zur Darstellung von Ethyl-(Z)-2-cyano-2-[4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)pyridin-2(1 <i>H</i>)-yliden]acetat (11h).....	206
6.11.	Darstellung von Diethyl-(Z)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat (15)	208
6.12.	Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion zur Darstellung von 1 <i>H</i> -Pyridinen 16	209
6.12.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift VII und experimentelle Details.....	209

6.13. Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-thiophen (18).....	212
6.14. Sonogahira-Fiesselmann-Reaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-dicarbonsäurediethylester 20	213
6.14.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII und experimentelle Details.....	213
6.15. Sonogahira-Fiesselmann-Reaktion zur Darstellung von 4,4"-Bis(4-(<i>tert</i> -butyl)-phenyl)-[2,2':5',2"-terthiophen]-5,5"-dicyanonitril (22).....	218
6.16. Amidierungs-Reaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-diamiden 23	220
6.16.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift IX und experimentelle Details.....	220
6.17. <i>Pseudo</i> -Siebenkomponentenreaktion zur Darstellung von {4,4"-Bis[4-(<i>tert</i> -butyl)-phenyl]-[2,2':5',2"-terthiophen]-5,5"-diyl}bis(morpholinomethanon) (23a).....	233
7. Molekülverzeichnis	235
8. Literaturverzeichnis	243
9. Anhang.....	262

1. Abkürzungsverzeichnis

Abs. / abs	<u>A</u> bsorption
Ac	<u>A</u> cetyl (Substituent)
Acc	<u>A</u> ceptor
Äq.	<u>Ä</u> quivalente
<i>p</i> -An	<i>para</i> - <u>A</u> nisyl (Substituent)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion, (engl.) <u>A</u> ttenuated <u>T</u> otal <u>R</u> eflection
ber.	<u>b</u> erechnet
Bn	<u>B</u> enzyl (Substituent)
Bu	<u>B</u> utyl (Substituent)
<i>c</i>	Konzentration
COSY	(engl.) <u>C</u> orrelated <u>S</u> pectroscopy (NMR-Experiment)
<i>p</i> -Cymol	<i>para</i> -Isopropyltoluol
δ	chemische Verschiebung
$\Delta\tilde{\nu}$	Stokes-Verschiebung
DBU	1,8- <u>D</u> iazabicyclo[5.4.0] <u>u</u> ndec-7-en
DC	<u>D</u> ünnschicht <u>c</u> hromatographie
DCM	4-(<u>D</u> icyano <u>m</u> ethylen)-2-methyl-6-(<i>p</i> -dimethylaminostyryl)-4 <i>H</i> -pyran
DEPT	(engl.) <u>D</u> istorsionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarisation <u>T</u> ransfer (NMR-Experiment)
DFT	Dichtefunktionaltheorie, (engl.) <u>D</u> ensity <u>F</u> unctional <u>T</u> heory
DIPEA	<u>D</u> iisopropylethylamin
DME	<u>D</u> imethoxyethan
DMF	<u>D</u> imethylformamid
DMSO	<u>D</u> imethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure, (engl.) <u>D</u> eoxyribo <u>n</u> ucleic <u>A</u> cid
Do	<u>D</u> onor
ε	Extinktionskoeffizient

EA	<u>E</u> lementar <u>a</u> nalyse
EI	Elektronenstoßionisation, (engl.) <u>E</u> lectron <u>I</u> onization
Em. / em	<u>E</u> mission
Et	<u>E</u> thyl (Substituent)
exc	Anregung, (engl.) <u>e</u> xcitation
exp.	<u>e</u> xperimentell
Φ_f	relative Fluoreszenzquantenausbeute
gef.	<u>g</u> efunden
Hex	<u>H</u> exyl (Substituent)
HMBC	(engl.) <u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> orrelation (NMR-Experiment)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, (engl.) <u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie, (engl.) <u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry (NMR-Experiment)
HSQC	(engl.) <u>H</u> eteronuclear <u>S</u> ingle <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence (NMR-Experiment)
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t
J	Kopplungskonstante
λ	Wellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
λ_{max}	Wellenlängenmaximum
LCD	Flüssigkristallanzeige, (engl.) <u>L</u> iquid <u>C</u> rystal <u>D</u> isplay
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, (engl.) <u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
NOESY	(engl.) <u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> nhancement and <u>E</u> xchange <u>S</u> pectroscopy (NMR-Experiment)
MALDI-TOF	matrixunterstützte Laser-Desorption-Ionisation mit Flugzeitmassendetektion, (engl.) <u>M</u> atrix- <u>A</u> ssisted <u>L</u> aser <u>D</u> esorption <u>I</u> onization - <u>T</u> ime <u>O</u> f <u>F</u> light
Me	<u>M</u> ethyl (Substituent)

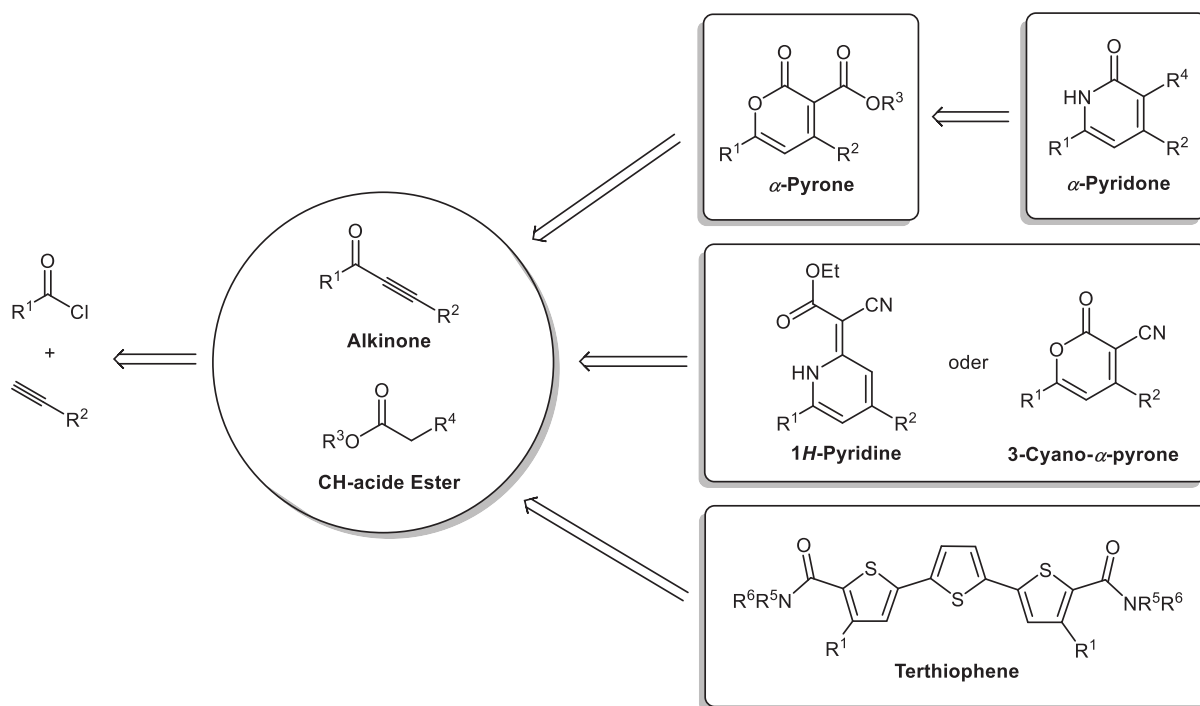
mol%	<u>M</u> olprozent
MS	<u>M</u> assens <u>s</u> pektrometrie
Mult.	<u>M</u> ultiplizität
MW	<u>M</u> ikrowellenbestrahlung
<i>n</i>	unverzweigt (Präfix)
NMR	Kernspinresonanz, (engl.) <u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
OFET	organischer Feldeffekttransistor, (engl.) <u>O</u> rganic <u>F</u> ield- <u>E</u> ffect <u>T</u> ransistor
OLED	organische Leuchtdiode, (engl.) <u>O</u> rganic <u>L</u> ight <u>E</u> mitting- <u>D</u> iode
OLEFET	organischer Leuchtdioden-Feldeffekttransistor, (engl.) <u>O</u> rganic <u>L</u> ight- <u>E</u> mitting <u>F</u> ield- <u>E</u> ffect <u>T</u> ransistor
OPV	organische Solarzelle, (engl.) <u>O</u> rganic <u>P</u> hoto <u>v</u> oltaic
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p. a.</i>	zur Analyse, (engl.) <u>p</u> ro <u>a</u> nalysis
pK_a	Säurekonstante
Ph	<u>P</u> henyl (Substituent)
quart	<u>q</u> uartär
R	<u>R</u> est
R_f	Retentionsfaktor
Smb.	<u>S</u> chmelz <u>b</u> ereich
Smp.	<u>S</u> chmelz <u>p</u> unkt
<i>T</i>	<u>T</u> emperatur
<i>t</i>	Zeit, (engl.) <u>t</u> ime
TAA	<u>t</u> ert- <u>A</u> myl <u>a</u> lkohol
TD	zeitabhängig, (engl.) <u>T</u> ime <u>D</u> ependent
<i>tert</i>	<u>t</u> ertiär (Präfix)
Th	2- <u>T</u> hienyl (Substituent)
THF	<u>T</u> etrahydro <u>f</u> uran
TMS	<u>T</u> rimethyl <u>s</u> ilyl (Substituent)

Abkürzungsverzeichnis

TMSA	<u>T</u> rimethyl <u>silyl</u> acetylen
UV	<u>U</u> ltraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Vis	sichtbares Licht, (engl.) <u>V</u> isible light

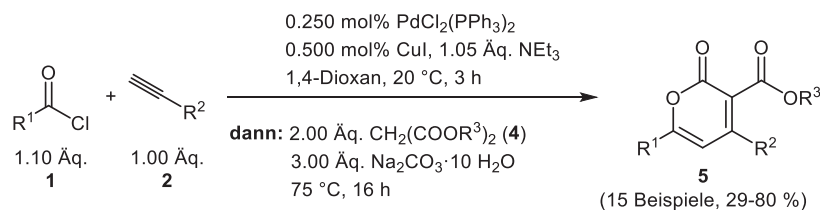
2. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau von verschiedenen Heterocyclen auf der Basis von Alkinonen und CH-aciden Estern. Dabei konnten α -Pyrone, α -Pyridone, 1H-Pyridine und acceptorsubstituierte Terthiophene dargestellt und auf ihre elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht und die experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen untermauert werden (Schema 1).



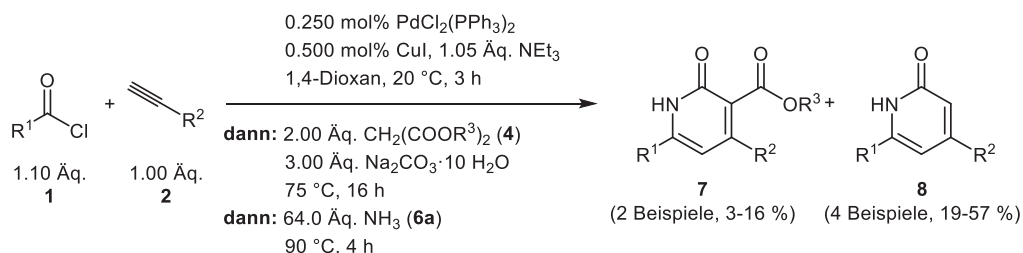
Schema 1: Allgemeine Übersicht der dargestellten Heterocyclen ausgehend von Alkinonen und CH-aciden Estern.

Mithilfe von Malonsäureestern **4** als CH-aciden Estern lassen sich ausgehend von Alkinonen **3** in einer Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion α -Pyrone **5** darstellen. Dieser Schritt lässt sich in eine Dreikomponentensynthese ausgehend von Säurechloriden **1** und terminalen Alkinen **2** inkorporieren. Dabei wird zunächst in einer Sonogashira-Reaktion *in situ* das Alkinon **3** gebildet und durch Zugabe von Malonsäureester **4** kommt es zur Bildung des α -Pyrone **5**. Die Katalysatorbeladung der Sonogashira-Reaktion konnte dabei deutlich reduziert werden. Für den Michael-Additions-Cyclokondensationsschritt erwies sich Natriumcarbonat Decahydrat als geeignete Base. Mithilfe der Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclokondensationssequenz (AMAC) konnten durch Variation der Startmaterialien fünfzehn α -Pyronderivate **5** dargestellt werden (Schema 2). Dabei konnten sowohl elektronenschiebende als auch -ziehende Substituenten eingeführt werden.



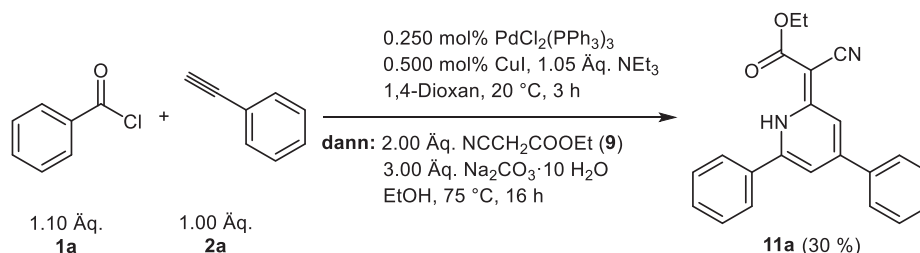
Schema 2: Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclocondensationssequenz zur Darstellung von α -Pyronen **5**.

Ausgehend von den α -Pyronen **5** lassen sich durch Zugabe von Aminen **6** die α -Pyridone **7** darstellen. Daher wurde die Dreikomponentensynthese der α -Pyrone **5** um eine Amidierungsreaktion durch die Zugabe von Ammoniak (**6a**) erweitert. Dabei konnte neben dem α -Pyridon **7a** auch ein α -Pyridon **8a** ohne Estersubstituent isoliert werden. Durch die Variation des Säurechlorids **1**, terminalen Alkins **2** und Malonsäureesters **4** konnten zwei 3-ester-substituierte α -Pyridone **7** und vier 3-unsubstituierte α -Pyridone **8** dargestellt werden (Schema 3). Durch die Einführung von elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten konnte nur das 3-unsubstituierte α -Pyridon **8** isoliert werden.



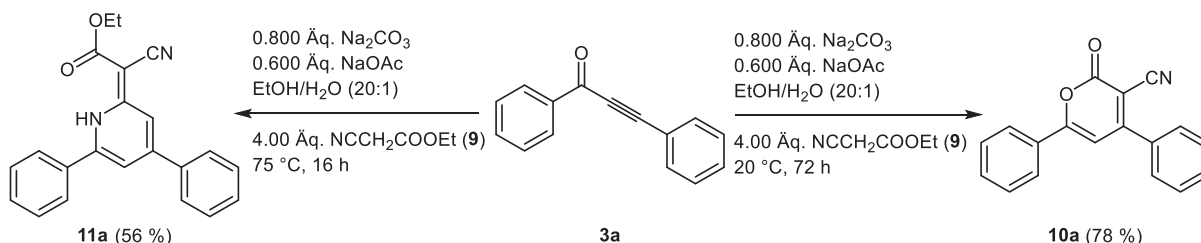
Schema 3: Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclocondensations-Amidierungssequenz zur Darstellung von α -Pyridonen **7** und **8**.

Mithilfe von Ethylcyanoacetat (**9**) als CH-acidem Ester lassen sich ausgehend von Alkinonen **3** in einer Michael-Additions-Cyclocondensationsreaktion 3-Cyano- α -pyrone **10** darstellen. Bei dem Versuch Ethylcyanoacetat (**9**) in die Dreikomponentensynthese von α -Pyronen **5** zu inkorporieren, konnte statt des erwarteten 3-Cyano- α -pyrons **10** ein 1H-Pyridin **11a** isoliert werden (Schema 4). Die Struktur wurde mithilfe von Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen.



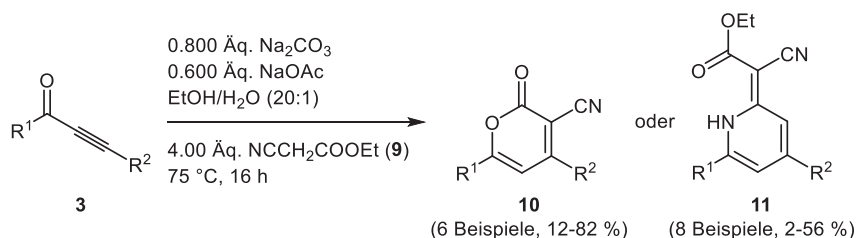
Schema 4: Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclocondensationssequenz zur Darstellung von 1H-Pyridin **11a**.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Reaktionstemperatur einen starken Einfluss darauf hat, ob ausgehend von dem Alkinon **3a** und Ethylcyanoacetat (**9**) das 1*H*-Pyridin **11a** oder das 3-Cyano- α -pyron **10a** gebildet wird. Während bei 75 °C das 1*H*-Pyridin **11a** entsteht, kann bei 20 °C das 3-Cyano- α -pyron **10a** dargestellt werden (Schema 5).



Schema 5: Temperaturabhängige Michael-Additions-Cyclokondensationssequenz zur Darstellung von 1*H*-Pyridin **11a** oder 3-Cyano- α -pyron **10a**.

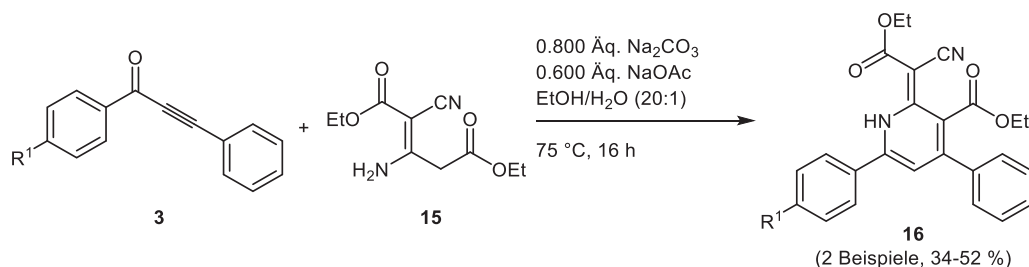
Ausgehend von substituierten Alkinonen **3** konnten in einer Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion mit Ethylcyanoacetat (**9**) vierzehn verschiedene 3-Cyano- α -pyrone **10** und 1*H*-Pyridine **11** dargestellt werden (Schema 6). Dabei konnte gezeigt werden, dass durch elektronenschiebende Substituenten bevorzugt das 3-Cyano- α -pyron **10** und durch elektronenziehende Substituenten bevorzugt das 1*H*-Pyridin **11** gebildet wird. Die photophysikalischen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper beider Verbindungsklassen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters konnten erfolgreich untersucht werden. Das 3-Cyano- α -pyronderivat **10c** mit Dimethylaminophenylsubstituent in 6-Position zeigte dabei eine außergewöhnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 99 % in Lösung und 11 % im Festkörper. Zusätzlich zeigt dieses Derivat eine positive Solvatochromie von 469 bis 490 nm in der Absorption und von 529 bis 628 nm in der Emission. Für das andere 3-Cyano- α -pyronderivat **10e** mit Dimethylaminophenylsubstituent in 4-Position konnte eine aggregationsinduzierte verstärkte Emission nachgewiesen werden. Die photophysikalischen Eigenschaften wurden mithilfe von DFT-Rechnungen unterstützt und erklärt.



Schema 6: Michael-Additions-Cyclokondensationssequenz zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyronen **10** und 1*H*-Pyridinen **11**.

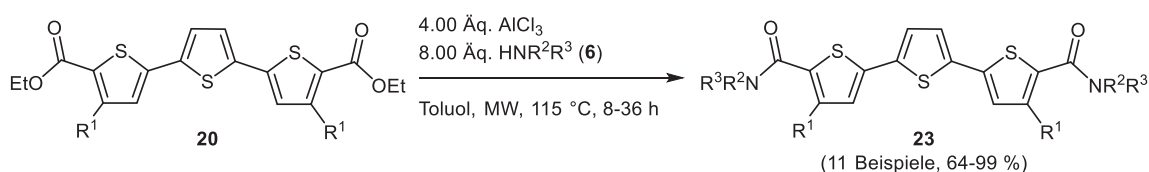
Mithilfe des Ethylcyanoacetatdimers **15** ließen sich weitere 1*H*-Pyridine mit Estersubstituent **16** darstellen (Schema 7). Dabei konnte gleichzeitig ausgeschlossen werden, dass es bei der Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion zur Darstellung von 1*H*-Pyridinen **11** zur *in situ*

Bildung des Dimers **15** kommt. Auch hier wurden die 1*H*-Pyridine **16** auf ihre photo-physikalischen Eigenschaften untersucht und die experimentellen Ergebnisse mithilfe von DFT-Rechnungen unterstützt.



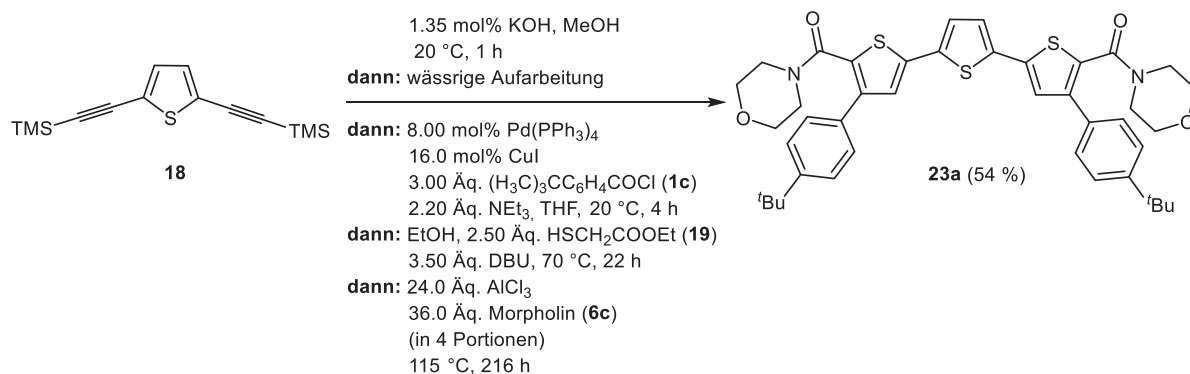
Schema 7: Michael-Additions-Cyclokondensationssequenz zur Darstellung von 1*H*-Pyridinen **16**.

Durch die Reaktion von einem *in situ* generierten Dialkinon mit Ethylmercaptoacetat (**19**) können außerdem Terthiophen-5,5"-diethylester **20** in einer *Pseudo*-FünfkompONENTENSYNTHESE dargestellt werden. Ausgehend von den Terthiophen-5,5"-diethylestern **20** konnten mithilfe von Aluminiumtrichlorid in einer mikrowellengeschützten Amidierungsreaktion elf verschiedene Terthiophen-5,5"-diamidderivate **23** dargestellt werden (Schema 8).



Schema 8: Amidierungssynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-diamiden **23**.

Für das Morpholinderivat **23a** konnte die Reaktion beispielhaft ausgehend von 2,5-Diethynylthiophen in einer *Pseudo*-Siebenkomponentensynthese durchgeführt werden. Dabei wurde der Terthiophen-5,5"-diethylester **20a** in einer Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclokondensationssequenz mithilfe von Ethylmercaptoacetat (**19**) *in situ* gebildet. Durch die Zugabe von Morpholin (**6c**) konnte das gewünschte Terthiophen-5,5"-diamid **23a** dargestellt werden (Schema 9).

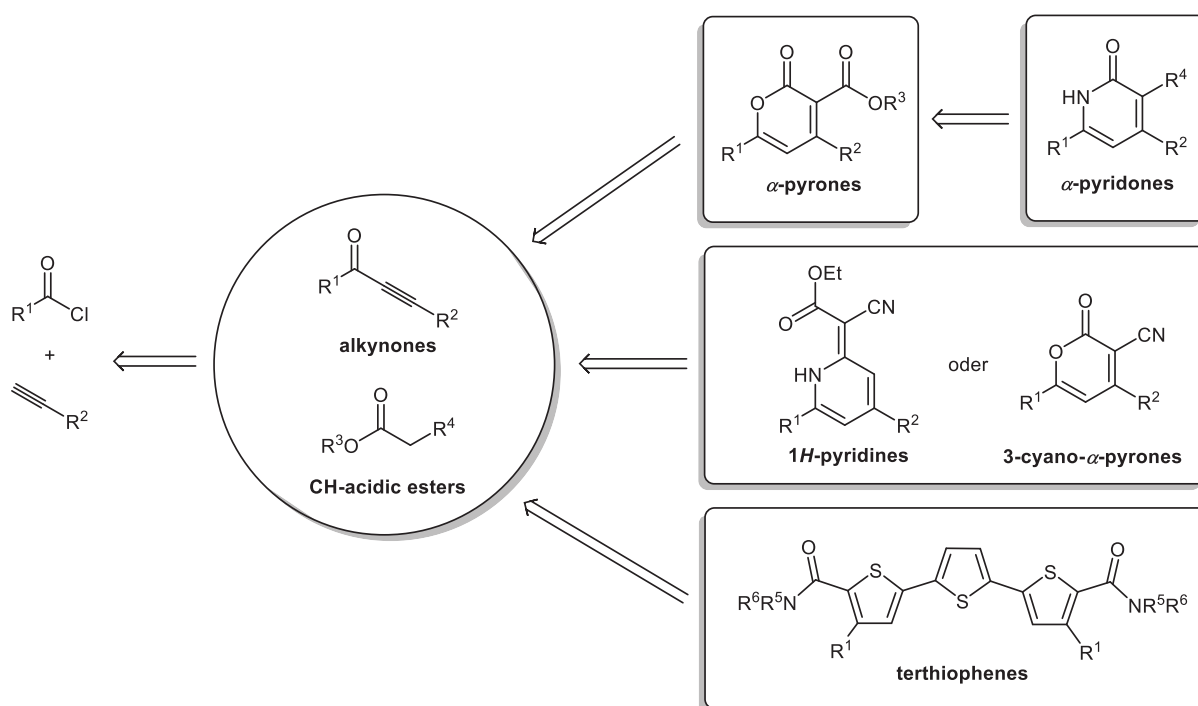


Schema 9: *Pseudo*-Siebenkomponentensynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-dimorpholinamid **23a**.

Die verschiedenen acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** konnten zusätzlich auf ihre elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden und somit miteinander verglichen werden.

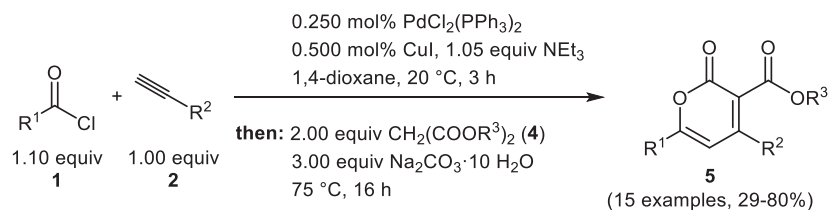
3. Abstract

The present thesis deals with the construction of heterocycles based on alkynones and CH-acidic esters. In this manner, α -pyrones, α -pyridones, 1*H*-pyridines and acceptor-substituted terthiophenes could be synthesized (Scheme 1) and their electrochemical and photophysical properties were investigated and the experimental results could be corroborated by DFT calculations.



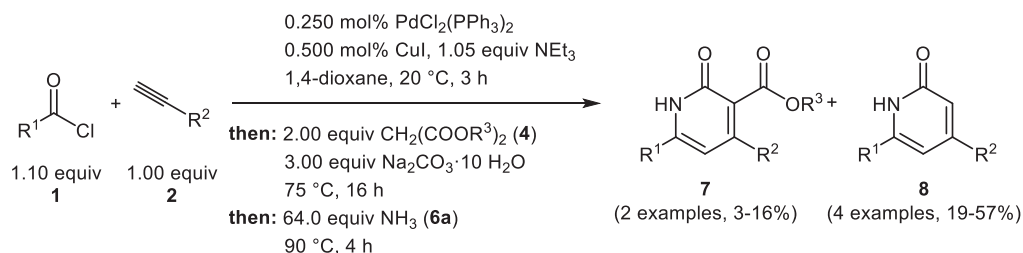
Scheme 1: Overview of the synthesized heterocycles starting from alkynones and CH-acidic esters.

Using malonic esters **4** as CH-acidic ester and starting from alkynones **3**, α -pyrones **5** could be synthesized in a Michael addition-cyclocondensation reaction. This step can easily be incorporated into a three-component synthesis starting from acid chlorides **1** and terminal alkynes **2**. The alkynone **3** is generated *in situ* by a Sonogashira reaction. After the addition of malonic ester **4**, α -pyrone **5** is formed. The catalyst loading of the Sonogashira reaction could be decreased considerably and for the Michael addition-cyclocondensation sodium carbonate decahydrate seems to be the proper base. With the alkynylation-Michael addition-cyclocondensation (AMAC) sequence in hand, fifteen α -pyrones derivatives **5** could be synthesized by variation of the starting materials (Scheme 2). Both electron donating and withdrawing substituents were successfully introduced.



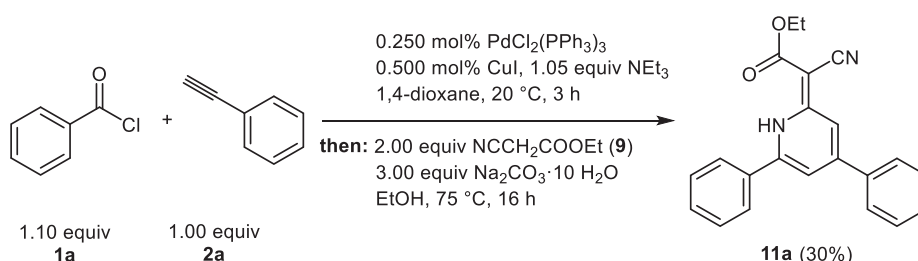
Scheme 2: Alkynylation-Michael addition-cyclocondensation sequence for the synthesis of α -pyrones **5**.

Starting from α -pyrones **5**, α -pyridones **7** can be synthesized by the addition of amines **6**. Therefore, the three-component synthesis of α -pyrones **5** was extended by an ammonolysis by adding ammonia (**6a**). In that case, besides the α -pyridone **7** another α -pyridone **8** without the ester substituent was isolated. By variation of the acid chlorides **1**, terminal alkynes **2** and malonic esters **4** two 3-ester substituted α -pyridones **7** and four 3-unsubstituted α -pyridones **8** were generated (Scheme 3). Using acid chlorides **1** or terminal alkynes **2** carrying an electron donating or withdrawing substituent only the 3-unsubstituted α -pyridones **8** were isolated.



Scheme 3: Alkynylation-Michael addition-cyclocondensation-ammonolysis sequence for the synthesis of α -pyridones **7** and **8**.

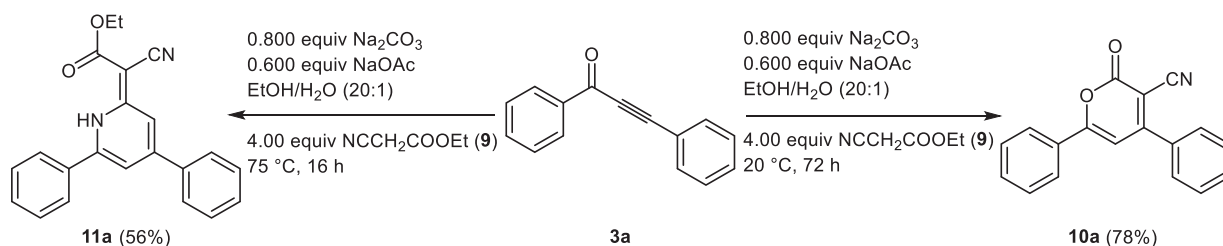
Using ethyl cyanoacetate (**9**) as a CH-acidic ester, 3-cyano- α -pyrones **10** can be generated from alkynones **3** in a Michael addition-cyclocondensation reaction. However, on the attempt to incorporate ethyl cyanoacetate (**9**) into the three-component synthesis of α -pyrones **5**, 1*H*-pyridine **11a** was generated instead (Scheme 4). The structure was proven by X-ray crystal structure analysis.



Scheme 4: Alkynylation-Michael addition-cyclocondensation sequence for the synthesis of 1*H*-pyridine **11a**.

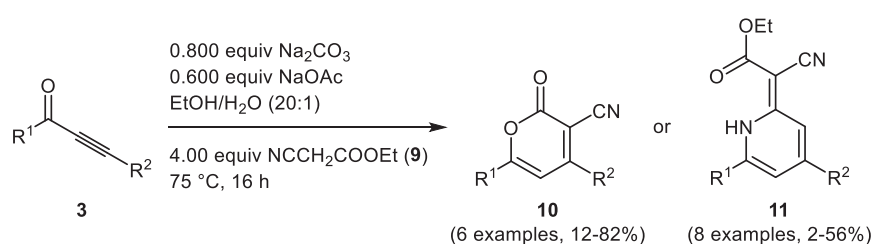
Furthermore, it could be shown that the formation of the 1*H*-pyridine **11a** or the 3-cyano- α -pyrone **10a** from the alkynone **3a** and ethyl cyanoacetate (**9**) is strongly temperature-

dependent. While the 1*H*-pyridine **11a** is formed at 75 °C, only the 3-cyano- α -pyrone **10a** can be isolated at 20 °C (Scheme 5).



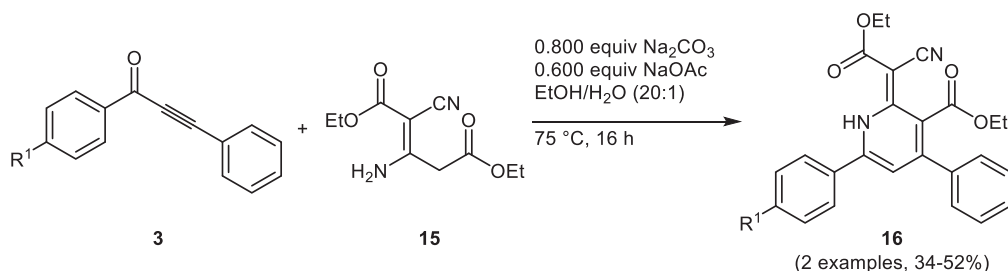
Scheme 5: Temperature-dependent Michael addition-cyclocondensation synthesis of 1*H*-pyridine **11a** or 3-cyano- α -pyrone **10a**.

Starting from substituted alkynones **3** with ethyl cyanoacetate (**9**), fourteen derivatives of 3-cyano- α -pyrones **10** and 1*H*-pyridines **11** could be synthesized in a Michael addition-cyclocondensation synthesis (Scheme 6). It was shown that electron withdrawing substituents preferentially lead to a 1*H*-pyridine **11** and electron donating substituents to 3-cyano- α -pyrones **10**. The photophysical properties of both compound classes in solution and in the solid state were examined and the influence of the substituent pattern was illustrated. The 3-cyano- α -pyrone derivative **10c** with a dimethylaminophenyl substituent in the 6-position shows an extraordinary fluorescence quantum yield of 99% in solution and 11% in solid state. Furthermore, this derivative exhibits a positive solvatochromism between 469 and 490 nm for the absorption and between 529 and 628 nm for the emission. For the other 3-cyano- α -pyrone derivative **10e** with a dimethylaminophenyl substituent in 4-position an aggregation-induced emission enhancement could be identified. The photophysical properties were corroborated and explained by DFT calculations.



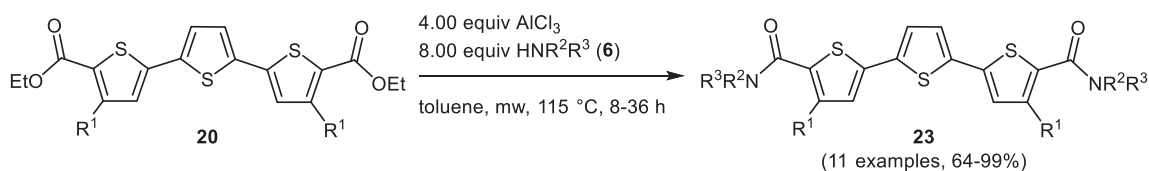
Scheme 6: Michael addition-cyclocondensation sequence for the synthesis of 3-cyano- α -pyrones **10** and 1*H*-pyridines **11**.

With the synthesized dimer **15** of ethyl cyanoacetate (**9**), 1*H*-pyridine derivatives **16** with an additional ester substituent could be generated (Scheme 7). Simultaneously, the *in-situ* formation of dimer **15** within the Michael addition-cyclocondensation synthesis of the 1*H*-pyridine **11** could be ruled out. The photophysical properties of the 1*H*-pyridines **16** were investigated and corroborated and explained by DFT calculations.



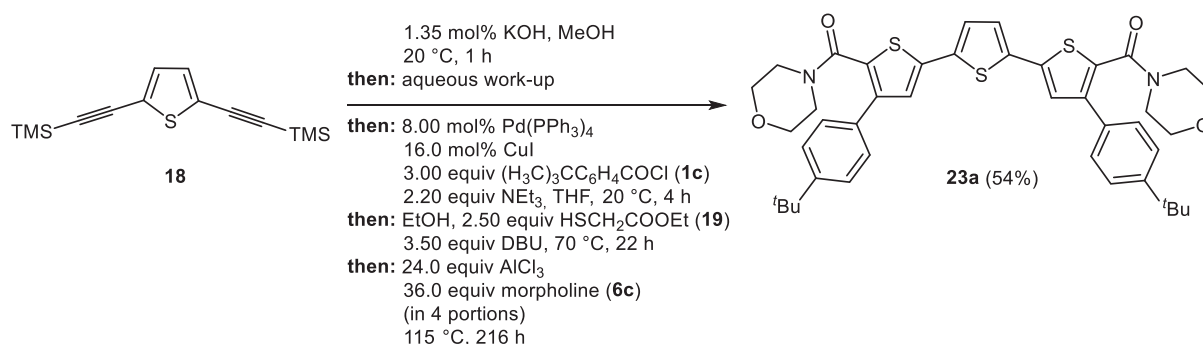
Scheme 7: Michael addition-cyclocondensation sequence for the synthesis of *1H*-pyridines **16**.

Using ethyl 2-mercaptoacetate (**19**) in a pseudo-five-component synthesis starting from acid chlorides **1** and terminal alkynes **2** terthiophene-5,5"-diethyl esters **20** can be generated. These terthiophene-5,5"-diethyl esters **20** were used in a microwave-assisted amidation reaction mediated by aluminium trichloride and eleven terthiophene-5,5"-diamides **23** could be synthesized (Scheme 8).



Scheme 8: Amidation reaction for the synthesis of terthiophene-5,5"-diamides **23**.

For the morpholine derivative **23a** the reaction could be started from the 2,5-diethynylthiophene in a *pseudo*-seven-component synthesis. The terthiophene-5,5"-diethyl ester **20a** can be generated *in-situ* with ethyl mercaptoacetate (**19**) in an alkylation-Michael addition-cyclocondensation sequence. By the addition of morpholine (**6c**), the desired terthiophene-5,5"-diamide **23a** was obtained.



Scheme 9: Alkynylation-Michael addition-cyclocondensation-amidation reaction of 2,5-diethynylthiophene **18** to morpholine derivative **23a**.

The electrochemical and photophysical properties of the different acceptor-substituted terthiophenes **20**, **22** and **23** were investigated and compared.

4. Einleitung und Zielsetzung

Heterocyclen sind ubiquitär. Sie sind allgegenwärtig in der Natur, mit vielfältiger Anwendung in der Industrie, aber vor allem in allen Bereichen unseres Lebens. In der Natur kommen sie in den verschiedensten Formen vor und besitzen immense biochemische Bedeutung – „die Moleküle des Lebens“. Die Einsatzmöglichkeiten von Heterocyclen in der Chemie, Biologie, Medizin, Landwirtschaft und Industrie sind zahlreich.^[1]

Als heterocyclische Verbindung werden cyclische Verbindungen bezeichnet, die mindestens ein zum Kohlenstoffatom verschiedenes Atom (das Heteroatom) besitzen, meistens ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom.^[2] Die Heterocyclenchemie erlebte einen Aufschwung als neues Forschungsgebiet aufgrund von multidimensionalen Fortschritten in der Organischen Chemie im neunzehnten Jahrhundert. Das Ende des zweiten Weltkrieges war geprägt von einem riesigen Ausbruch an Forschung im Bereich der Heterocyclen. Bis heute sind mehr als die Hälfte von sechs Millionen aufgezeichneten Verbindungen im „Chemical Abstracts Service“ Heterocyclen. Schätzungsweise mehr als siebzig Prozent aller Arzneimittel heutzutage besitzen mindestens einen Heterocyclen in ihrer Struktur.^[3]

Schon seit tausenden von Jahren wurden Kranke weltweit mit Heilmitteln, die aus der Natur gewonnen wurden, geheilt. Als Quellen wurden vor allem Blätter, Früchte, Rinden und Kräuter verwendet. Bis vor einiger Zeit war noch nicht bekannt, dass erfolgreiche traditionelle Behandlungen von dieser Art häufig durch die Anwesenheit von heterocyclischen Verbindungen, die aus Pflanzen, Tieren oder Insekten isoliert wurden, begründet waren.^[4]

Schon 2735 v. Chr. berichtete Shen Nung, ein gebildeter chinesischer Kaiser, von dem Kraut Ch'ang Shan, welches hilfreich in der Verwendung bei Fieber war.^[5] Später wurde festgestellt, dass Ch'ang Shan Dichroine,^[6] wie zum Beispiel β -Dichroin,^[7] enthält (Abbildung 1, links).

Das erste synthetische Medikament, welches einen Heterocyclen enthält, ist vermutlich Antipyrin, heute Phenazon genannt (Abbildung 1, rechts). Dabei handelt es sich um ein Pyrazolonderivat, welches wie Aspirin eine fiebersenkende Wirkung besitzt. Knorr benutzte Fischers Entdeckung von Phenylhydrazin zur Synthese von Antipyrin, welches 1883 zum Patent angemeldet wurde.^[8]

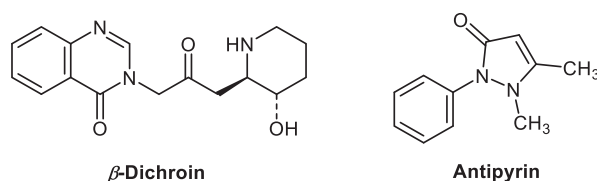


Abbildung 1: Struktureller Aufbau von β -Dichroin und Antipyrin.

Das zwanzigste Jahrhundert kann als Zeitalter der Medikamentenrevolution angesehen werden. Medikamente, die in den letzten hundert Jahren synthetisiert wurden, konnten die

Sterblichkeitsrate vieler Krankheiten senken und sorgten für die Linderung einer großen Anzahl an Leiden.

Die Verwendbarkeit von Heterocyclen in der medizinischen Chemie kann aus deren Anwesenheit in notwendigen Aminosäuren von Histidin und Tryptophan bis zur DNA und RNA abgelesen werden.^[3] Die DNA ist das wohl bekannteste Beispiel. Im Jahre 1944 stellte Avery fest, dass unsere Erbinformation, also unser genetischer Code, in der DNA verschlüsselt ist, welche sich in jeder lebenden Zelle befindet.^[9] Ein Jahrzehnt später entdeckten Watson und Crick wie die Erbinformationen von einer Generation auf die nächste weitergegeben wird und erhielten hierfür den Nobelpreis.^[10] Sie zeigten, dass Cytosin, Thymin, Adenin und Guanin (Abbildung 2) - Derivate von den bekannten Stickstoffheterocyclen Pyrimidin und Purin - für die Verschlüsselung aller genetischer Informationen verantwortlich sind und schlugen einen Mechanismus vor, wie diese Information von Generation zu Generation weitergegeben wird.^[4]

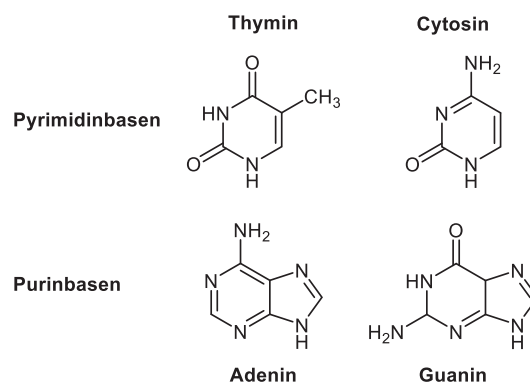


Abbildung 2: Struktureller Aufbau der Pyrimidin- und Purinbasen.

Neben dem Einsatz in Medikamenten und dem Vorkommen von Heterocyclen in unserem Körper findet die Heterocyclenchemie auch Anwendung in unserem alltäglichen Leben. Sie leistet dabei einen großen Beitrag zur Lösung von globalen Problemen in der menschlichen Gesellschaft des einundzwanzigsten Jahrhunderts. In manchen Fällen scheint dies jedoch nur auf lange Sicht realistisch, da der aktuelle Erfolg nur bescheiden ist.^[11] Gleichzeitig gibt es aber auch viele Gebiete, wo der Fortschritt abschätzbar ist und der Einsatz von neuartigen Technologien auf Basis von heterocyclischen Verbindungen schon statt findet oder für die nähere Zukunft erwartet wird. Zum Beispiel fordern die abnehmenden Treibstoffreserven die dringende Suche nach Alternativen und erneuerbaren Energiequellen. Ein sich rapide entwickelndes Gebiet sind Biokraftstoffe. Diese können in einer geeigneten Form aus überschüssigen Pflanzenmaterialien, wie zum Beispiel Zuckerrohr, Algen und landwirtschaftlichem Abfall gewonnen werden. Als Biokraftstoff eignet sich unter anderem Bioalkohol, jedoch hat dieser den Nachteil, dass er eine hohe Flüchtigkeit und Hygroskopie aufweist und eine geringe Energiedichte besitzt. Eine Alternative zum Bioalkohol könnten daher Furanderivate wie 2,5-Dimethylfuran darstellen. Im Gegensatz zum Alkohol hat dieses eine

höhere Energiedichte (40 %), einen höheren Siedepunkt und eine geringere Wasserlöslichkeit. 2,5-Dimethylfuran lässt sich effektiv über eine zweistufige Synthese^[12] aus Fructose herstellen (Abbildung 3).^[4]

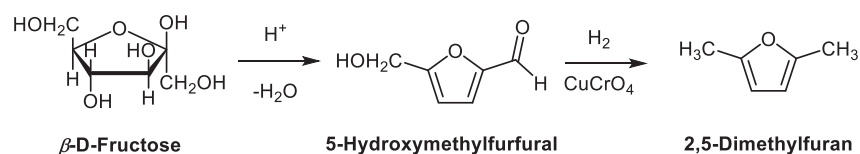


Abbildung 3: Zweistufige Synthese ausgehend von Fructose zur Darstellung von 2,5-Dimethylfuran.

Ein anderes Gebiet für erneuerbare Energien stellen Solarzellen dar. Auch hier kommen heterocyclische Verbindungen zum Einsatz. Ein bekanntes Beispiel für farbstoffsensibilisierte Solarzellen sind die von Grätzel entwickelten Rutheniumkomplexe mit Di- und Tripyridinen (Abbildung 4).^[13] Neben anorganischen Verbindungen lassen sich auch organische Verbindungen die Heterocyclen enthalten für den Aufbau von Solarzellen verwenden.^[14]

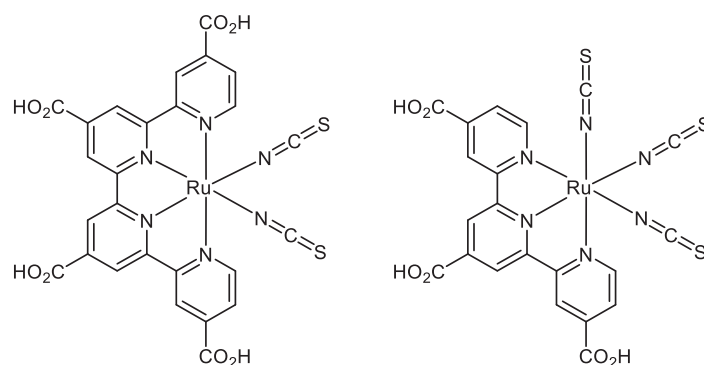


Abbildung 4: Beispiele für Rutheniumkomplexe zum Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

Ein weiteres Beispiel ist die Solarenergiespeicherung. Bestimmte organische Substanzen, Heterocyclen eingeschlossen, können Sonnenlicht absorbieren und speichern diese Energie, indem sie in ein elektronenreicheres Produkt übergeführt werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind *N,N'*-disubstituierte Indigoderivate, welche einer *trans-cis* Photoisomerisierung unterzogen werden (Abbildung 5).^[4, 15]

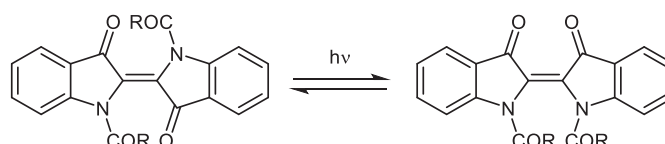


Abbildung 5: Beispiel für Photoisomerisierung zur Solarenergiespeicherung.

Auch in der Entwicklung von Elektronik spielen Heterocyclen als Organische Materialien eine entscheidene Rolle, jedoch war dies nicht immer der Fall. Bis in die späten Sechziger wurde dieses Feld von anorganischen Materialien dominiert. Die Situation änderte sich jedoch, als herausgefunden wurde, dass manche Organischen Materialien auch Elektrizität leiten können. Heutzutage werden Organische Materialien unter anderem im Aufbau von Photoelementen,

Kondensatoren, Dioden, Batterien, chemischen Sensoren und Transistoren verwendet. Eines der sich am schnellsten entwickelnden Felder ist die Elektrolumineszenz von organischen Verbindungen. Dieses Phänomen ist seit den frühen Sechzigern bekannt, fand aber keine praktische Anwendung, da die organischen Elektrolumineszenzdioden zu dieser Zeit nicht mit ihren anorganischen Gegenstücken konkurrieren konnten.^[16] Der Durchbruch gelang im Jahr 1987, als Untersuchungen über eine doppelschichtige Hochleistungsleuchtdiode veröffentlicht wurden. Das Gerät setzte sich aus einem 8-Hydroxychinolin-Aluminium-Komplex als Elektronenleiterschicht und einem aromatischen Amin als Lochleiterschicht zusammen (Abbildung 6).^[17]

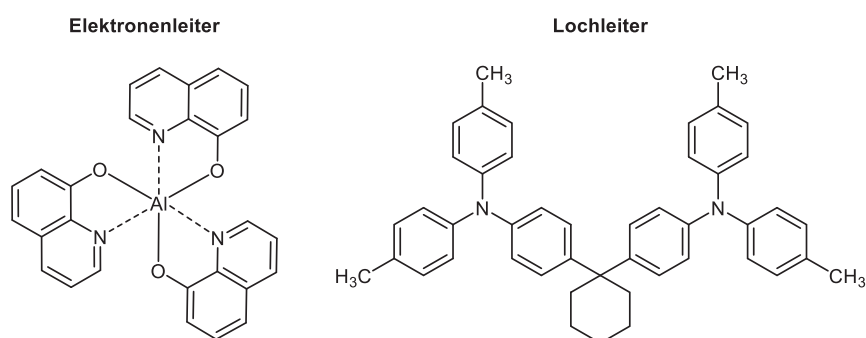
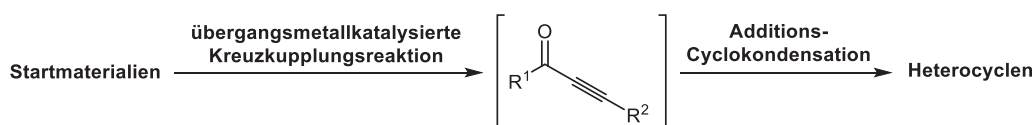


Abbildung 6: Beispiele für Elektronen- und Lochleitermaterialien.

Heutzutage werden OLEDs vor allem in alltäglichen elektronischen Geräten eingesetzt, wie Mobiltelefonen, Digitalkameras oder Musikanlagen in Autos. Universitäten und Industrielabore auf der ganzen Welt versuchen jedoch fortlaufend die Materialien zu verbessern, um ihre Leistung an die Anforderung der Industrie und der alltäglichen Anwendung anzupassen.^[16]

Als Synthesebaustein für Heterocyclen eignen sich unter anderem Alkinone. Sie sind einfach über übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zugänglich. Aufgrund von milden Reaktionsbedingungen lassen sie sich *in situ* in Additions-Cyclokondensationsreaktionen in eine große Anzahl von verschiedenen Heterocyclen überführen. Dadurch lassen sich eine große Vielzahl an Substitutionsmustern einführen. Somit können nicht nur verschiedene Klassen an Heterocyclen synthetisiert werden, sondern auch unterschiedlich substituierte Verbindungen mit dem gleichen Grundgerüst. Durch die Untersuchung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklassen lassen sich auf diesem Weg schnell Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erklären (Schema 10).^[18]



Schema 10: Darstellung von Heterocyclen über Alkinone.

Auf Basis dieses Konzeptes war es Ziel dieser Arbeit diversitätsorientierte Synthesen für verschiedene Heterocyclen über Cyclokondensationsreaktionen von Alkinonen und

CH-aciden Estern zu entwickeln. Dabei wurde der Fokus auf vier verschiedene Heterocyclenklassen gelegt, woraus sich die folgenden vier Ziele ergaben:

I. α -Pyrone

Auf Basis der modifizierten Sonogashira-Reaktion^[19] zwischen einem Säurechlorid und einem terminalem Alkin sollte das generierte Alkinon *in situ* in einer Michael-Additions-Cyclo-kondensationsreaktion mithilfe von Malonsäureestern zu α -Pyrone umgesetzt werden, um so einen einfachen Zugang zu substituierten α -Pyrone zu erhalten. Diese Dreikomponentenreaktion sollte genutzt werden, um eine Substanzbibliothek mit unterschiedlichen Substitutionsmustern aufzubauen.

II. α -Pyridone

Die Dreikomponentenreaktion von α -Pyrone ausgehend von Säurechloriden und terminalen Alkinen sollte durch eine Amidierungsreaktion erweitert werden. Durch die Zugabe von Aminen sollten diese α -Pyrone in die entsprechenden α -Pyridone überführt werden. Auch hier lässt sich durch die Variation der Startmaterialien die Substitution am α -Pyridon variieren.

III. 3-Cyano- α -pyrone und 1H-Pyridine

Zunächst sollten in einer Sonogashira-Reaktion oder in einer Kumada-Sonogashira-Reaktion^[20] systematisch verschiedene Alkinone mit elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten dargestellt werden. Ausgehend von diesen isolierten Alkinonen sollten mithilfe von Ethylcyanoacetat verschiedene 3-Cyano- α -pyrone und 1H-Pyridine dargestellt und der Einfluss der Substituenten auf die Produktbildung untersucht werden. Des Weiteren sollte der Einfluss des Substitutionsmusters auf die photophysikalischen Eigenschaften der beiden heterocyclischen Verbindungen genauer untersucht werden.

IV. Terthiophene

Neben einfachen Heterocyclen lassen sich auch Thiophenoligomere ausgehend von Alkinonen in einer *Pseudo*-Fünfkomponentenreaktion darstellen.^[21] Durch eine Amidierungsreaktion mit verschiedenen Aminen sollten verschiedene 5,5"-diacceptorsubstituierte Terthiophene dargestellt werden. Die synthetisierten Terthiophen-5,5"-diamide sollten dann zusammen mit den estersubstituierten 5,5"-Terthiophenen und dem cyanosubstituierten 5,5"-Terthiophen auf ihre elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters untersucht werden.

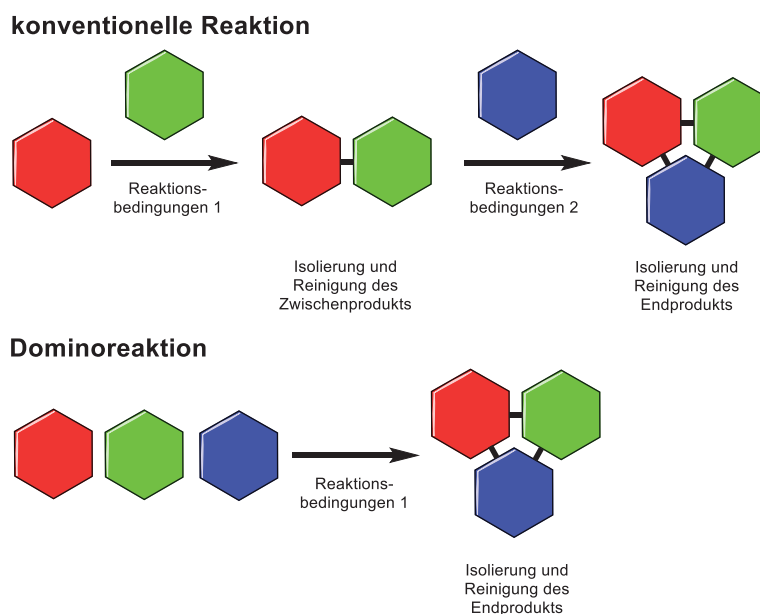
5. Allgemeiner Teil

5.1. Multikomponentenreaktionen

Heutzutage hat die Synthesechemie ein Niveau erreicht, bei dem es möglich ist fast jedes Molekül mit einer komplexen Struktur oder einer maßgeschneiderten Funktionalität zu synthetisieren. Jedoch werden aufgrund von Rohstoffknappheit die grundlegenden Prinzipien der Effizienz und Wirksamkeit in der Organischen Synthese maßgeblich. Ansprüche wie Einfachheit, Sicherheit, Kürze, Selektivität, vollständiger Umsatz, gute Ausbeuten, Umweltfreundlichkeit, gut zugängliche Ausgangsstoffe und Diversität stellen somit entscheidene Kriterien für das Finden der „idealen Synthese“ dar.^[22] Dabei sollten vorzugsweise alle Transformationen selektiv in einem Reaktionsgefäß stattfinden und am Ende sollte nur ein Isolierungs- und Reinigungsschritt zum Erhalten des gewünschten Produkts durchgeführt werden müssen.^[23]

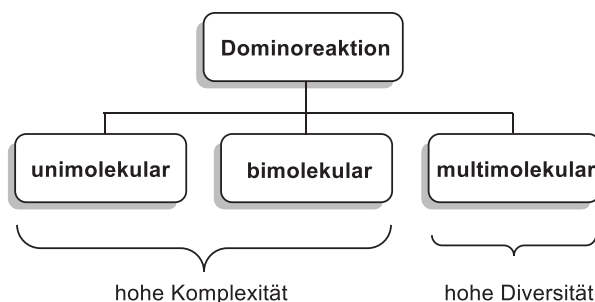
Die gängige Prozedur für die Synthese von organischen Molekülen ist das schrittweise Knüpfen der individuellen Bindungen im Zielmolekül, wobei jede Zwischenstufe isoliert wird.

Effizienter ist es mehrere Bindungen in einer Sequenz zu knüpfen, ohne die jeweiligen Zwischenstufen zu isolieren. Diese Art von Reaktion reduziert die Menge an Abfallprodukten, da im Vergleich zur stufenweisen Reaktion der Verbrauch an Lösungsmitteln, Ausgangsstoffen, Adsorptionsmitteln und Energie deutlich geringer ist. Außerdem wird auch die Arbeitszeit wesentlich verkürzt. Dieser Reaktionstyp erlaubt also eine ökonomisch und ökologische Produktion. Diese Art von Transformation wird als Dominoreaktion bezeichnet (Schema 11).^[24]



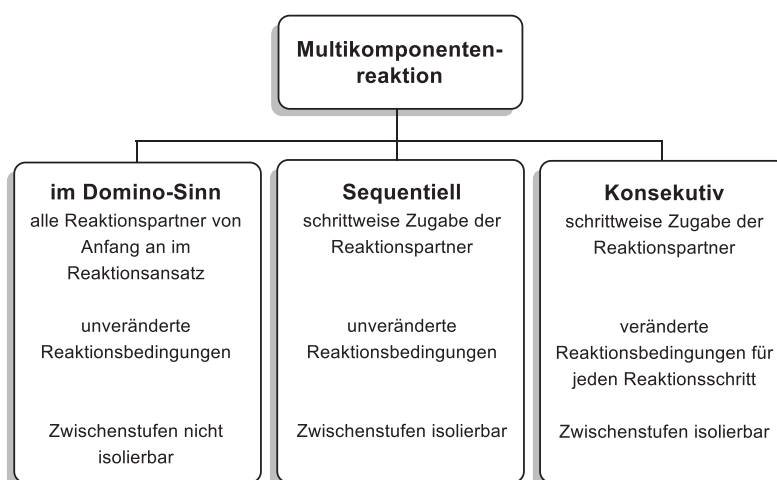
Schema 11: Schematischer Aufbau einer konventionellen Synthese und einer Dominoreaktion.^[25]

Die Dominoreaktion kann auf Basis der molekularen Komplexität der Sequenz, also der Anzahl der Reaktionspartner, die beteiligt sind, in drei Kategorien unterteilt werden (Schema 12). Bei der uni- und bimolekularen Dominoreaktion sind nur ein beziehungsweise zwei Reaktionspartner an der Reaktion beteiligt, jedoch hat jede gebildete Funktionalität eine neue Transformation zur Folge. Dadurch nimmt die molekulare Komplexität zu. Die dritte Klasse wird als multimolekulare Dominoreaktion oder auch Multikomponentenreaktion (MCR, (engl.) multi-component reaction) bezeichnet.^[26]



Schema 12: Kategorisierung von Dominoreaktionen.^[26]

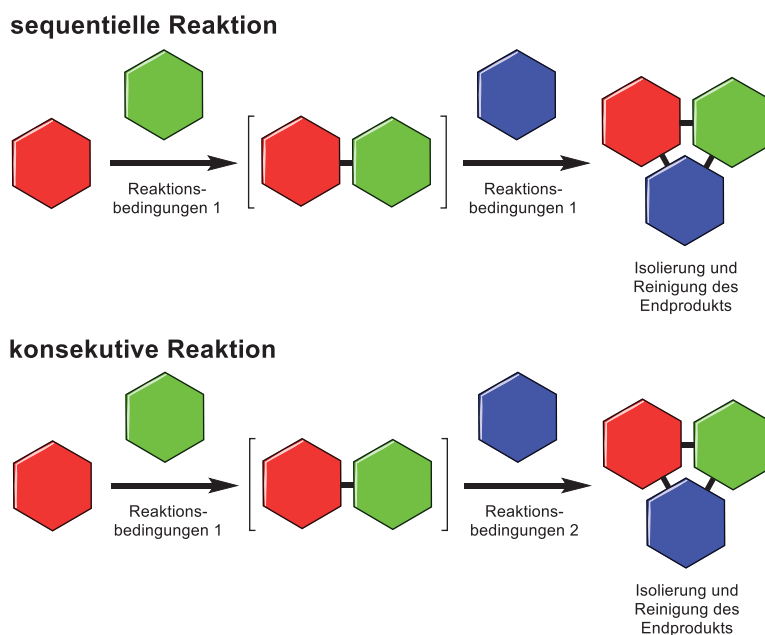
Bei MCR sind drei oder mehr Ausgangsstoffe an der Bildung des Produktes beteiligt und für gewöhnlich sind alle Atome dieser Verbindungen am Ende im Zielmolekül enthalten.^[27] Damit zeigt die MCR deutliche Vorteile gegenüber uni- und bimolekularen Dominoreaktionen. Neben der einfachen Zugänglichkeit und hohen Diversität der Ausgangsstoffe versprechen MCR eine hohe Konvergenz und umfangreiches Forschungspotential. Mit der Art der Zugabe der Ausgangsstoffe und der Wahl der Reaktionsbedingungen lassen sich MCR in drei Kategorien unterteilen (Schema 13).



Schema 13: Kategorisierung von Multikomponentenreaktionen.^[26]

Befinden sich alle Reaktionspartner von Anfang an im Reaktionsansatz und lassen sich die Zwischenstufen aufgrund von zu hoher Reaktivität nicht isolieren, so spricht man von einer Multikomponentenreaktion im Domino-Sinn. Werden die Reaktionspartner in einer definierten

Reihenfolge schrittweise zur Reaktion zugegeben, so dass sich die jeweiligen Zwischenstufen bilden können, ohne dass dabei jedoch die Reaktionsbedingungen verändert werden, spricht man von einer sequentiellen MCR (Schema 14, oben). Hierbei sind die Zwischenstufen isolierbar. Werden die Reaktionsbedingungen jedoch für jeden Reaktionsschritt verändert, angepasst an die jeweiligen Bedingungen, die für die Bildung der Zwischenstufe benötigt werden, wird von einer konsekutiven MCR gesprochen (Schema 14, unten).^[26]

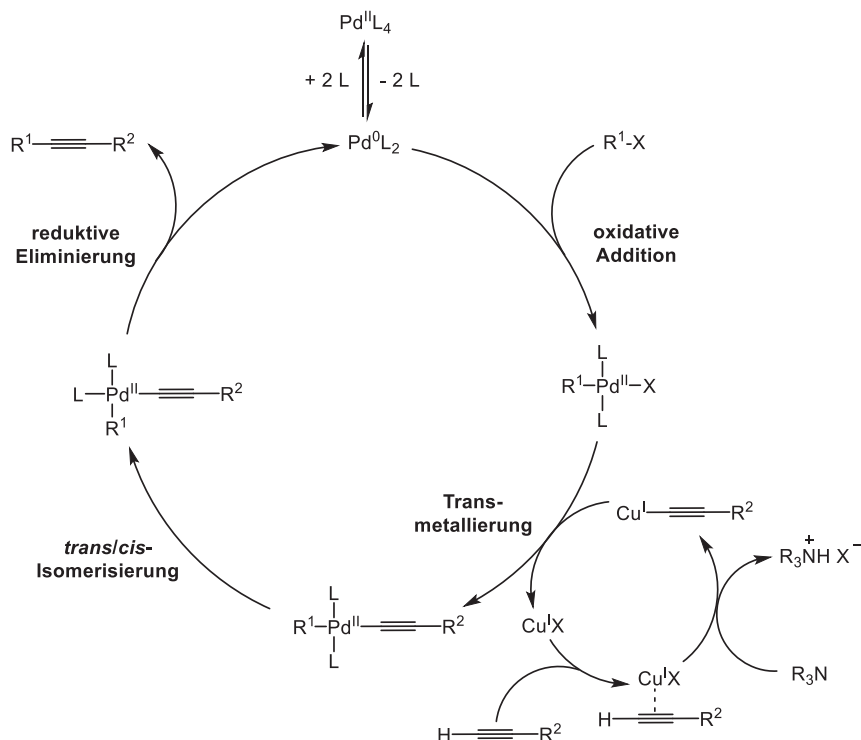


Schema 14: Schematischer Aufbau einer sequentiellen und einer konsekutiven Reaktion.

Die Synthesen nach Strecker^[28] zur Darstellung von α -Aminonitrilen und nach Hantzsch^[29] zur Darstellung von Dihydropyridinen gehören zu den ältesten MCR. Weitere bekannte Drei- und Vierkomponentenreaktionen sind unter anderem die Synthesen nach Biginelli,^[30] Mannich,^[31] Passerini^[32] und Ugi.^[33]

In den letzten Jahren ist das Interesse an MCR deutlich angestiegen, da sich mit dieser Methode schnell und effizient Substanzbibliotheken aus niedermolekularen organischen Verbindungen aufbauen lassen. Damit lassen sich also diversitätsorientierte Synthesen erreichen, wobei sich funktionale und strukturelle Diversität vereinigen lassen. Diese Herangehensweise findet eine breite Anwendung in der Entdeckung und Entwicklung von biologischen und pharmazeutischen Strukturen.^[34] Die MCR bieten somit viele Vorteile. Zum einen sind eine hohe Anzahl an Zielmolekülen mit wenig synthetischen Aufwand zugänglich. Eine Dreikomponentensynthese kann aufgrund der hohen Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten tausend verschiedene Zielmoleküle aus einer Variation von nur zehn Komponenten ergeben. Es lassen sich mit geringem Aufwand Substanzbibliothek mit unterschiedlichem Substitutionsmuster zur Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erzeugen.^[35]

Der exakte Mechanismus der Kupfer-cokatalysierten Sonogashira-Reaktion ist nicht bekannt. Wahrscheinlich läuft die Reaktion jedoch über zwei unabhängige Katalysezyklen ab, bestehend aus einem Palladiumcyclus und einem Kupfercyclus (Schema 16). Als Base ist beispielhaft ein Trialkylamin dargestellt.



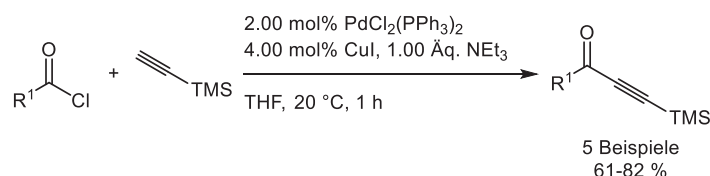
Schema 16: Vermuteter Mechanismus für die Kupfer-cokatalysierte Sonogashira-Reaktion.^[37b]

Der Palladiumcyclus startet ausgehend von einer katalytisch aktiven Spezies Pd(0)L₂. Hierzu muss zunächst der Pd(II)-Komplex (Pd(II)L₄), wie zum Beispiel PdCl₂(PPh₃)₂, in die aktive Spezies überführt werden. Dies geschieht entweder durch die Reaktion mit Alkynylcupraten oder der Base.^[44] Mithilfe der katalytisch aktiven Spezies Pd(0)L₂ kommt es zur oxidativen Addition mit dem Aryl- oder Vinylhalogenid, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.^[45] Parallel dazu wird im Kupfercyclus mithilfe der Base und einem π -Alkin-Kupfer-Komplex das Kupferacetylid gebildet. Im Transmetallierungsschritt wird das Kupferacetylid mit dem Palladium-Aryhalogenid-Komplex umgesetzt. Anschließend erfolgt eine *trans/cis*-Isomerisierung und in der reduktiven Eliminierung wird das gewünschte Alkin gebildet und freigesetzt. Die katalytisch aktive Spezies Pd(0)L₂ wird außerdem zurückgewonnen und ein neuer Katalysecyclus kann beginnen.^[37b, 46]

5.3. Alkinone

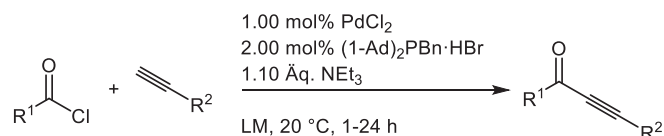
Alkinone stellen wertvolle synthetische Intermediate zur Darstellung von Heterocyclen dar. Reaktive, bifunktionale Alkinone lassen sich unter anderem durch Oxidation des

entsprechenden Propargylalkohols, katalytische Oxidation von Alkinen oder Eliminierungsreaktionen von Aminonalkenen darstellen.^[47] Jedoch eignen sich auch Übergangsmetallkatalysierte Methoden, wie die Sonogashira-Reaktion für die Darstellung von Alkinonen. Neben Arylhalogeniden lassen sich auch Säurechloride mit terminalen Alkinen in der Sonogashira-Reaktion umsetzen und es kommt zur Bildung von Alkinonen. In anfänglichen Methoden wurde die Base als Lösungsmittel verwendet.^[48] Im Arbeitskreis Müller wurde jedoch von Karpov 2003 eine modifizierte Methode entwickelt, bei der nur stöchiometrische Mengen an Base benötigt werden (Schema 17), hierbei wurde das Säurechlorid mit TMSA zu dem entsprechenden TMS-substituierten Alkinon umgesetzt.^[19]



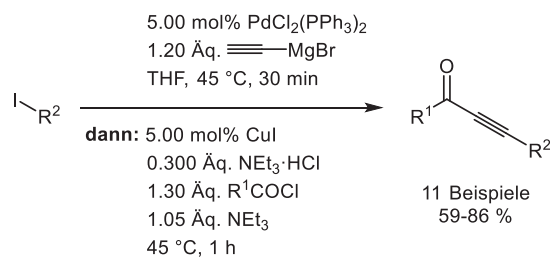
Schema 17: Synthese von Alkinonen nach Karpov.

Neben der gängigen Methode für die Kupplung mit Palladium und Kupfer konnte von Nordmann auch eine kupferfreie Variante entwickelt werden (Schema 18). Dadurch ließ sich das Lösungsmittelspektrum auf 1,4-Dioxan, Toluol, Dichlormethan, Dichlorethan und Acetonitril erweitern (Schema 18). Hierbei erwiesen sich besonders Dichlormethan und Acetonitril als effektive Lösungsmittel für nachfolgende Michael-Additionen in Multikomponentenreaktionen.^[49]



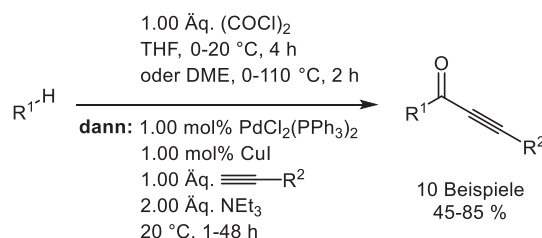
Schema 18: Synthese von Alkinonen nach Nordmann.

Eine Methode, wobei das terminale Alkin *in situ* generiert wird, wurde von Götzinger entwickelt. Hier wird das Alkinon in einer zweistufigen Dreikomponentenreaktion, ausgehend von Aryliodiden, Ethynylmagnesiumbromid und Säurechloriden, dargestellt. Der Vorteil bei dieser Methode liegt darin, dass keine Schutzgruppe für die Darstellung der terminalen Alkinspezies benötigt wird (Schema 19). Im ersten Reaktionsschritt wird dabei in einer Kumada-Kupplung das Aryliodid mit Ethynylmagnesiumbromid zum terminalen Alkin umgesetzt. Dieses wird anschließend in einer Sonogashira-Reaktion mit einem Säurechlorid gekuppelt und ein Alkinon wird erhalten. Der Palladiumkatalysator wird hierbei aus dem ersten Reaktionsschritt wiederverwendet. Bei dieser Reaktion handelt es sich also um eine sequentiell katalysierte Reaktion.^[20]



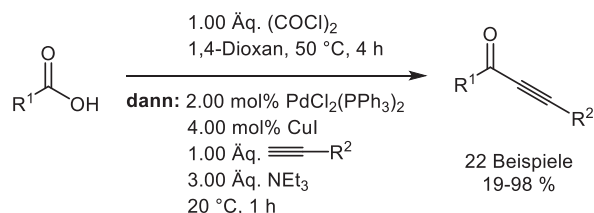
Schema 19: Synthese von Alkinonen nach Götzingler.

Neben Säurechloriden lässt sich auch Oxalylchlorid als Ausgangsverbindung einsetzen. Hierbei kann zu einem in einer Glyoxylierung das Oxalylchlorid mit einem elektronenreichen π -Nucleophil in einer Lewis-Säure-freien Friedel-Crafts-artigen Reaktion in ein Glyoxylsäurechlorid überführt werden. Dieses kann dann in einer palladium- und kupferkatalysierten Decarbonylierungs-Sonogashira-Reaktion zum entsprechenden Alkinon übergeführt werden (Schema 20).^[50]



Schema 20: Synthese von Alkinonen nach Merkul.

Zum anderen können mit Oxalylchlorid Carbonsäuren in einer Aktivierungsreaktion zu den entsprechenden Säurechloriden umgesetzt werden. Diese können anschließend in einer Sonogashira-Reaktion zu den entsprechenden Alkinonen umgesetzt werden (Schema 21). Durch den Einsatz von Carbonsäuren lässt sich ein große Bandbreite an (Hetero)Aryl-substituenten am Alkinon einführen.^[51]



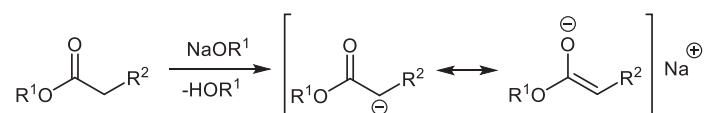
Schema 21: Synthese von Alkinonen nach Boersch.

Damit ergeben sich eine Vielzahl von Darstellungsmethoden von Alkinonen, welche mit relativ milden Reaktionsbedingungen auskommen und ein breites Spektrum an Substratvariation bieten.^[52]

5.4. Reaktionen von CH-aciden Estern

CH-acide Esterverbindungen besitzen eine „aktivierte“ CH₂-Gruppe in α -Position zum Carbonylkohlenstoff. Aufgrund der ähnlichen Elektronegativität zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff zählen unsubstituierte Kohlenwasserstoffe zu den schwächsten Säuren in der Organischen Chemie. Liegt dieser Kohlenwasserstoff jedoch in α -Position zu einer ungesättigten Carbonyl- oder Nitrilgruppe, so wird die Acidität an dieser Position signifikant erhöht. Der pK_a-Wert dieser α -Wasserstoffatome liegt bei Aldehyden und Ketonen zwischen 19 und 21. Im Vergleich dazu besitzen Moleküle mit unsubstituierten Kohlenstoffen wie Ethen und Ethin pK_a-Werte von 44 und 25. Diese CH-Bindungen haben somit eine geringere Acidität.

Durch eine starke Base, wie zum Beispiel ein Alkoholat, kann von CH-aciden Estern ein Wasserstoffatom in der α -Position abgespalten werden. Das daraus resultierende Carbanion wird als Enolat-Ion bezeichnet (Schema 22).



Schema 22: Reaktion vom CH-aciden Estern mit starken Basen.

Die erhöhte Acidität des α -Wasserstoffatoms kommt unter anderem durch die Stabilisierung der negativen Partialladung in der α -Position durch den induktiven Effekt der positiv polarisierten Carbonylgruppe zustande. Des Weiteren kann die Ladung durch Delokalisierung (-M-Effekt) auf das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe stabilisiert werden. Die Acidität der Carbonylverbindung ist zusätzlich von dem anderen Substituenten am Kohlenstoff abhängig. Am stärksten acide ist hierbei der Aldehyd. Das Wasserstoffatom hat im Gegensatz zu einem Alkyl- oder Sauerstoffsubstituenten keine destabilisierende Wirkung. Ketone sind wiederum acider als Ester, da das zusätzliche Sauerstoffatom des Esters der Delokalisierung der negativen Ladung entgegenwirkt (Abbildung 7).^[53]

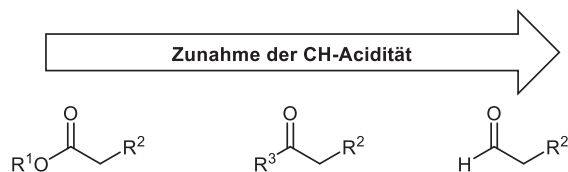
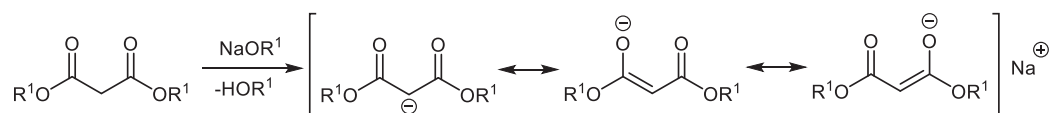


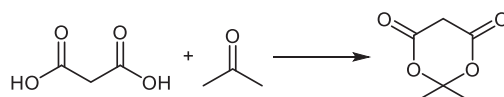
Abbildung 7: Zunehmende Acidität verschiedener Carbonylverbindungen.

Befindet sich an der CH-aciden CH₂-Gruppe noch eine weitere Estergruppe, wie zum Beispiel bei Malonsäureestern, so nimmt die Acidität zu, da die negative Ladung auf beide Carbonylgruppen delokalisiert werden kann (Schema 23).



Schema 23: Reaktion vom Malonsäureestern mit starken Basen.

Malonsäurediethylester hat einen pK_a -Wert von 13. Ein Molekül mit ähnlicher Struktur, jedoch deutlich höherer Acidität, ist die Meldrum-Säure. Hierbei handelt es sich um einen cyclischen Malonsäureester mit einem pK_a -Wert von 5, welcher sich aus Malonsäure und Aceton darstellen lässt (Schema 24).



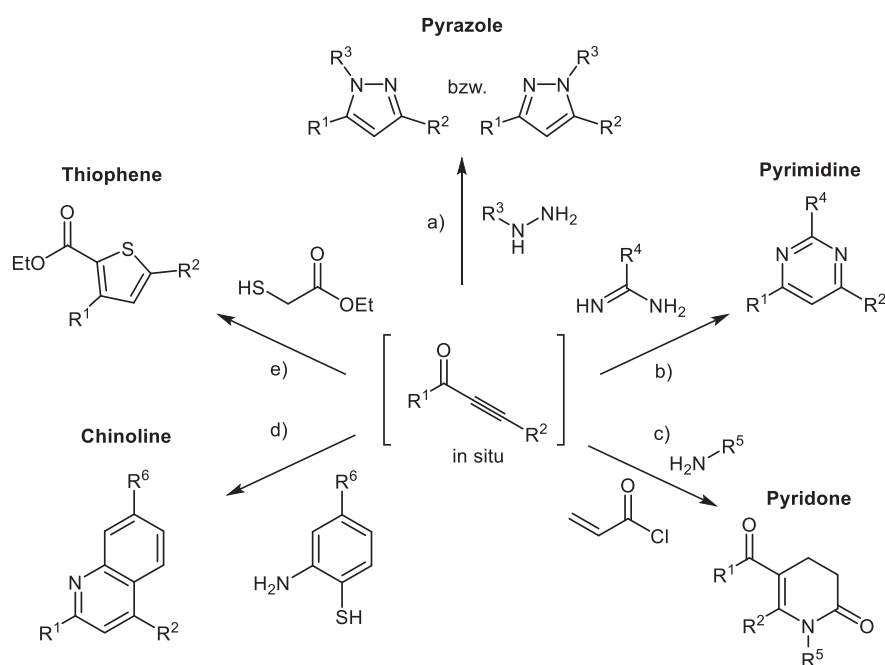
Schema 24: Darstellung von Meldrum-Säure.

Durch die erhöhte Acidität eignen sich Malonsäureester besonders gut für eine elektrophile Substitution. Dabei greift das durch eine starke Base gebildete Carbanion als Nucleophil ein elektrophilen Kohlenstoff in Halogenalkanen, Carbonylverbindungen, Alkenen oder Alkinen an. Bekannte Namensreaktionen, die nach diesem Prinzip verlaufen, sind die Knoevenagel-Alkenylierung, die Michael-Addition und die Claisen-Esterkondensation.^[54]

5.5. Synthese von Heterocyclen ausgehend von Alkinonen

Ausgehend von Alkinonen lassen sich die unterschiedlichsten Heterocyclen darstellen (Schema 25). Das Alkinon stellt einen effizienten Michael-Acceptor dar und kann in einer Michael-artigen Cyclokondensation mit bifunktionalisierten Nucleophilen zu den entsprechenden Heterocyclen umgesetzt werden. Die Reaktion ist für gewöhnlich sehr regioselektiv, da der nucleophilere Teil die Michael-Addition einleitet, während der weniger nucleophile Teil für den Angriff an elektrophilen Carbonylgruppen in der Cyclokondensation verantwortlich ist. Im Arbeitskreis Müller wurden verschiedene Multikomponentensynthesen von fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen ausgehend von Alkinonen und der anschließenden Michael-Cyclokondensation etabliert.^[52, 55] Es lassen sich unter anderem stickstoffbasierte Nucleophile in der Michael-Cyclokondensation einsetzen. Mithilfe von Hydrazinderivaten können 3,5-disubstituierte und 1,3,5-trisubstituierte Pyrazole dargestellt werden (Schema 25a).^[56] Wird das Alkinon mit Amidiniumsalzen umgesetzt, kommt es zur Bildung eines sechsgliedrigen Heterocyclus mit zwei Stickstoffatomen, einem Pyrimidin (Schema 25b).^[56a, 57] Durch den Einsatz von primären Aminen kommt es zunächst zu einer Michael-Addition am Alkinon. Erfolgt anschließend die Addition von Acryloylchlorid, bildet sich nach der Cyclokondensation ein Pyridonderivat (Schema 25c).^[58] Neben *N*-Nucleophilen

lassen sich auch schwefelbasierte Nucleophile mit Alkinonen umsetzen. Kommt 2-Aminothiophenol zum Einsatz, wird in der Michael-Cyclokondensation zunächst ein Benzothiazepin gebildet. Anschließend kommt es jedoch zur Abspaltung des Schwefelatoms und ein 2,4,7-trisubstituiertes Chinolin kann dargestellt werden (Schema 25d).^[59] Durch den Einsatz eines S-Nucleophils in Verbindung mit einem Enolat wie dem Ethylmercaptoacetat kommt es ebenfalls zu einer Addition an die Dreifachbindung des Alkinons. Bei der anschließenden Cyclokondensation wird ein Thiophen gebildet (Schema 25e).^[60] Hierbei handelt es sich um die Fiessemann-Reaktion.^[61] Wird als Säurechlorid Thiophen-2,5-dicarbonylchlorid oder als Alkin 2,5-Diethinylthiophen gewählt, so lassen sich mit der Michael-Cyclokondensation auch Oligothiophene darstellen, wobei in einer *Pseudo*-FünfkompONENTENSYNTHESE zwei Thiophen-einheiten parallel aufgebaut werden.^[21]



Schema 25: Darstellung verschiedener fünf- und sechsgliedriger Heterocyclen ausgehend von Alkinonen.

Durch den leichten Zugang zu den einzelnen Heterocyclen im Ein-Topf-Verfahren und die große Variationsmöglichkeit der Startmaterialien ist die Multikomponentenreaktion eine diversitätsorientierte Methode, um eine Vielzahl an Heterocyclen darzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mittels Sonogashira-Reaktion *in situ* generierten Alkinone eingesetzt, um unter anderem α -Pyrone und α -Pyridone zu synthetisieren.

5.6. Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyronen 5

5.6.1. Literatur und Kenntnisstand von α -Pyronen

α -Pyrone sind sechsgliedrige ungesättigte Lactone,^[62] welche ein Hauptstrukturmotiv in vielen Naturstoffen darstellen. Solche Naturstoffe lassen sich vor allem aus Tieren, Pflanzen, Meeresorganismen, Bakterien, Pilzen und Insekten isolieren.^[63] Daneben sind α -Pyrone ein wichtiger Baustein in Farbstoffen, die vielversprechende Kandidaten für die Anwendung in organischen Solarzellen sind. Hierzu führte Dong^[64] theoretische Berechnungen über eine Serie von Triphenylamin (TPA) Farbstoffen durch, die α -Pyrone als π -Brücken enthalten (Abbildung 8). Die Ergebnisse zeigen, dass die konstruierten Farbstoffe eine kleinere Bandlücke zwischen dem HOMO und dem LUMO besitzen, die Absorptionsbanden weit bathochrom verschoben sind und sich die Lichtsammlungseffizienz verbessert im Vergleich zu experimentell effizienten Sensibilisatoren aus Triphenylaminen mit Thiophenen als π -Brücken.

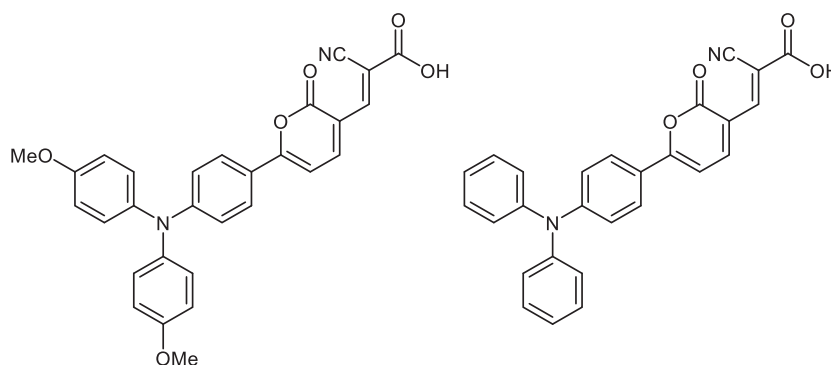
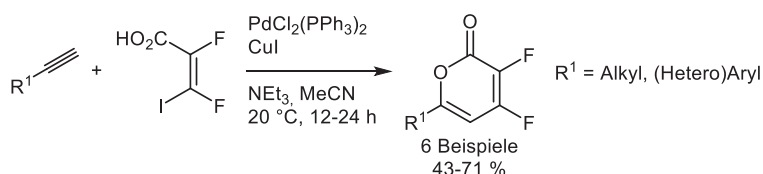


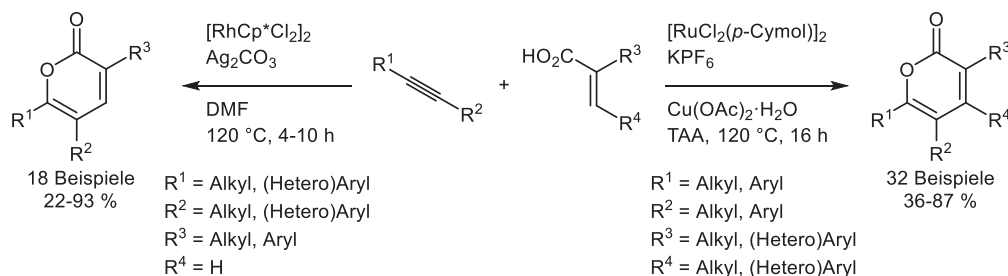
Abbildung 8: α -Pyrone als π -Brücken von Triphenylamin Farbstoffen für den möglichen Einsatz in organischen Solarzellen.

α -Pyrone weisen eine ähnliche Reaktivität wie Aromaten,^[65] Diene^[66] und Enone^[67] auf. Daher sind sie zu interessanten Synthesebausteinen in der Organischen und Medizinischen Chemie geworden.^[63a, 68] Es gibt eine große Anzahl an verschiedenen Synthesen für α -Pyrone, darunter existieren auch eine Vielzahl an Übergangsmetallkatalysierten Syntheserouten. Palladiumkatalysierte Methoden, bei denen Alkine als Startmaterialien verwendet werden, wurden von Larock,^[69] Burton^[70] und Negishi^[71] unabhängig voneinander etabliert (Schema 26).



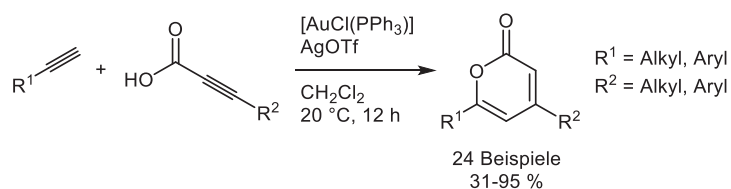
Schema 26: Palladiumkatalysierte Synthese von α -Pyronen nach Burton.

Ebenfalls ausgehend von Alkinen entwickelte die Arbeitsgruppe um Miura rhodiumkatalysierte oxidative Kupplungsreaktion zwischen substituierten Acrylsäuren mit Alkinen (Schema 27, rechts).^[72] Eine rutheniumkatalysierte Synthese zu α -Pyronen, die von den gleichen Edukten ausgeht, veröffentlichte Ackermann (Schema 27, links).^[73]



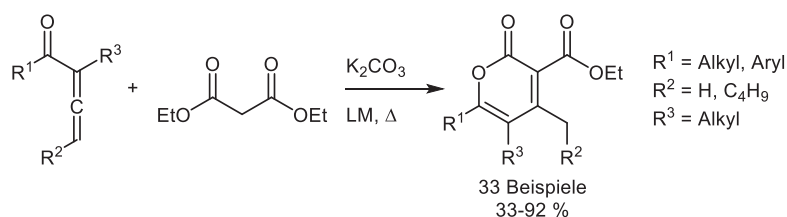
Schema 27: Rhodium- (rechts) und rutheniumkatalysierte (links) oxidative Kupplung von Acrylsäuren und Alkinen.

Ausgehend von Propiolsäuren und terminalen Alkinen lassen sich mithilfe von Goldkatalysatoren ebenfalls α -Pyrone darstellen (Schema 28).^[74] Dabei kommt es zu einer sequentiellen Aktivierung der Alkine. In einer goldkatalysierten Kupplung zwischen der Propiolsäure und dem terminalen Alkin wird zunächst als Zwischenstufe *in situ* ein Vinylpropiolat gebildet.^[75] Anschließend kommt es zu einer Cyclisierung unter erneuter Verwendung des Goldkatalysators. Aus dem gebildeten Oxocarbeniumintermediat bildet sich schlussendlich das α -Pyrone.^[76]



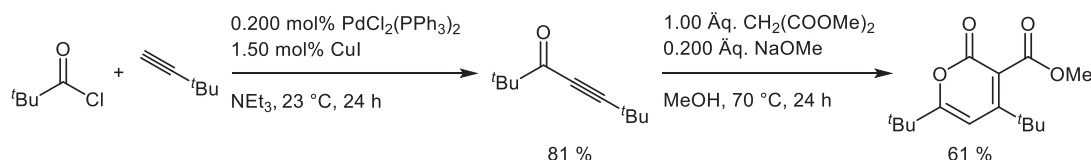
Schema 28: Goldkatalysierte Synthese von α -Pyrone ausgehend von Propiolsäuren und terminalen Alkinen.

Neben den metallkatalysierten Syntheserouten gehört auch die Additionsreaktion zwischen β -Ketoestern mit 1,2-Allenylketonen zu den gängigsten Methoden zur Darstellung von α -Pyrone (Schema 29).^[77]



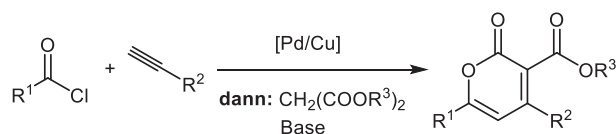
Schema 29: Additionsreaktion zwischen β -Ketoestern und 1,2-Allenylketonen.

Die 1,4-Addition von Malonsäureestern mit Alkinonen wurde das erste Mal von Kohler^[78] und Barat^[79] untersucht. Bei dieser Reaktion kommt es nach der Addition zu einer Cyclokondensation und das α -Pyrone wird gebildet. Auf Basis dieser Reaktion stellte die Arbeitsgruppe um Rheingold zunächst ausgehend von einem Säurechlorid und einem terminalen Alkin in einer Sonogashira-Reaktion das Alkinon dar. Dieses wurde isoliert und mit Malonsäuredimethylester und frisch hergestelltem Natriummethanolat zu dem entsprechenden α -Pyrone umgesetzt (Schema 30).^[80]



Schema 30: Darstellung von Alkinon und α -Pyrone ausgehend von einem Säurechlorid und einem terminalen Alkin.

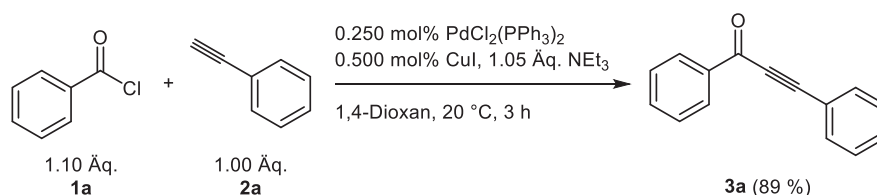
Alkinone eignen sich, wie bereits in Kapitel 5.5 beschrieben, hervorragend als *in situ* herstellbare, reaktive Zwischenstufen in diversitätsorientierten Multikomponentenreaktionen. Daher eignet sich die Synthese der α -Pyrone ausgehend von Säurechloriden und terminalen Alkinen ideal für die Umsetzung in einer Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion (AMAC-Reaktion) mit CH-aciden Estern im Rahmen einer Ein-Topf-Synthese (Schema 31).



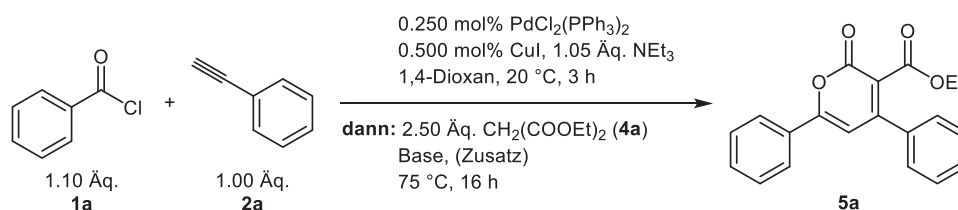
Schema 31: Synthesekonzept zur Darstellung von α -Pyrone in einer Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion (AMAC-Reaktion).

5.6.2. Optimierungstudie

Angelehnt an die Reaktionsbedingungen von Karpov^[19b] sollte zunächst die Menge der Katalysatoren bei der Sonogashira-Reaktion zwischen Säurechloriden **1** und terminalen Alkinen **2** reduziert werden. Die Katalysatorbeladung konnte hierbei von 2.00 mol% auf 0.250 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und von 4.00 mol% auf 0.500 mol% CuI reduziert werden (Schema 32).

Schema 32: Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinon **3a**.

Mit diesen optimierten Bedingungen sollte der Reaktionsschritt mit Malonsäureestern **4** zum α -Pyron **5a** im Ein-Topf-Verfahren angeschlossen werden. Hierbei wurden verschiedene Basen untersucht (Schema 33).

Schema 33: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyron **5a**.

Anders als in der Literatur beschrieben^[80b] konnte mit Natriumalkoholat kein Umsatz zum α -Pyron **5a** beobachtet werden (Tabelle 1, Eintrag 1). Daraufhin wurde eine Optimierungsstudie durchgeführt, in der weitere Basen, teilweise in Kombination mit Cosolventien, getestet wurden.

Tabelle 1: Optimierungsstudie zur Darstellung von α -Pyron **5a**.

Eintrag	Base	Zusatz	Ausbeute 5a ^[a]
1	8.00 Äq. NaOEt	-	0 %
2	8.00 Äq. NaOEt	7.00 Äq. H ₂ O	0 %
3	8.00 Äq. NaOEt	3.50 Äq. H ₂ O	0 %
4	8.00 Äq. NaOEt	17.0 Äq. EtOH	0 %
5	4.00 Äq. NaOEt	-	0 %
6	2.50 Äq. NaOEt	-	15 %
7	8.00 Äq. NaOH	-	Spuren
8	8.00 Äq. NaOAc	-	0 %
9	8.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	35 %
10	5.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	64 %
11	4.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	75 %
12	4.00 Äq. Na ₂ CO ₃	-	2 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel; [b] 2.00 Äq. Malonsäurediethylester (**4a**); [c] 1.50 Äq. Malonsäurediethylester (**4a**).

Fortsetzung von Tabelle 1: Optimierungsstudie zur Darstellung von α -Pyrone **5a**.

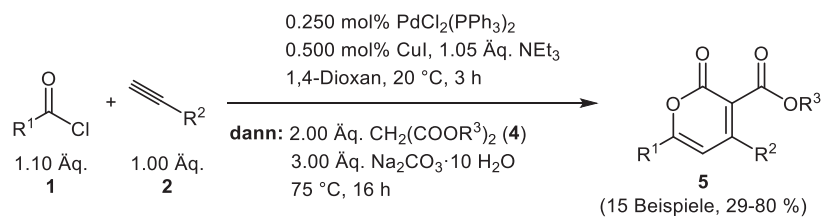
Eintrag	Base	Zusatz	Ausbeute 5a ^[a]
13	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	81 %
14	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	15.0 Äq. H ₂ O	64 %
15	2.50 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	74 %
16 ^[b]	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	78 %
17 ^[c]	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	64 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel; [b] 2.00 Äq. Malonsäurediethylester (**4a**); [c] 1.50 Äq. Malonsäurediethylester (**4a**).

Zunächst wurde versucht durch den Zusatz von Wasser (Tabelle 1, Eintrag 2-3), beziehungsweise Ethanol (Eintrag 4) einen Umsatz mit Natriumethanolat zu erzielen, jedoch konnte bei diesen Reaktionen kein α -Pyrone **5a** isoliert werden. Durch die Reduzierung auf 4.00 Äq. Natriumethanolat konnte ebenfalls kein Produkt isoliert werden (Eintrag 5), jedoch konnte durch weitere Reduzierung auf 2.50 Äq. das gewünschte Produkt in 15 % Ausbeute erhalten werden (Eintrag 6). Weder Natriumhydroxid noch Natriumacetat führten zur Produktbildung (Eintrag 7 und 8). Mit 8.00 Äq. Natriumcarbonat Decahydrat konnte eine Ausbeute von 35 % erzielt werden (Eintrag 9). Durch die weitere Reduzierung der Base auf 3.00 Äq. konnte die Ausbeute auf 81 % gesteigert werden (Eintrag 10, 11 und 13). Eine weitere Verringerung der Äquivalente führt jedoch zum Ausbeuteverlust (Eintrag 15). Wurde wasserfreies Natriumcarbonat eingesetzt, so sinkt die Ausbeute auf 2 % (Eintrag 12). Durch den Zusatz von weiterem Wasser zu Natriumcarbonat Decahydrat sinkt die Ausbeute ebenfalls (Eintrag 14). Neben der Menge an Natriumcarbonat lässt sich auch die Menge an Malonsäurediethylester (**4a**) auf 2.00 Äq. senken (Eintrag 16). Eine weitere Verringerung der Äquivalente führt jedoch ebenfalls zu einem Ausbeuteverlust (Eintrag 17).

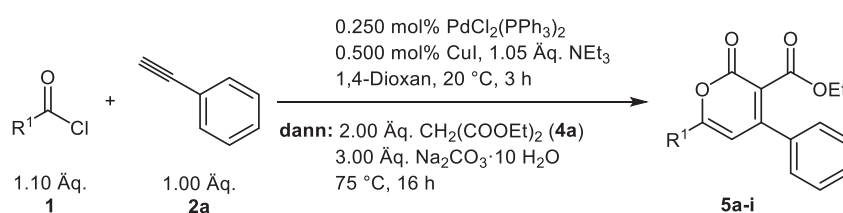
5.6.3. Synthese der α -Pyronderivate **5**

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten fünfzehn verschiedene α -Pyronderivate **5** in mäßigen bis guten Ausbeuten in einer AMAC-Reaktion dargestellt werden (Schema 34).^[81] Dabei wurde zunächst systematisch nur das Säurechlorid **1** variiert und anschließend das terminale Alkin **2**. Hierbei wurden verschiedene elektronenschiebende und -ziehende Substituenten, aber auch Heterocyclen, eingeführt. Schlussendlich wurde zusätzlich auch der Malonsäureester **4** variiert.

Schema 34: Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyrone **5**.

5.6.3.1. Variation des Säurechlorids **1**

Zunächst wurde das Säurechlorid **1** variiert, dabei wurde als terminales Alkin Phenylacetylen (**2a**) und als Malonsäureester Malonsäurediethylester (**4a**) verwendet.

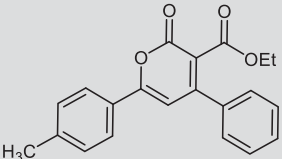
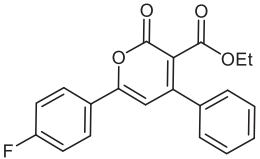
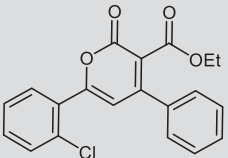
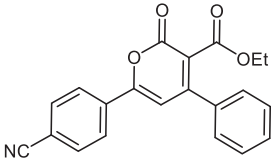
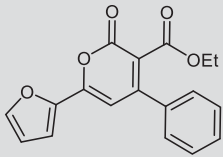
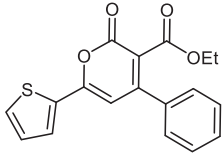
Schema 35: Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyrone **5** durch Variation des Säurechlorids **1**.

Durch die Variation des Säurechlorids **1** konnten die folgenden α -Pyronderivate **5** erfolgreich dargestellt werden:

Tabelle 2: Synthetisierte Derivate der α -Pyrone **5** durch Variation des Säurechlorids **1**.

Eintrag	Säurechlorid 1	terminales Alkin 2	α -Pyron 5 (Ausbeute)
1	$\text{R}^1 = \text{Phenyl}$ 1a	$\text{R}^2 = \text{Phenyl}$ 2a	 5a (78 %)
2	$\text{R}^1 = 4\text{-Methoxyphenyl}$ 1b	2a	 5b (29 %)
3	$\text{R}^1 = 4\text{-(tert-Butyl)phenyl}$ 1c	2a	 5c (58 %)

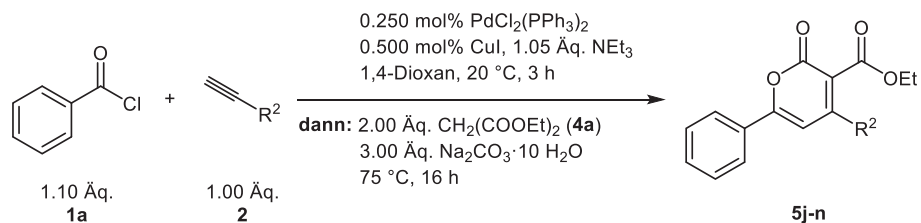
Fortsetzung von Tabelle 2: Synthetisierte Derivate der α -Pyrone **5a** durch Variation des Säurechlorids **1**.

Eintrag	Säurechlorid 1	terminales Alkin 2	α -Pyrone 5 (Ausbeute)
4	R ¹ = 4-Tolyl 1d	2a	 5d (65 %)
5	R ¹ = 4-Fluorphenyl 1e	2a	 5e (75 %)
6	R ¹ = 2-Chlorphenyl 1f	2a	 5f (80 %)
7	R ¹ = 4-Cyanophenyl 1g	2a	 5g (50 %)
8	R ¹ = 2-Furan 1h	2a	 5h (63 %)
9	R ¹ = 2-Thienyl 1i	2a	 5i (64 %)

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl elektronenschiebende (**5b-d**) als auch -ziehende (**5e-g**) Substituenten am Säurechlorid **1** eingeführt werden konnten. Dabei wurden moderate bis gute Ausbeuten erzielt. Auch heterocyclische Säurechloride ließen sich erfolgreich in der Synthese einsetzen (**5h, 5i**).

5.6.3.2. Variation des terminalen Alkins **2**

Nachdem erfolgreich gezeigt wurde, dass durch Variation des Säurechlorids **1** eine Vielzahl an α -Pyronderivaten **5** synthetisierbar sind, wurde das terminale Alkin **2** ebenfalls variiert. Als Säurechlorid wurde dafür Benzoylchlorid (**1a**) verwendet (Schema 36).



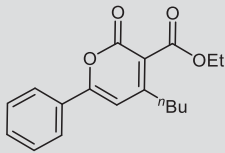
Schema 36: Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyronen **5** durch Variation des terminalen Alkins **2**.

Hierbei konnten folgende α -Pyronderivate **5** erfolgreich dargestellt werden:

Tabelle 3: Synthetisierte Derivate der α -Pyrone **5** durch Variation des terminalen Alkins **2**.

Eintrag	Säurechlorid 1	terminales Alkin 2	α -Pyron 5 (Ausbeute)
1	R ¹ = Phenyl 1a	R ² = 4-Methoxyphenyl 2b	 5j (65 %)
2	1a	R ² = 4-Tolyl 2c	 5k (54 %)
3	1a	R ² = 4-Chlorphenyl 2d	 5l (43 %)
4	1a	R ² = 4-Cyanophenyl 2e	 5m (37 %)

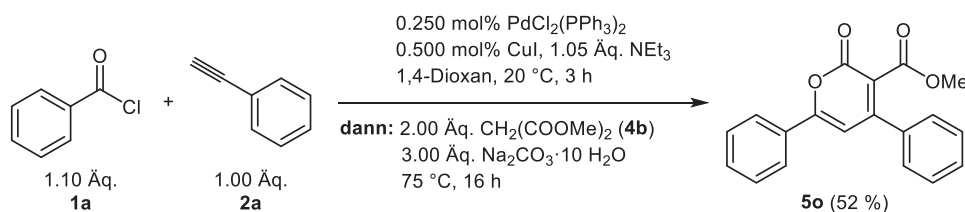
Fortsetzung von Tabelle 3: Synthetisierte Derivate der α -Pyrone **5** durch Variation des terminalen Alkins **2**.

Eintrag	Säurechlorid 1	terminales Alkin 2	α -Pyrone 5 (Ausbeute)
5	1a	R ² = <i>n</i> -Butyl 2f	 5n (48 %)

Auch bei der Variation des terminalen Alkins **2** konnte gezeigt werden, dass sowohl elektronenschiebende (**5j**, **5k**) als auch -ziehende Substituenten (**5l**, **5m**) eingeführt werden konnten. Neben den Arylsubstituenten war es zudem auch möglich ein α -Pyrone mit Alkylsubstituent (**5n**) darzustellen. Die α -Pyrone **5** wurden in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert.

5.6.3.3. Variation des Malonsäureesters **4**

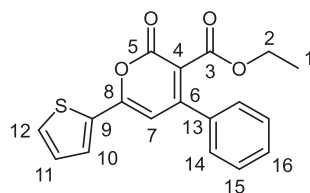
Abschließend wurde der Malonsäureester **4** variiert. Hierbei wurde Malonsäuredimethylester (**4b**) eingesetzt. Das α -Pyrone **5o** konnte in moderater Ausbeute isoliert werden (Schema 37).



Schema 37: Dreikomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyrone **5o** durch Variation des Malonsäureesters **4**.

5.6.4. Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der α -Pyrone **5** erfolgte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Zunächst sollte die Lage der Substituenten am α -Pyrone **5** genau bestimmt werden. Da sich die Signale der Wasserstoffkerne des Thiophensubstituenten im ¹H-NMR deutlich von den Signalen der Wasserstoffkerne des Phenylsubstituenten unterscheiden lassen, wurden 2D-NMR-Spektren von Ethyl-2-oxo-4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)-2H-pyran-3-carboxylat (**5i**) aufgenommen.

Abbildung 9: Lokantensatz des α -Pyrons **5i**.

Mithilfe von COSY-, HMBC-, HSQC- und NOESY-Spektren wurde die Lage der Substituenten am Ethyl-2-oxo-4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)-2H-pyran-3-carboxylat (**5i**) bestimmt. Dabei lässt sich im HMBC-Spektrum eine deutliche Kopplung des quartären Kohlenstoffkerns des Thiophens C^9 mit den Protonen des Thiophens (H^{10} , H^{11} , H^{12}) selber, aber auch mit dem Proton des α -Pyronkerns H^7 erkennen. Des Weiteren koppelt das Proton des α -Pyronkerns H^7 mit den quartären Kohlenstoffkernen an der 4- und 6-Position des α -Pyronkerns (C^6 und C^8) und der benachbarten quartären Kohlenstoffkerne des Phenylsubstituenten C^{13} . Die Zuordnung der Signale des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums zu den entsprechenden Wasserstoffkerne und Kohlenstoffkernen kann Tabelle 4 entnommen werden:

Tabelle 4: Zuordnung der Signale aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu den einzelnen Kohlenstoffkernen und Wasserstoffatomen von α -Pyron **5i**.

Atom	Kohlenstoffkern	Wasserstoffatom
C-1	13.8	1.03
C-2	61.9	4.14
C-3	164.8	6.59
C-4	115.9	-
C-5	158.8	-
C-6	155.9	-
C-7	102.6	6.59
C-8	136.5	-
C-9	134.6	-
C-10	128.75 und 128.77	7.69
C-11		7.14
C-12	130.3	7.52
C-13	156.4	-
C-14		
C-15	127.3, 129.0 und 130.3	7.41-7.50
C-16		

Das ^1H -NMR-Spektrum wird beispielhaft anhand von Ethyl-2-oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carboxylat (**5a**) diskutiert (Abbildung 10).

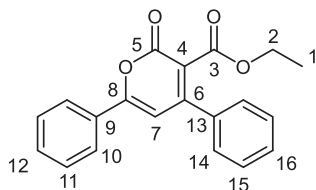


Abbildung 10: ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz von Ethyl-2-oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carboxylat (**5a**).

Im aliphatischen Bereich weist das ^1H -NMR-Spektrum des α -Pyrons **5a** ein Triplett sowie ein Quartett für die Protonen H^1 und H^2 der Estersubstituenten bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.05 und 4.16 auf. Das Proton H^7 am α -Pyronkern ergibt ein Singulett bei δ 6.78. Die aromatischen Protonen H^{10} bis H^{12} und H^{14} bis H^{16} lassen sich zwei Multipletts zuordnen. Die Signale liegen bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.40-7.56 und δ 7.82-7.94.

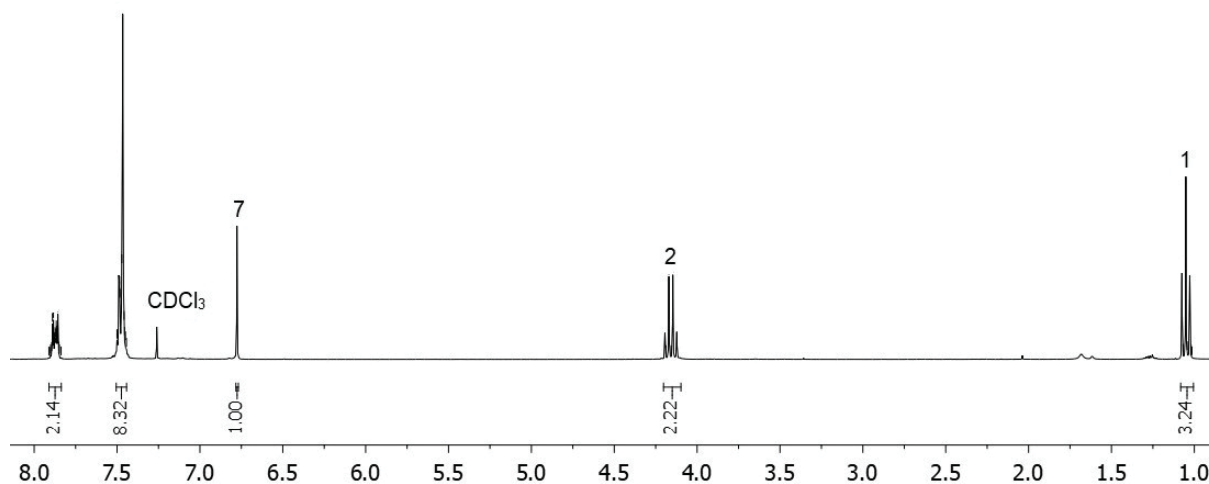


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum von Ethyl-2-oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carboxylat (**5a**) (aufgenommen in CDCl_3 , 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum wird ebenfalls beispielhaft anhand von Ethyl-2-oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carboxylat (**5a**) diskutiert (Abbildung 10). Die charakteristischen Signale der Kohlenstoffkerne des Estersubstituenten C^1 und C^2 finden sich bei einer chemischen Verschiebung von δ 13.8 und 61.9. Der tertiäre Kohlenstoffkern C^7 des α -Pyronkerns weist ein Signal bei δ 103.6 auf. Die restlichen tertiären Kohlenstoffkerne C^{10} , C^{11} , C^{12} , C^{14} , C^{15} und C^{16} zeigen Signale bei einer chemischen Verschiebung zwischen δ 126.1 und 130.3. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

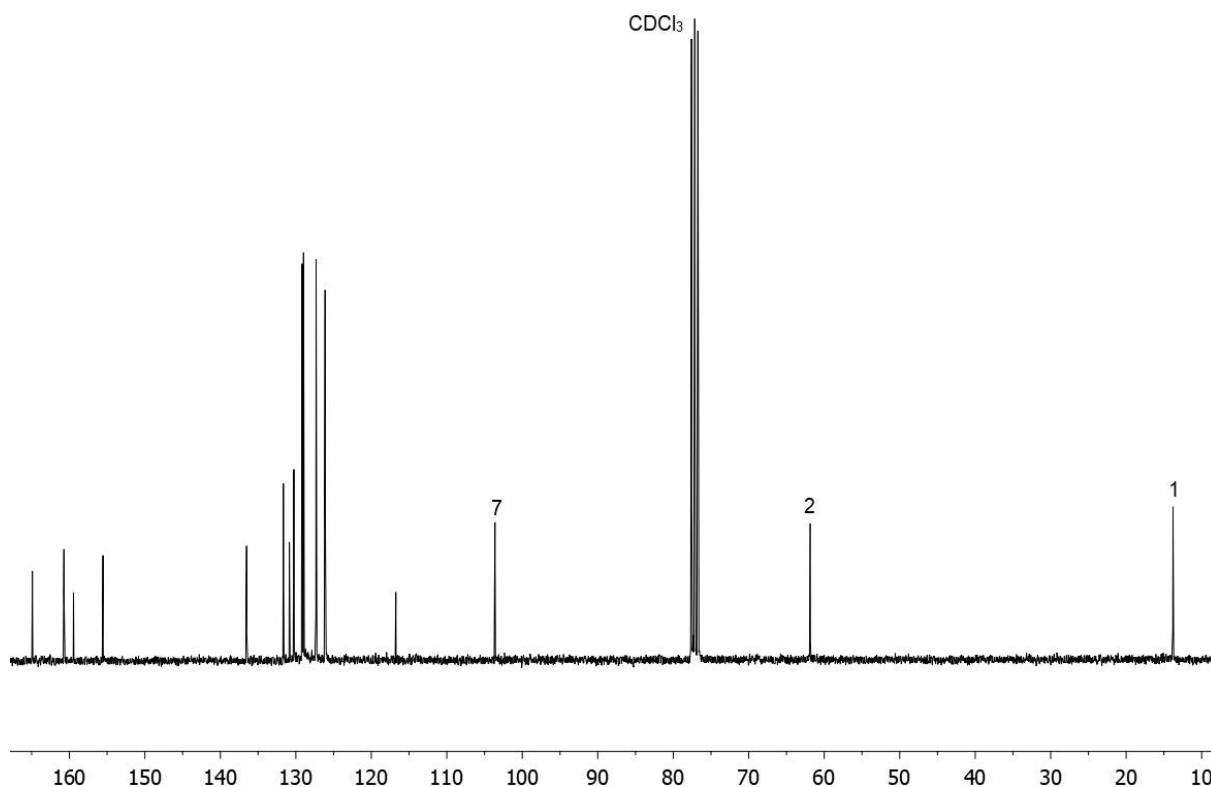


Abbildung 12: ^{13}C -NMR-Spektrum von Ethyl-2-oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carboxylat (**5a**) (aufgenommen in CDCl_3 , 75 MHz, 293 K).

Im folgendem werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von ausgewählten α -Pyronen **5** anhand der Signale des Protons H^7 und des Kohlenstoffkerns C^7 am α -Pyronkern verglichen (Abbildung 13 und Tabelle 5).

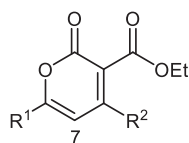


Abbildung 13: Partieller ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz der α -Pyrone **5**.

Sowohl die Signale des Estersubstituenten als auch der aromatischen Protonen sind nur geringfügig von den Substituenten R^1 und R^2 beeinflusst. Es lässt sich erkennen, dass der Einfluss des Arylsubstituenten R^1 auf das Signal des Proton H^7 größer ist als der des Arylsubstituenten R^2 (**5j**, **5l**, **5m**). Durch 4-Methoxyphenyl- (**5b**) und 4-Fluorphenylsubstituenten (**5e**) ist das Signal hochfeldverschoben, bei der Einführung von 2-Chlorphenyl- (**5f**) und 4-Cyanophenylsubstituenten (**5g**) wird das Signal dagegen tieffeldverschoben. Werden Heterocyclen für R^1 eingeführt, so ist das Signal für das Proton H^7 erneut hochfeldverschoben. Der Butylsubstituent für R^2 zeigt eine deutliche Verschiebung des Signals ins Hochfeld. Zusätzlich lässt sich ein Einfluss des Substituenten R^1 auf das Signal des Kohlenstoffkerns C^7 beobachten. Durch die Einführung eines 4-Methoxyphenylsubstituenten (**5b**) wird auch hier das Signal hochfeldverschoben. 2-Chlorphenyl- (**5f**) und

4-Cyanophenylsubstituenten (**5g**) wiederum führen zu einer Verschiebung ins Tieffeld, wobei der sterisch anspruchsvollere Substituent (**5f**) einen größeren Einfluss aufweist. Bei den Substituenten für R² ergibt nur der 4-Cyanophenylsubstituent (**5m**), der stärkste elektronenziehende Substituent eine Verschiebung des Signals ins Hochfeld.

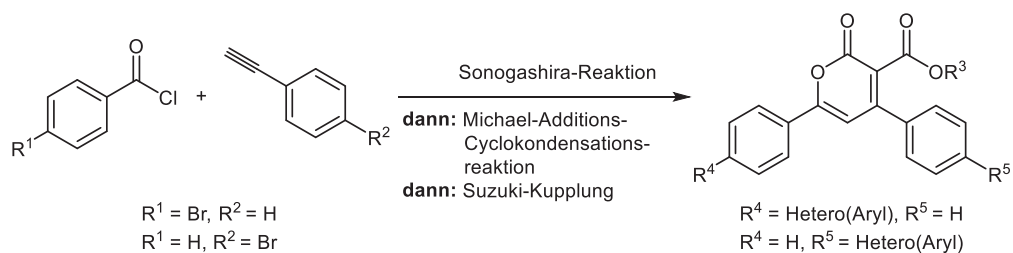
Tabelle 5: Chemische Verschiebung δ der charakteristischen Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von ausgewählten α -Pyrone **5** (aufgenommen in CDCl₃ bei 300 MHz, 293 K).

Verbindung	R ¹	R ²	H ⁷ (Mult.)	C ⁷
5a	Phenyl	Phenyl	6.78 (s)	103.6
5b	4-Methoxyphenyl	Phenyl	6.66 (s)	102.2
5e	4-Fluorphenyl	Phenyl	6.71 (s)	103.4
5f	2-Chlorphenyl	Phenyl	6.89 (s)	109.4
5g	4-Cyanophenyl	Phenyl	6.87 (s)	105.0
5h	2-Furan	Phenyl	6.69 (s)	101.8
5i	2-Thienyl	Phenyl	6.59 (s)	102.6
5j	Phenyl	4-Methoxyphenyl	6.77 (s)	103.6
5l	Phenyl	4-Chlorphenyl	6.72 (s)	103.2
5m	Phenyl	4-Cyanophenyl	6.70 (s)	102.7
5n	Phenyl	<i>n</i> -Butyl	6.58 (s)	103.6

5.6.5. Fazit und Ausblick

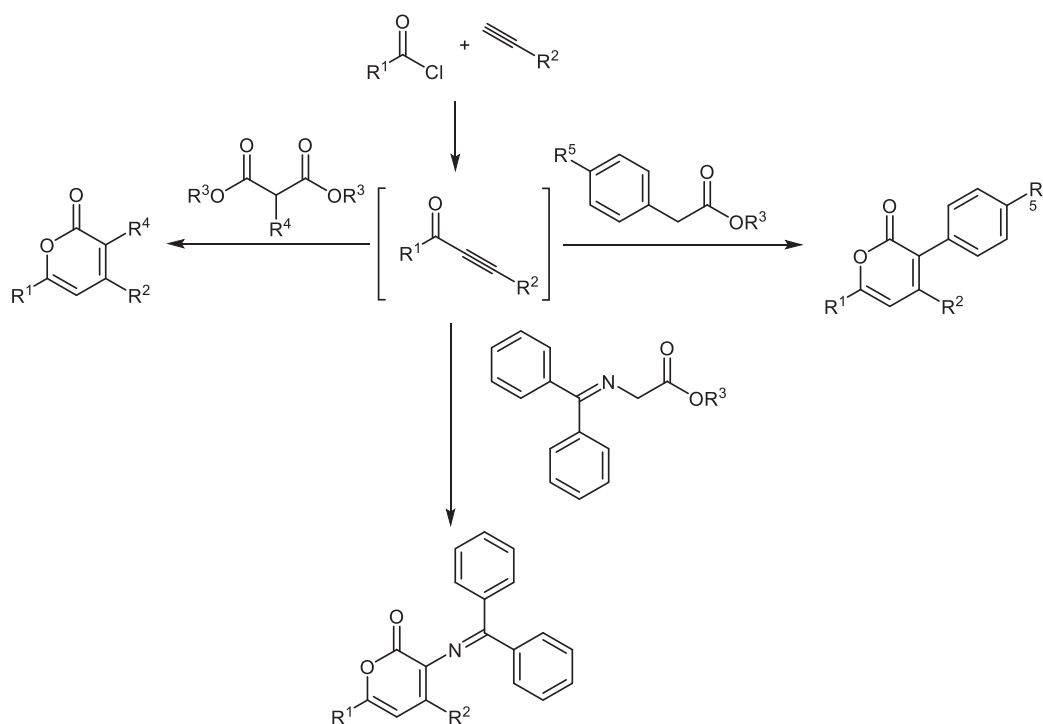
Basierend auf einer Sonogashira-Reaktion und einer Michael-Addition gefolgt von einer Cyclokondensation konnte eine Dreikomponentensynthese von α -Pyrone **5** erfolgreich entwickelt werden. Die Katalysatorbeladung in der Sonogashira-Reaktion konnte deutlich reduziert werden und als optimale Base für die Addition-Cyclokondensationsreaktion fand sich Natriumcarbonat Decahydrat. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten erfolgreich fünfzehn verschiedene α -Pyrone **5** dargestellt werden. Dabei wurden alle drei Komponenten der AMAC-Reaktion variiert und verschiedene elektronenschiebende und -ziehende Substituenten eingeführt.

Durch die Einführung eines *para*-Bromsubstituenten, entweder am Säurechlorid oder am terminalen Alkin, ließe sich die Dreikomponentensynthese durch eine erneute Kupplungsreaktion um einen Schritt erweitern. Hierbei ließe sich der Katalysator aus der Sonogashira-Reaktion erneut verwenden. Das Substitutionsmuster der α -Pyrone könnte somit durch eine sequentielle Reaktion erweitert werden (Schema 38).



Schema 38: Mögliche Vierkomponentensynthese zur Darstellung von substituierten α -Pyrone mittels sequentieller Palladiumkatalyse.

Für eine weitere Funktionalisierung der α -Pyrone in der AMAC-Reaktion bietet sich die Variation des CH-aciden Esters an. Hierbei lassen sich unter anderem β -substituierte Malonsäureester,^[82] aber auch Ethylphenylacetat mit unterschiedlichen *para*-Substituenten einsetzen.^[83] Der Einsatz von *N*-(Diphenylmethyl)glycinestern^[84] ist ebenfalls möglich (Schema 39). Aufgrund des sterischen Anspruchs und elektronischen Charakters muss wahrscheinlich die Base für den Michael-Additions-Cyclokondensationsschritt optimiert werden.



Schema 39: Mögliche Derivatisierung des α -Pyrone in 3-Position.

5.7. Vierkomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyridonen 7 und 8

5.7.1. Literatur und Kenntnisstand von α -Pyridonen

α -Pyrone lassen sich einfach mit Nucleophilen umsetzen. Als Nucleophile lassen sich beispielsweise Ammoniak und primäre Amine einsetzen und es kommt zur Bildung von α -Pyridonen.^[85] α -Pyridone sind Isoester der α -Pyrone, die eine Amideinheit besitzen. Diese sind genau wie α -Pyrone ein Hauptstrukturmotiv in vielen biologisch aktiven Naturstoffen. Solche Naturstoffe finden vor allem Anwendung in Antikrebsmitteln,^[86] antibakteriellen^[87] und antiviralen Mitteln.^[88] Beispielsweise wurde Pyridon L-697,661^[89] als eine Art von Inhibitor für HIV-1 (human immunodeficiency virus-1) identifiziert. Milrinon WIN 47203^[90] und Amrinon WIN 40680^[91] sind Kardiotonika für die Behandlung von Herzversagen (Abbildung 14).

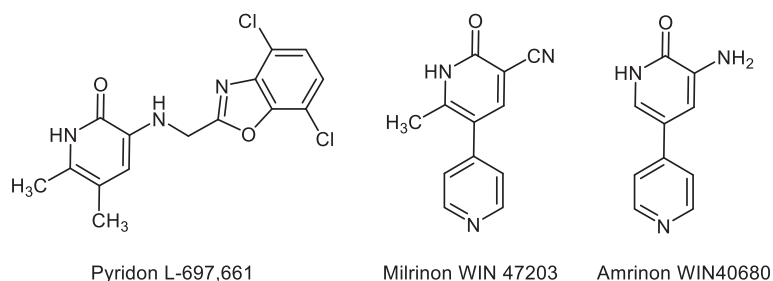
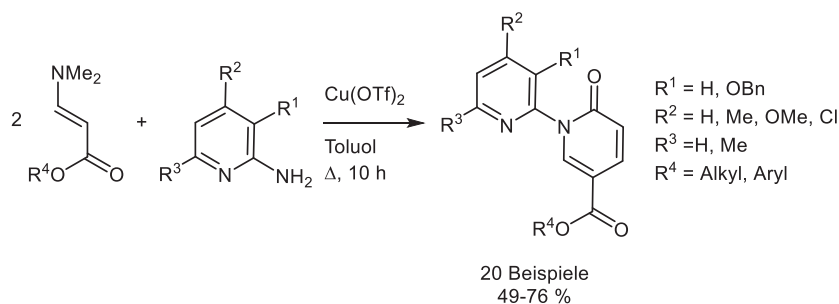


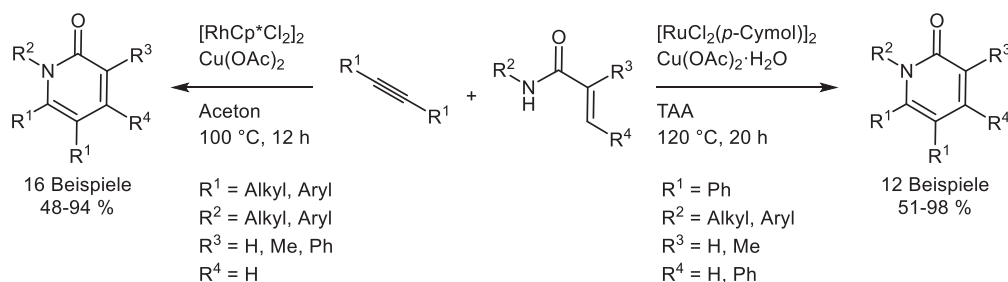
Abbildung 14: Beispiele für pharmakologische Verbindungen, die ein α -Pyridon Strukturmotiv besitzen.

In der Literatur sind eine Vielzahl an Synthesemethoden zur Darstellung von α -Pyridonen bekannt. Ein übergangsmetallkatalysiertes Beispiel ist die kupfer(II)katalysierte [3+2+1] Anellierungsreaktion von 2-Aminopyridinen mit zwei β -Enaminoestern (Schema 40).^[92]



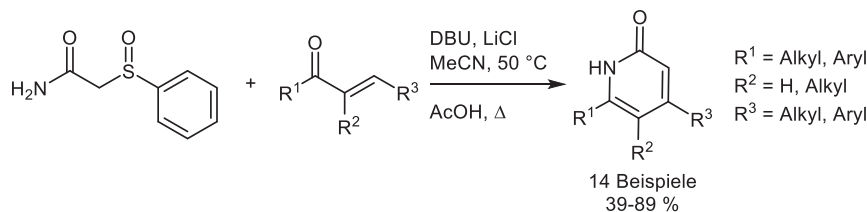
Schema 40: Kupferkatalysierte Anellierungsreaktion von 2-Aminopyridinen und β -Enaminoestern.

Zwei weitere übergangsmetallkatalysierte Methoden sind die rhodium-^[93] und rutheniumkatalysierten^[94] oxidativen Kupplungen von Alkinen und Acrylamiden (Schema 41). Hierdurch ist die Variationen aller Positionen am α -Pyridon möglich.



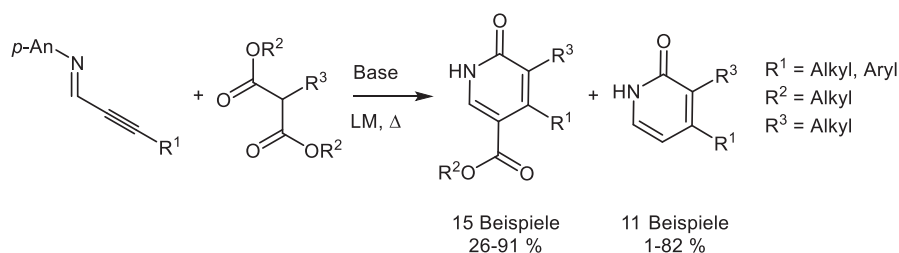
Schema 41: Rhodium- und rutheniumkatalysierte oxidative Kupplung von Alkine und Acrylamide.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von α -Pyridonen ist die Reaktion von Acetamiden und α,β -ungesättigten Ketonen in einer Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion (Schema 42).^[95] Hierbei lassen sich vor allem α -Pyridone mit Substituenten in der 4-, 5- oder 6-Position darstellen.



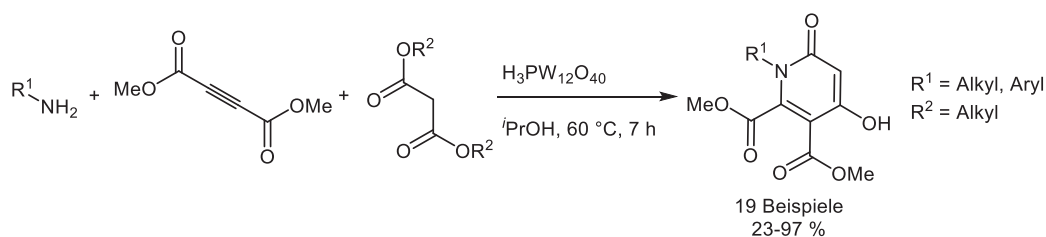
Schema 42: Michael-Addition-Cyclokondensationsreaktion von Acetamiden und α,β -ungesättigten Ketonen.

Ausgehend von Malonsäureestern und Alkinyliminen lassen sich in einer nucleophilen Additionsreaktion zwei verschiedene α -Pyridone mit Substituenten in der 3- und 4-Position darstellen (Schema 43). Dabei wird das eine α -Pyridonderivat mit einem zusätzlichen Estersubstituenten in 5-Position ausgehend von einem intramolekular gebildeten Cyclobutenon umgesetzt.^[96]



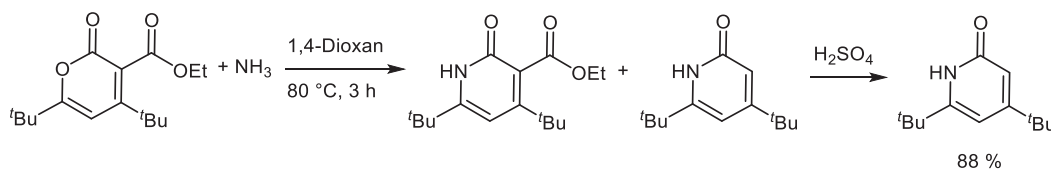
Schema 43: Nucleophile Addition von Malonsäureestern und Alkinyliminen.

Unsubstituierte Malonsäureester lassen sich mit Acetylendicarboxylaten und Aminen ebenfalls zu α -Pyridonen umsetzen (Schema 44).^[97] Als Katalysator wird eine Heteropolysäure verwendet.



Schema 44: Heteropolysäurekatalysierte Ein-Topf-Synthese von α -Pyridonen ausgehend von Acetylenedicarboxylaten, Malonsäureestern und primären Aminen.

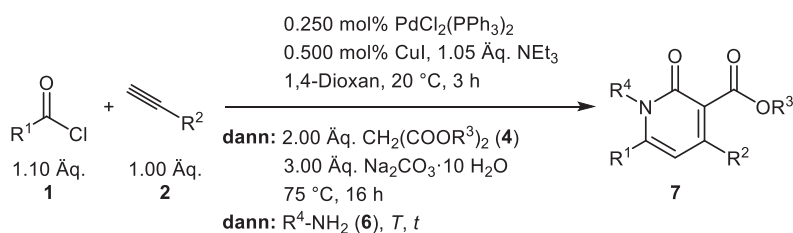
Eine direkte Transformation von α -Pyronen zu α -Pyridonen wurde von Specht beschrieben. Hierbei wird in einer Amidierungsreaktion das α -Pyron mit wässrigem Ammoniak zu dem entsprechenden α -Pyridon umgesetzt. Durch die Ringöffnung kommt es zur teilweisen Abspaltung des Estersubstituenten. Daher wird das Produktgemisch anschließend in Schwefelsäure vollständig zu dem unsubstituierten α -Pyridon umgesetzt (Schema 45).^[80b]



Schema 45: Darstellung von α -Pyridon ausgehend von α -Pyron mit Hilfe von Ammoniak.

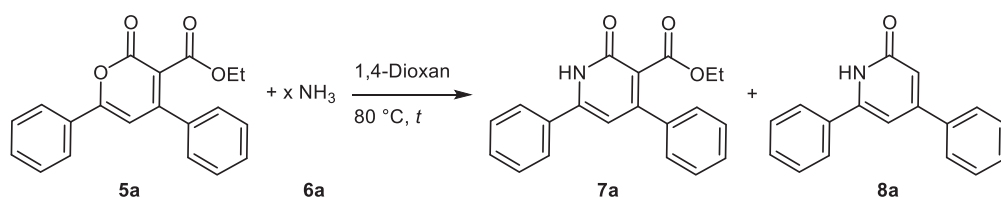
5.7.2. Optimierungsstudie

Die Dreikomponentensynthese der α -Pyrone **5** sollte durch Zugabe von Ammoniak (**6a**) oder primären Aminen **6** zu einer Vierkomponentensynthese von α -Pyridonen **7** erweitert werden (Schema 46).



Schema 46: Synthesekonzept zur Darstellung von α -Pyridonen **7** und **8** in einer Vierkomponentensynthese.

Zunächst wurde das isolierte α -Pyron **5a** als Modellsystem mit wässrigem Ammoniak umgesetzt (Schema 47). Als Lösungsmittel wurde 1,4-Dioxan verwendet.



Schema 47: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von α -Pyridonen **7a** und **8a** ausgehend von α -Pyrone **5a**.

Neben dem estersubstituierten α -Pyridon **7a** (21 % Ausbeute) wurde als Hauptprodukt das 3-unsubstituierte α -Pyridon **8a** in 70 % Ausbeute isoliert (Tabelle 6, Eintrag 1). Daraufhin wurde eine Optimierungsstudie durchgeführt, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen, vor allem die Menge an Ammoniak und die Reaktionszeit, auf die Produktbildung zu untersuchen (Tabelle 6).

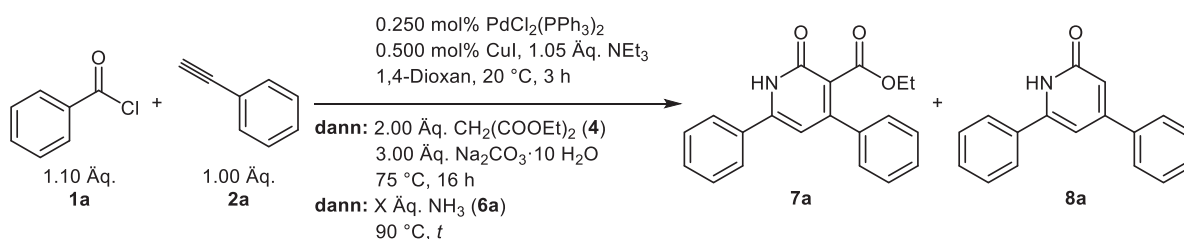
Tabelle 6: Optimierungsstudie zur Darstellung von α -Pyridonen **7a** und **8a** ausgehend vom Alkinon **3a**.

Eintrag	Ammoniak (25 %ige-Lsg) (6a)	<i>t</i>	Ausbeute 7a ^[a]	Ausbeute 8a ^[a]
1	64.0 Äq. (25 %ig in H ₂ O)	0.5 h	21 %	70 %
2	64.0 Äq. (25 %ig in H ₂ O)	3.0 h	23 %	70 %
3	128 Äq. (25 %ig in H ₂ O)	0.5 h	23 %	63 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel.

Weder eine verlängerte Reaktionszeit (Tabelle 6, Eintrag 2) noch eine Erhöhung der Menge an Ammoniak (**6a**) (Eintrag 3) führten zu einer wesentlichen Veränderung des Produktverhältnisses oder der Ausbeute der beiden α -Pyridone **7a** und **8a**.

Da in der Ein-Topf-Sequenz auch 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwendet wurde, ließ sich der Amidierungsschritt an die Ein-Topf-Synthese der α -Pyrone **5** anschließen.



Schema 48: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Vierkomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyridon **7a** und **8a**.

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der Vierkomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyridon **7a** und **8a** wurden nur die Reaktionsbedingungen des letzten Schrittes verändert (Tabelle 7). Es wurden die Menge an Ammoniak (**6a**) und die Reaktionszeit variiert.

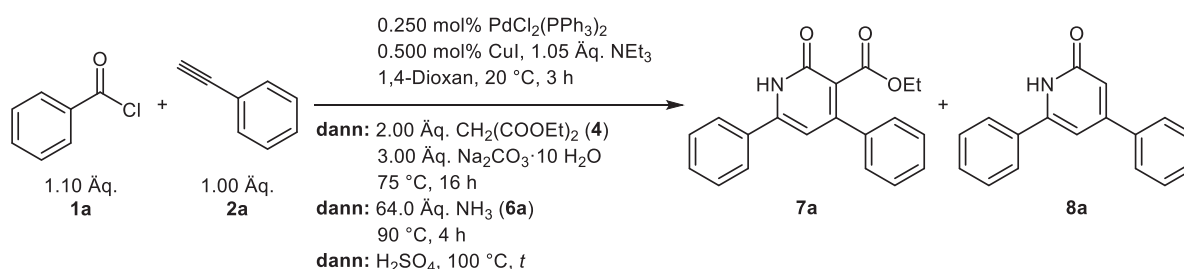
Tabelle 7: Optimierungsstudie zur Darstellung von α -Pyridonen **7a** und **8a**.

Eintrag	Ammoniak (25 %ige-Lsg) (6a)	<i>t</i>	Ausbeute 7a ^[a]	Ausbeute 8a ^[a]
1	64.0 Äq. (25 %ig in H ₂ O)	3 h	12 %	55 %
2	64.0 Äq. (25 %ig in H ₂ O)	4 h	16 %	57 %
3	64.0 Äq. (25 %ig in H ₂ O)	5 h	15 %	55 %
4	6.40 Äq. (25 %ig in H ₂ O)	24 h	4 %	24 %
5	1.50 Äq. (0.5 M in 1,4-Dioxan)	24 h	10 %	30 %
6	3.00 Äq. (0.5 M in 1,4-Dioxan)	24 h	20 %	30 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel.

Nach der Zugabe von Ammoniak wurde die Reaktion bei 90 °C 3 h lang gerührt und beide α -Pyridone **7a** und **8a** konnten in einer Gesamtausbeute von 67 % isoliert werden (Tabelle 7, Eintrag 1). Nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 h konnten die Ausbeuten beider α -Pyridone **7a** und **8a** erhöht und auf eine Gesamtausbeute von 73 % gesteigert werden (Eintrag 2). Dies entspricht in etwa der Ausbeute an isolierten α -Pyron **5a** in der Dreikomponentensynthese (Kapitel 5.6.3.1, Tabelle 2, Eintrag 1). Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit auf 5 h führte zu keiner Veränderung der Ausbeuten (Eintrag 3). Durch die Reduzierung von Ammoniak verlängert sich die Reaktionszeit auf 24 h und die Gesamtausbeute sank auf 28 % (Eintrag 4). Die Verwendung von Ammoniak in einer 1,4-Dioxanlösung führte ebenfalls zu einer längeren Reaktionszeit und einem Ausbeuteverlust. Dabei wird vor allem die Bildung des α -Pyridone **8a** reduziert (Eintrag 5 und 6).

Um letztendlich nur ein Produkt zu erhalten, wurde versucht den Estersubstituenten mithilfe von Schwefelsäure innerhalb der Vierkomponentensynthese abzuspalten (Schema 49).



Schema 49: Versuche zur Abspaltung der Estergruppe mithilfe von Schwefelsäure innerhalb der Vierkomponentensynthese.

Nach der Zugabe von Schwefelsäure wurde 1 h lang bei 100 °C gerührt. Es wurden jedoch immer noch beide α -Pyridone **7a** und **8a** in fast dem gleichen Verhältnis wie ohne Zugabe von Schwefelsäure isoliert (Tabelle 8, Eintrag 1). Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 18 h konnten beide α -Pyridone **7a** und **8a** nur noch in einer Gesamtausbeute von 34 % isoliert

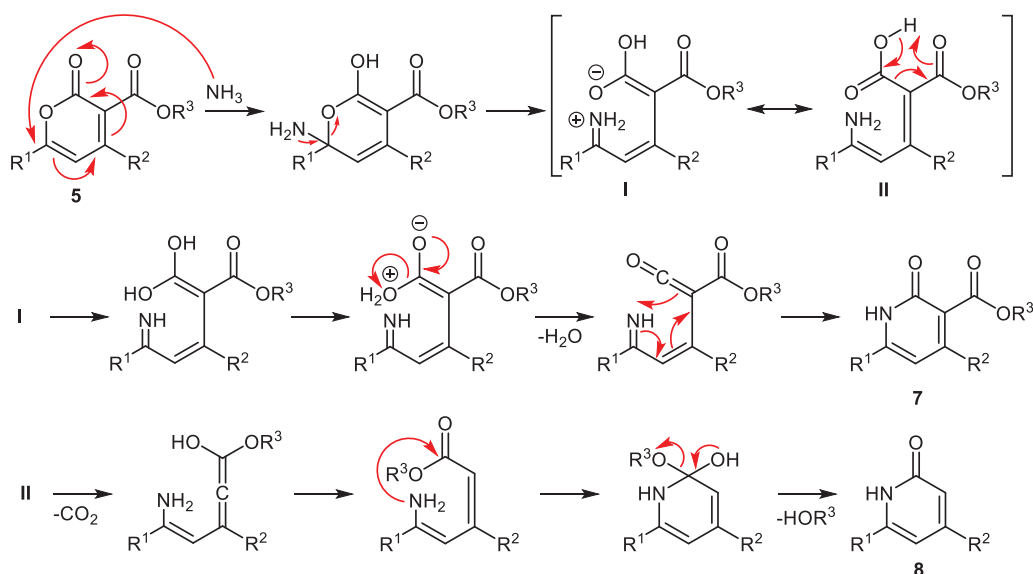
werden (Eintrag 2), was auf eine Zersetzung der beiden Produkte in Anwesenheit der Säure hindeutet.

Tabelle 8: Optimierungsversuche zur Abspaltung der Estergruppe.

Eintrag	<i>t</i>	Ausbeute 7a ^[a]	Ausbeute 8a ^[a]	Umsatz
1	1 h	15 %	59 %	74 %
2	18 h	3 %	31 %	34 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel.

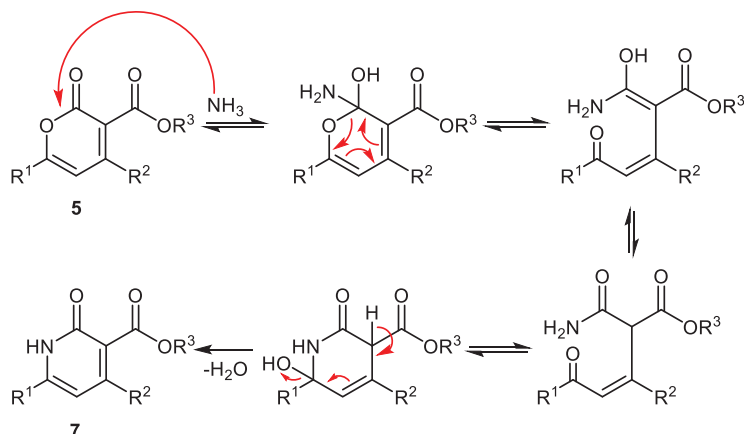
Da die Abspaltung des Estersubstituenten mit Schwefelsäure nicht möglich war, lässt sich vermuten, dass die Abspaltung bei dem α -Pyridon **8** während der Cyclisierung erfolgt. Hierbei gibt es zwei mögliche Wege, wie die beiden α -Pyridone **7** und **8** gebildet werden. Ammoniak (**6a**) kann entweder am quartären Kohlenstoff des R¹ Substituenten in 6-Position addiert werden (Schema 50, Reaktionsmechanismus A) oder am Carbonylkohlenstoff des cyclischen Esters, wobei hier nur das α -Pyridone **7** gebildet werden kann (Schema 51, Reaktionsmechanismus B).



Schema 50: Postulierter Reaktionsmechanismus A zur Darstellung von α -Pyridon **7** und **8**.

Ammoniak (**6a**) kann sich zu einem an der 6-Position des α -Pyrons **5** addieren. Dadurch kommt es zur Ringöffnung. Nun kann es entweder zur Bildung eines Imins kommen (Weg I) oder es kommt zur Decarboxylierung (Weg II). Wird das Imin gebildet, so kommt es nach der Abspaltung von Wasser zur Cyclisierung und das α -Pyridon mit Estersubstituent **7** wird gebildet. Kommt es zu Decarboxylierung, so kann das gebildete Amin den Carbonylkohlenstoff des Estersubstituenten angreifen und es kommt zur Cyclisierung. Nach anschließender Abspaltung des Alkohols wird das α -Pyridon ohne Estersubstituent **8** gebildet. Bei der Bildung

des α -Pyridons ohne Estersubstituent **8** handelt es sich somit nicht um eine Verseifung mit anschließender Decarboxylierung.

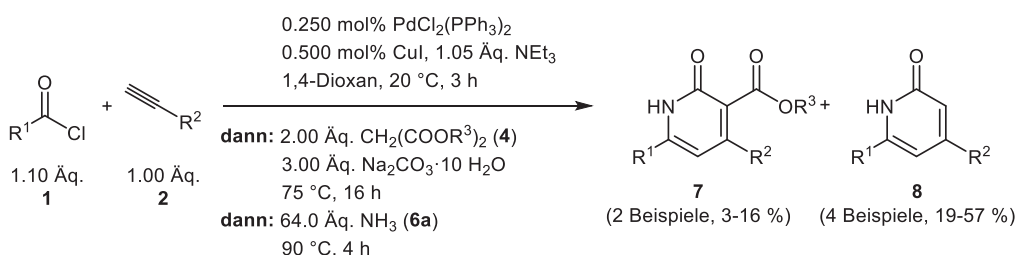


Schema 51: Postulierter Reaktionsmechanismus B zur Darstellung von α -Pyridon **7**.

Addiert Ammoniak (**6a**) an der 2-Position des α -Pyrons **5**, so kommt es anschließend zur Öffnung des α -Pyrone-Ringes. Das gebildete Amin greift den Carbonylkohlenstoff am R¹ Substituenten an und es kommt zu Cyclisierung. Unter Abspaltung von Wasser wird dann das α -Pyridon mit Estersubstituent **7** gebildet. Bei Reaktionsmechanismus B kann es nicht zur Decarboxylierung und damit zur Bildung des α -Pyridons ohne Estersubstituent **8** kommen.

5.7.3. Synthese der α -Pyridonderivate **7** und **8**

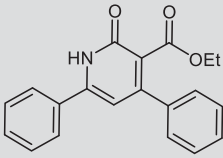
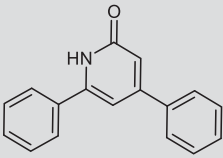
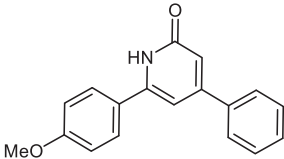
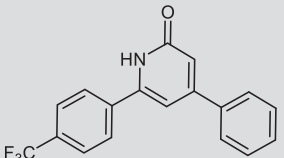
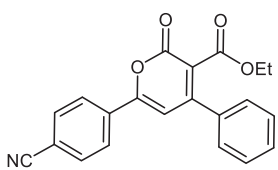
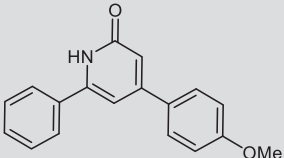
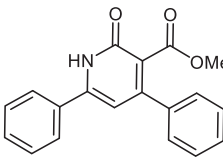
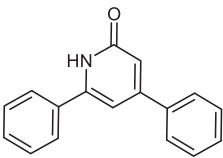
Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten zwei estersubstituierte α -Pyridone **7** und vier 3-unsubstituierte α -Pyridone **8** in schlechten bis guten Ausbeuten in einer Alkinylierungs-Michael-Addition-Cyclokondensations-Amidierungsreaktion (AMACA-Reaktion) dargestellt werden.^[81] Hierbei wurde das Säurechlorid **1**, das terminale Alkin **2** und der Malonsäureester **4** variiert.



Schema 52: Vierkomponentensynthese zur Darstellung von α -Pyridone **7** und **8**.

Durch die Variation der drei Startmaterialien konnten die folgende α -Pyridonderivate **7** und **8** erfolgreich dargestellt werden:

Tabelle 9: Synthetisierte Derivate der α -Pyridone **7** und **8**.

Eintrag	Säurechlorid 1	terminales Alkin 2	Malonsäureester 4	α -Pyridon 7 (Ausbeute)	α -Pyridon 8 (Ausbeute)
1	R ¹ = Phenyl 1a	R ² = Phenyl 2a	R ³ = Et 4a	 7a (16 %)	 8a (57 %)
2	R ¹ = 4-Methoxyphenyl 1b	2a	4a	-	 8b (19 %)
3	R ¹ = 4-(Trifluoromethyl)phenyl 1k	2a	4a	-	 8c (30 %)
4	R ¹ = 4-Cyano-phenyl 1g	2a	4a	 5g (13 %)	
5	1a	R ² = 4-Methoxyphenyl 2b	4a	-	 8d (24 %)
6	1a	2a	R ³ = Me 4b	 7b (3 %) ^[a]	 8a (31 %) ^[a]

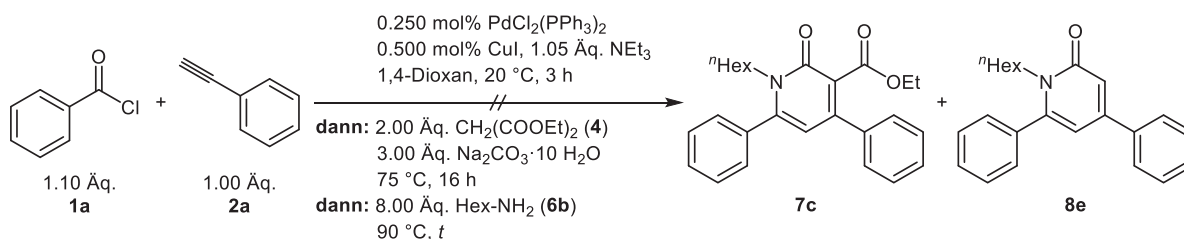
[a] Das Produktgemisch aus **7b** und **8a** ist nicht trennbar. Die Ausbeuten wurden mithilfe des ¹H-NMR-Spektrums bestimmt.

Durch die Variation des Säurechlorids **1** und des terminalen Alkins **2** konnte nur das 3-unsubstituierte α -Pyridon **8** isoliert werden. Es wurden sowohl elektronenschiebende (**8b**, **8d**) als auch -ziehende Substituenten (**8c**) erfolgreich eingeführt. Jedoch führte ein stark elektronenziehender Substituent nicht zur Bildung des α -Pyridons **7**, stattdessen wurde nur

das α -Pyrone **5g** in 13 % Ausbeute isoliert. Bei dem Einsatz von Malonsäuredimethylester (**4b**) wurden beide α -Pyridone **7b** und **8a** in 3 % und 31 % Ausbeute erhalten.

5.7.3.1. Variation des Amins **6**

Nach der erfolgreichen Variation des Säurechlorids **1**, des terminalen Alkins **2** und des Malonsäureesters **4** sollte auch das Amin **6** variiert werden. Hierzu wurde *n*-Hexylamin (**6b**) gewählt (Schema 53).



Schema 53: Versuch zur Darstellung von α -Pyridon **7c** und **8e** mit Hilfe von *n*-Hexylamin (**6b**).

Es konnte auch nach verlängerte Reaktionszeit kein α -Pyridon **7c** oder **8e** durch den Einsatz von *n*-Hexylamin (**6b**) isoliert werden. Als Nebenprodukt wurde bei dieser Reaktion der amidierte Malonsäureester erhalten.

5.7.4. Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der 3-unsubstituierten α -Pyridone **8** erfolgte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Das ¹H-NMR-Spektrum wird beispielhaft anhand von 4,6-Diphenylpyridin-2(1*H*)-on (**8a**) diskutiert (Abbildung 15).

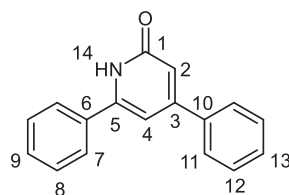


Abbildung 15: ¹H- und ¹³C-NMR-Lokantensatz von 4,6-Diphenylpyridin-2(1*H*)-on (**8a**).

Die beiden Protonen am α -Pyridonkern H^2 und H^4 ergeben ein Dublett und ein Singulett bei chemischen Verschiebungen von δ 6.65 und 7.00. Die Signale der aromatischen Protonen H^7 bis H^9 spalten sich in drei Multipletts mit chemischen Verschiebungen von δ 7.46-7.55, δ 7.79-7.83 und δ 7.86-7.92 auf. Das Proton am Stickstoff $N-H^{14}$ ergibt ein breites Singulett bei δ 11.71.

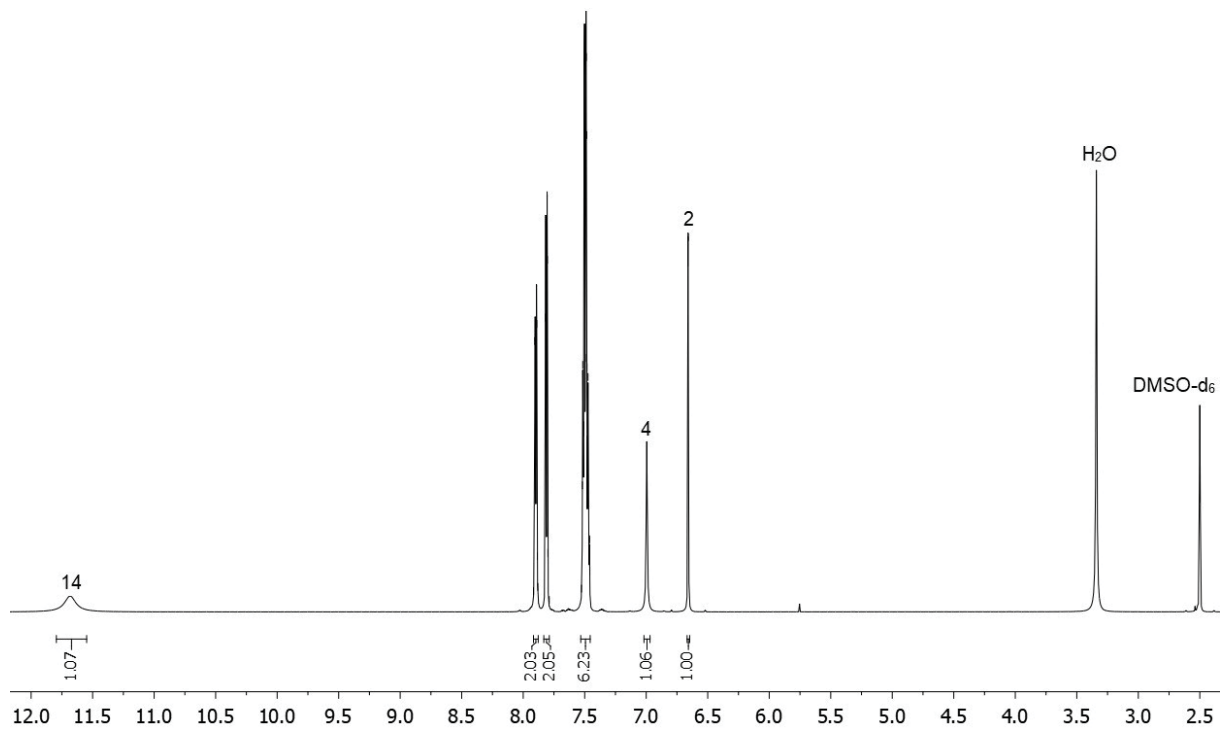


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum von 4,6-Diphenylpyridin-2(1*H*)-on (**8a**) (aufgenommen in DMSO-d_6 , 600 MHz, 293 K).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum wird ebenfalls beispielhaft anhand von 4,6-Diphenylpyridin-2(1*H*)-on (**8a**) diskutiert (Abbildung 15). Die beiden tertiären Kohlenstoffkerne des α -Pyridonkerns C^2 und C^4 ergeben zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von δ 112.6 und 104.6. Die restlichen tertiären Kohlenstoffkerne C^7 , C^8 , C^9 , C^{11} , C^{12} und C^{13} zeigen Signale bei einer chemischen Verschiebung zwischen δ 126.9 und 129.6. Der quartäre Kohlenstoffkern C^1 weist ein Signal bei δ 163.7 auf. Die Signale der restlichen quartären Kohlenstoffkerne lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

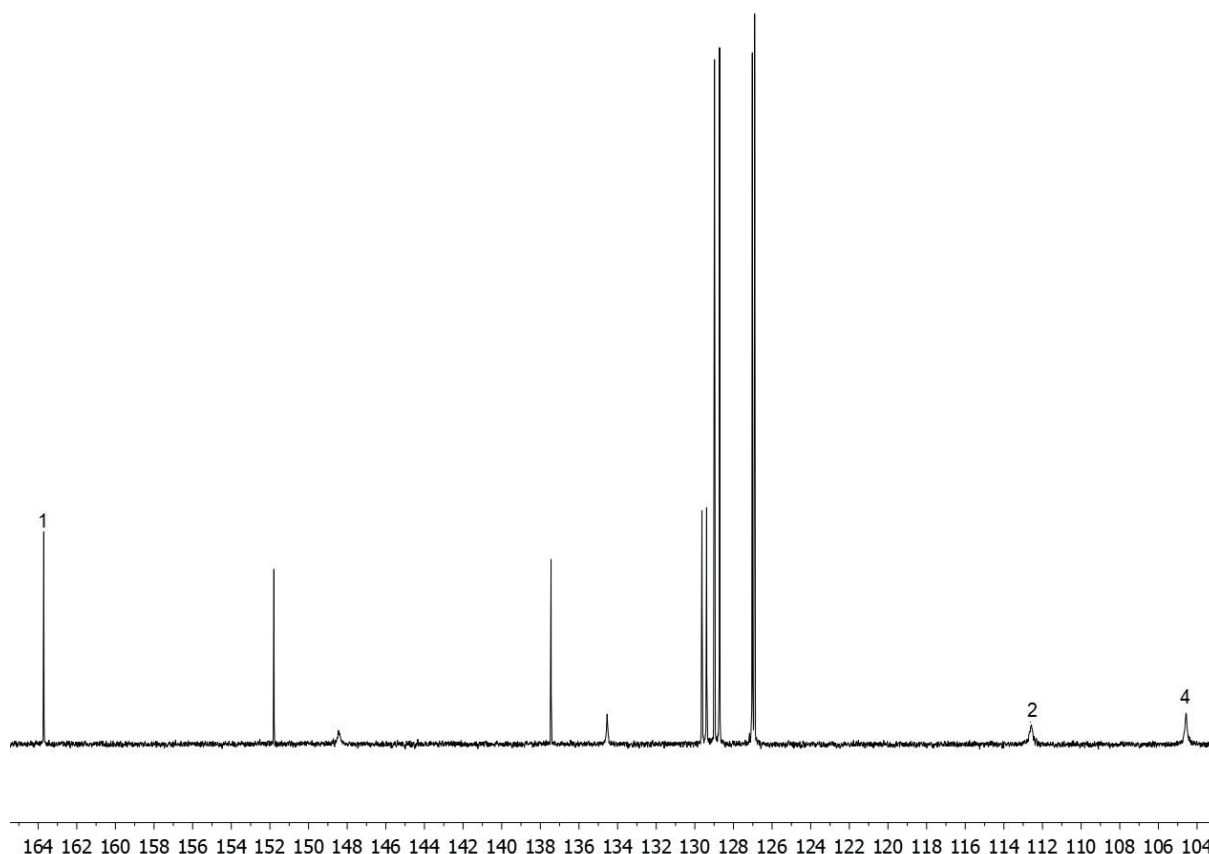


Abbildung 17: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4,6-Diphenylpyridin-2(1*H*)-on (**8a**) (aufgenommen in DMSO-d_6 , 151 MHz, 293 K).

Im folgendem werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der 3-unsubstituierten α -Pyridonen **8** anhand des Signals der Protonen H^2 und H^4 am α -Pyridonkern und des Protons H^{14} am Stickstoff des α -Pyridons sowie der beiden tertiären Kohlenstoffkerne am α -Pyridonkern C^2 und C^4 verglichen (Abbildung 18 und Tabelle 10).

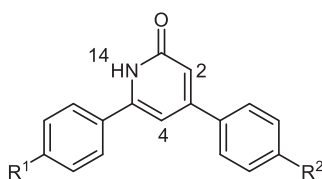


Abbildung 18: Partieller ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz von α -Pyridon **8**.

Die Signale der aromatischen Protonen sind nur geringfügig von den Substituenten R^1 und R^2 beeinflusst. Die Signale der zwei charakteristischen Protonen am α -Pyridonkern werden hingegen deutlich beeinflusst. Durch die Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten für R^1 (**8b**) oder R^2 (**8d**) werden die Signale der Protonen H^2 und H^4 hochfeldverschoben. Wird ein elektronenziehender Substituent (**8c**) für R^1 eingeführt, werden diese Signale tieffeldverschoben. Das Signal des Protons am Stickstoff N-H^{14} wird durch die Einführung von elektronenziehenden oder -schiebenden Substituenten für R^1 und R^2 leicht

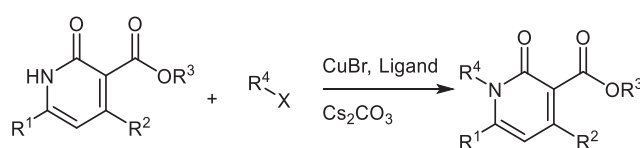
hochfeldverschoben. Die beiden Signale der tertiären Kohlenstoffkerne C^2 und C^4 werden ebenfalls hochfeldverschoben, wenn ein elektronenschiebender Substituent (**8b** und **8d**) für R^1 oder R^2 eingeführt wird. Wenn der Substituent R^1 jedoch ein elektronenziehender Substituent (**8c**) ist, werden die beiden Signale tieffeldverschoben. Das Signal des quartären Kohlenstoffkerns der Carbonylgruppe C^1 wird tieffeldverschoben, wenn für R^1 ein elektronenziehender Substituent (**8c**) eingeführt wird.

Tabelle 10: Chemische Verschiebung δ der charakteristischen Signale im 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der ausgewählten 3-unsubstituierten α -Pyridone **8** (aufgenommen in DMSO- d_6 bei 600 MHz, 293 K).

Verbindung	R^1	R^2	H^2 (Mult.)	H^4 (Mult.)	H^{14} (Mult.)	C^1	C^2	C^4
8a	H	H	6.65 (d)	7.00 (s)	11.71 (bs)	163.7	112.6	104.6
8b	OMe	H	6.57 (s)	6.90 (s)	11.65 (bs)	163.2	111.1	103.4
8c	CF ₃	H	6.75-6.82 (m)	7.30 (s)	11.63 (bs)	165.4	106.4	106.4
8d	H	OMe	6.60 (d)	6.96 (s)	11.61 (bs)	163.3	110.8	104.2

5.7.5. Fazit und Ausblick

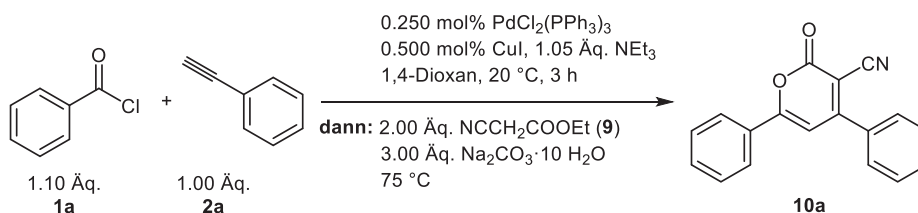
Die Dreikomponentensynthese der α -Pyrone **5** konnte erfolgreich um einen Schritt erweitert werden. So konnten in einer Vierkomponentensynthese verschiedene α -Pyridonderivate **7** und **8** dargestellt werden. Durch die Variation des Säurechlorids **1** und des terminalen Alkins **2** konnten sowohl elektronenschiebende als auch -ziehende Substituenten eingeführt und selektiv das 3-unsubstituierte α -Pyridon **8** dargestellt werden. Die Abspaltung der Estergruppe mithilfe von Schwefelsäure führte nur zu einer Zersetzung der Produkte. Daher lässt sich vermuten, dass die Abspaltung der Estergruppe während der Ringöffnung bei der Addition von Ammoniak (**6a**) stattfindet. Der Einsatz von primären Aminen **6** war mit der AMACA-Reaktion jedoch nicht möglich. Durch die Einführung von reaktiven Substituenten an den primären Aminen wäre die Einführung jedoch vorstellbar. Auch der Zusatz von Basen könnte diese Reaktion ermöglichen. Neben der Einführung von Substituenten am Stickstoff über die Synthesesequenz ließe sich der Stickstoff auch durch die Kupplung von Arylhalogeniden weiter funktionalisieren (Schema 54).^[98] Dabei könnte Kupferbromid als Katalysator mit Cäsiumcarbonat als Base zum Einsatz kommen. Ausgehend von dem Säurechlorid und terminalen Alkin wäre die Reaktion in einer sequentiellen Katalyse in einer Alkinylierungs-Michael-Additions-Cyclokondensations-Amidierungs-Ullmann-Kupplungssequenz möglich.



Schema 54: Derivatisierung von α -Pyridonen durch Kupplung von Arylhalogeniden.

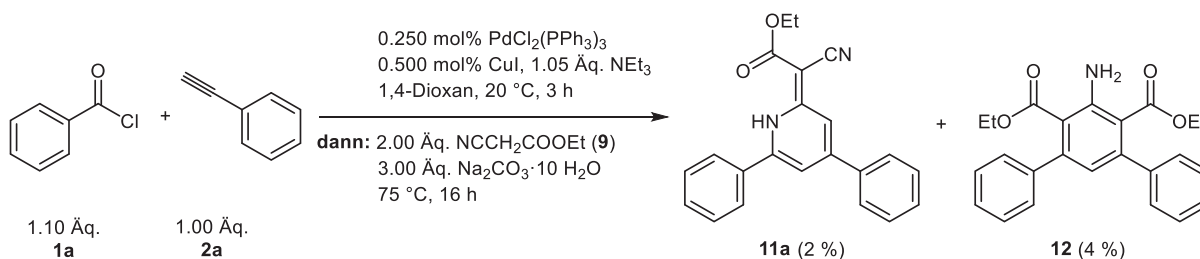
5.8. Pseudo-Vierkomponentensynthese zur Darstellung von 1H-Pyridin 11a

Neben der Erweiterung der Ein-Topf-Synthese von α -Pyrone **5** zu α -Pyridonen **7** und **8** lassen sich durch Variation des CH-aciden Esters auch weitere Derivate der α -Pyrone mit Substituenten in der 3-Position darstellen. Hierbei sollte Ethylcyanoacetat (**9**) als CH-acider Ester eingesetzt werden, um das α -Pyrone **10a** mit Cyanosubstituent in der 3-Position zu erhalten (Schema 55). Ausgehend vom Alkinon **3a** ist dieser Schritt literaturbekannt (siehe Kapitel 5.10.1.1).^[99]



Schema 55: Synthesekonzept zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyrone **10a** in einer Dreikomponentensynthese.

Jedoch konnte das gewünschte Produkt **10a** unter den Bedingungen der Ein-Topf-Synthese nicht isoliert werden. Zwei unbekannte Produkte wurden stattdessen isoliert (Schema 56). Mithilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnte festgestellt werden, dass beide unbekanntes Moleküle als Strukturmotiv zwei Ethylcyanoacetateinheiten **9** enthalten. Zum einem wird ein 1H-Pyridin **11a** gebildet, welches zwei Stickstoffatome und eine Estergruppe beinhaltet, zum anderem ein Anilinderivat **12**, welches zwei Estergruppen und eine Aminogruppe enthält. Jedoch konnten beide Produkte nur in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden.



Schema 56: Pseudo-Vierkomponentensynthese zur Darstellung von 1H-Pyridin **11a** und Anilin **12**.

Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte versucht werden die Ausbeute beider Produkte zu steigern.

Tabelle 11: Optimierungsstudie zur Darstellung von 1*H*-Pyridin **11a** und Anilin **12** in einer *Pseudo*-Vierkomponentensynthese.

Eintrag	Ethylcyanoacetat (9)	Base(n)	Ausbeute 11a ^[a]	Ausbeute 12 ^[a]
1	2.00 Äq.	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	2 %	4 %
2	4.00 Äq.	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	20 %	9 %
3 ^[b]	4.00 Äq.	0.800 Äq. Na ₂ CO ₃ 0.600 Äq. NaOAc	21 %	14 %
4 ^[c]	4.00 Äq.	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	30 %	-

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel; [b] Zusatz von 5.60 Äq. Wasser im zweiten Reaktionsschritt; [c] Zusatz von 2.00 mL Ethanol im zweiten Reaktionsschritt.

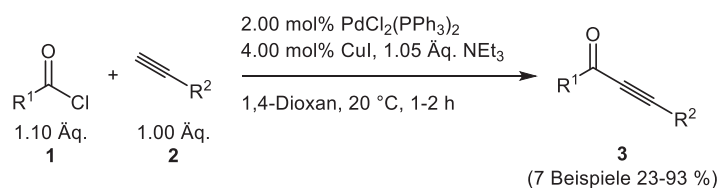
Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen aus der Dreikomponentensynthese der α -Pyrone **5** konnten das 1*H*-Pyridin **11a** und das Anilinderivat **12** in 2 % beziehungsweise 4 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 11, Eintrag 1). Wurde Ethylcyanoacetat (**9**) im Überschuss zugegeben, so kam es zu einer Ausbeutesteigerung beider Produkte. Das 1*H*-Pyridin **11a** konnte in diesem Fall in 20 % Ausbeute isoliert werden (Eintrag 2). Durch die Verwendung von Natriumcarbonat, Natriumacetat und Wasser konnte die Ausbeute an Anilinderivat **12** geringfügig erhöht werden (Eintrag 3). Erst durch die Anwesenheit eines Cosolvens' in Form von Ethanol in Kombination mit Natriumcarbonat konnte die Ausbeute an 1*H*-Pyridin **11a** auf 30 % gesteigert werden (Eintrag 4). Hierbei kam es zur selektiven Bildung des 1*H*-Pyridins **11a**.

5.9. Darstellung von Alkinonen 3

Da im Rahmen der *Pseudo*-Vierkomponentensynthese das 1*H*-Pyridin **11a** nur in maximal 30 % Ausbeute isoliert werden konnte, sollte die Synthese ausgehend von Alkinonen **3** untersucht werden. Um den Einfluss des elektronischen Charakters der Alkinone **3** auf die Bildung des 1*H*-Pyridins **11** zu untersuchen, sollten daher verschiedene substituierte Alkinone **3** dargestellt werden. So sollten zu einem einfach substituierte Alkinone, die entweder auf der Säurechloridseite oder der terminalen Alkinseite einen Substituenten tragen, aber auch doppelt substituierte Alkinone dargestellt werden. Hierfür wurden zwei im Arbeitskreis Müller etablierte Methoden verwendet, die bereits in Kapitel 5.3 beschrieben wurden.

5.9.1. Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen 3

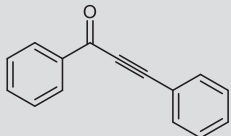
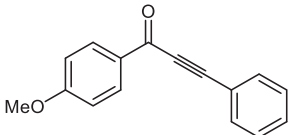
Zu einem lassen sich die Alkinone **3** ausgehend von Säurechloriden **1** und terminalen Alkinen **2** über eine Sonogashira-Reaktion darstellen (Schema 57).^[19, 26] Bei dieser Methode wurden vor allem substituierte Säurechloride **1** eingesetzt und es konnten erfolgreich sieben Beispiele in moderaten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.



Schema 57: Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen **3**.

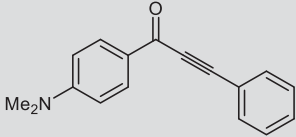
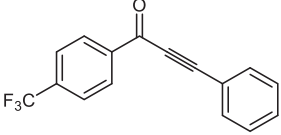
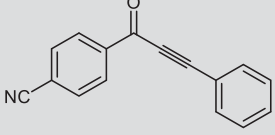
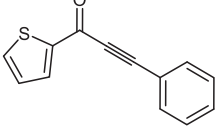
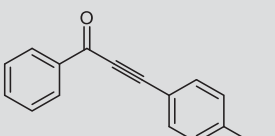
Durch die Variation des Säurechlorids **1** und des terminalen Alkins **2** konnten folgende Alkinone **3** dargestellt werden:

Tabelle 12: Synthetisierte Alkinonderivate **3** ausgehend von Säurechloriden **1** und terminalen Alkinen **2**.

Eintrag	Säurechlorid 1	terminales Alkin 2	Alkinon 3 (Ausbeute)
1	R ¹ = Phenyl 1a	R ² = Phenyl 2a	 3a (93 %) ^[a]
2	R ¹ = 4-Methoxyphenyl 1b	2a	 3b (92 %) ^[b]

[a] Reaktionszeit: 1 h; [b] Reaktionszeit: 1.5 h; [c] Reaktionszeit: 2 h.

Fortsetzung von Tabelle 12: Synthetisierte Alkinonderivate **3** ausgehend von Säurechloriden **1** und terminalen Alkinen **2**.

Eintrag	Säurechlorid 1	terminales Alkin 2	Alkinon 3 (Ausbeute)
3	R ¹ = 4-Dimethylaminophenyl 1l	2a	 3c (23 %) ^[b]
4	R ¹ = 4-(Trifluormethyl)phenyl 1k	2a	 3d (89 %) ^[c]
5	R ¹ = 4-Cyanophenyl 1g	2a	 3e (64 %) ^[c]
6	R ¹ = 2-Thienyl 1i	2a	 3f (80 %) ^[c]
7	1a	R ² = 4-Cyanophenyl 2e	 3g (79 %) ^[c]

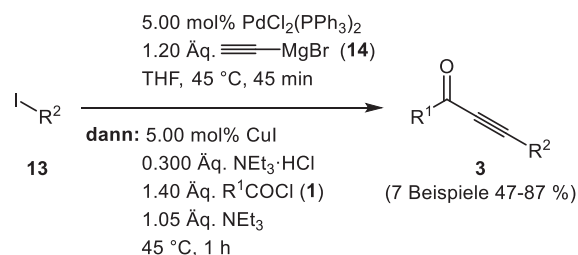
[a] Reaktionszeit: 1 h; [b] Reaktionszeit: 1.5 h; [c] Reaktionszeit: 2 h.

Mit dieser Methode wurden erfolgreich vor allem verschiedene Säurechloride **1** eingesetzt. Es konnten sowohl elektronenschiebende (**3b**, **3c**) als auch -ziehende Substituenten (**3d**, **3e**) eingeführt werden. Des Weiteren war auch der Einsatz von Heterocyclen zur Darstellung eines thiophensubstituierten Alkinons (**3f**) möglich. Mit der Verwendung von 4-Cyanophenylacetylen (**2e**) war auch die Variation des terminalen Alkins möglich und das Alkinon **3g** konnte in 79 % Ausbeute isoliert werden.

5.9.2. Kumada-Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen **3**

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Alkinonen **3** geht aus von Aryliodiden **13**.^[20] Dabei wird zunächst das terminale Alkin *in situ* mithilfe von Ethynylmagnesiumbromid (**14**) in einer Kumada-Kupplung gebildet. In einem zweiten Schritt erfolgt die Zugabe des Säurechlorids **1**

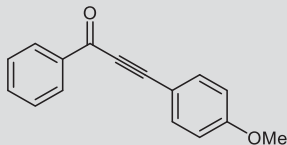
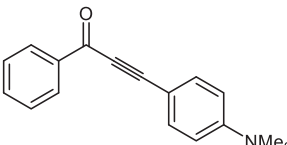
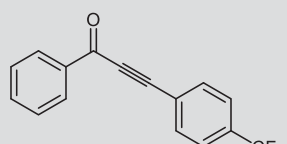
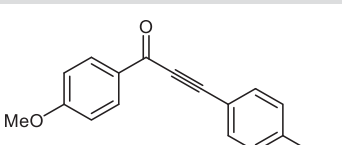
und das Alkinon **3** entsteht in einer Sonogashira-Reaktion (Schema 58). Diese Methode hat den Vorteil, dass keine terminalen Alkine **2** über eine mehrstufige Reaktion dargestellt werden müssen. Diese laufen meistens über eine Sonogashira-Reaktion mit TMSA und einer anschließenden Entschützung ab. Mithilfe der Kumada-Sonogashira-Reaktion konnten vor allem Alkinone **3h-j** mit Substituenten auf der terminalen Alkinseite aber auch doppelt substituierte Alkinone **3k-n** dargestellt werden. Insgesamt wurden sieben Beispiele in moderaten bis sehr guten Ausbeuten isoliert.



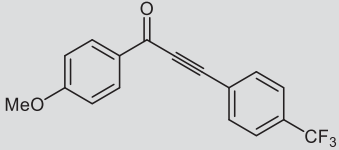
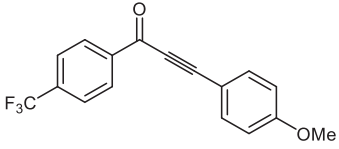
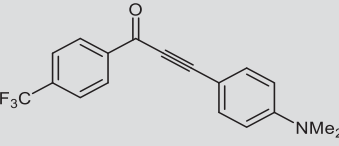
Schema 58: Kumada-Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen **3**.

Durch die Variation des Aryliodids **13** und des Säurechlorids **1** konnten folgende Alkinone **3** dargestellt werden:

Tabelle 13: Synthetisierte Derivate der Alkinone **3** ausgehend von Aryliodiden **13**.

Eintrag	Aryliodid 13	Säurechlorid 1	Alkinon 3 (Ausbeute)
1	R ² = 4-Methoxyphenyl 13a	R ¹ = Phenyl 1a	 3h (87 %)
2	R ² = 4-Dimethylaminophenyl 13b	1a	 3i (78 %)
3	R ² = 4-(Trifluormethyl)phenyl 13c	1a	 3j (47 %)
4	13a	R ¹ = 4-Methoxyphenyl 1b	 3k (65 %)

Fortsetzung von Tabelle 13: Synthetisierte Derivate der Alkinone **3** ausgehend von Aryliodiden **13**.

Eintrag	Aryliodid 13	Säurechlorid 1	Alkinon 3 (Ausbeute)
5	13c	1b	 3l (65 %)
6	13a	R ¹ = 4-(Trifluoromethyl)phenyl 1k	 3m (66 %)
7	13b	1k	 3n (86 %)

Durch die Variation des Aryliodids **13** konnten erfolgreich elektronenschiebende (**3h**, **3i**) und -ziehende (**3j**) Substituenten auf der Seite des terminalen Alkins **2** eingeführt werden. Durch die zusätzliche Variation des Säurechlorids **1** wurden verschiedene Alkinone mit zwei gleichen (**3k**) oder auch verschiedenen (**3l-n**) Substituenten erhalten.

5.10. Darstellung von 3-Cyano- α -pyronen 10 und 1H-Pyridinen 11

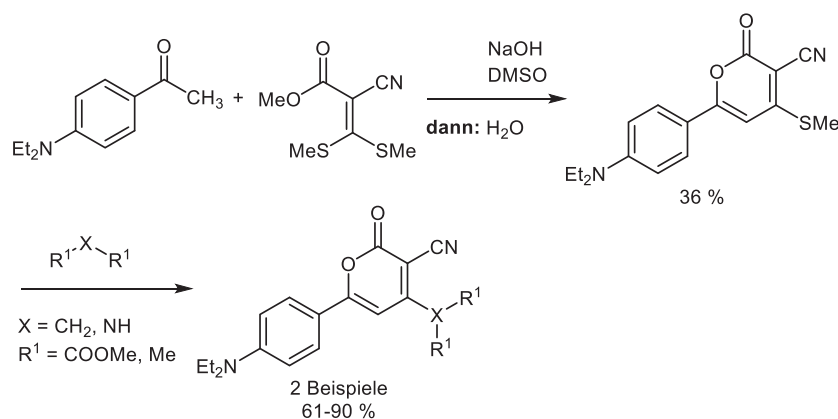
5.10.1. Literatur und Kenntnisstand

5.10.1.1. 3-Cyano- α -pyrone

Fluoreszenz findet aufgrund ihrer hohen Sensitivität und der Möglichkeit Farben genau einzustellen vor allem in der Chemie, Medizin und den Materialwissenschaften Anwendung.^[100] Dabei liegt der Fokus vor allem auf der Entwicklung von kleinen organischen Molekülen,^[101] fluoreszierenden Proteinen^[102] und Quantenpunkten.^[103] Hierbei konnten bereits bemerkenswerte Fortschritte erzielt werden. Kleine organische Moleküle besitzen große Vorteile als Fluorophore, da sich ihre photophysikalischen Eigenschaften sehr einfach mithilfe von synthetischen Modifikationen optimieren lassen.^[104] Aufgrund ihrer strukturellen Merkmale werden kleine funktionalisierte organische Chromophore, die N-, O- oder S-Atome enthalten, zum Beispiel in OLEDs^[105] und LCDs^[106] von Mobilfunkgeräten eingesetzt.^[107] Generell zeigen fluoreszierende Verbindungen häufig intensive Lumineszenz in verdünnter Lösung, jedoch sehr schwache oder gar keine Lumineszenz im Festkörper.^[108] Es gibt nur wenige Farbstoffe, die sowohl im Feststoff als auch in Lösung Fluoreszenz zeigen, da die molekulare Aggregation im Festkörper die Fluoreszenz meist löscht.^[109]

Die meisten α -Pyrone zeigen weder im Festkörper noch in Lösung Fluoreszenz. Jedoch kommt es durch bestimmte Substitutionsmuster am α -Pyrone-Ring zur Fluoreszenz im Festkörper und in Lösung. Eine entscheidende Rolle spielt das Vorhandensein einer elektronenziehenden Gruppe wie eines Cyanosubstituenten in der 3-Position. Aber auch die Anwesenheit eines Arylsubstituenten in der 6-Position hat einen entscheidenden Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften. Die Arbeitsgruppe um Tominaga synthetisierte eine Reihe von α -Pyrone-Derivaten welche ein Emissionsmaximum zwischen 400 und 675 nm im Festkörper und zwischen 486 und 542 nm in Chloroform aufwiesen.^[109-110] Die stärkste Fluoreszenz zeigten die α -Pyrone-Derivate mit einem 4-Diethylaminophenylsubstituenten in der 6-Position aufgrund ihres intramolekularen „Charge-Transfer“ Systems.^[110b] Es konnten so absolute Quantenausbeuten von 95 % in Lösung und 58 % im Festkörper erreicht werden.^[109]

Der Cyanosubstituent in 3-Position lässt sich durch die Wahl der Edukte bei der Synthese von α -Pyrone einführen. Ketendithioacetale und 4-Diethylaminoacetophenon bilden 3-Cyano- α -pyrone mit Sulfonylsubstituent in der 4-Position. Diese Position kann noch weiter funktionalisiert werden, indem die Moleküle mit Dimethylamin oder Malonsäuredimethylester umgesetzt werden (Schema 59).^[109]



Schema 59: Synthese von 3-Cyano- α -pyronen ausgehend von Ketendithioacetalen und 4-Diethylaminoacetophenon.

Im Feld der organischen Elektrolumineszenz stellt Rot als Emissionsfarbe die größte Herausforderung dar. DCM (Abbildung 19) und andere γ -Pyronderivate sind wichtige und bekannte „rote“ Materialien in organischen elektrolumineszenten Substanzen.^[111]

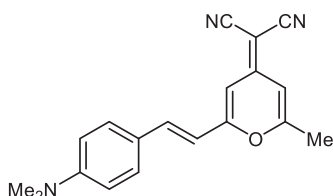
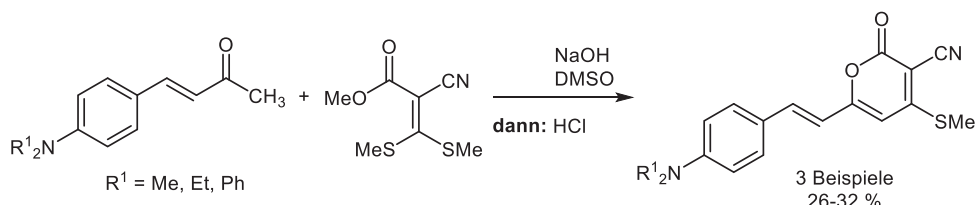


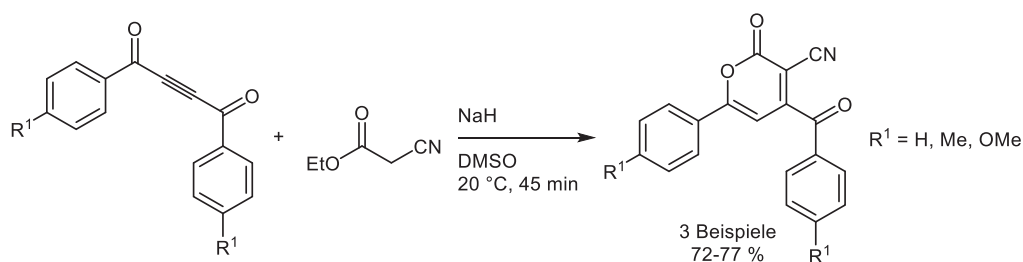
Abbildung 19: 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran (DCM).

Die Arbeitsgruppe um Tominaga stellten 3-Cyano- α -pyronderivate mit ähnlichen Struktureigenschaften wie DCM dar, welche rote Fluoreszenz zeigten. Diese Derivate lassen sich ebenfalls ausgehend von Ketendithioacetalen und *N,N*-disubstituierte Aminophenylbut-3-en-2-onen darstellen. Die 3-Cyano- α -pyrone haben einen Sulfylsubstituent in der 4-Position und Styrolsubstituenten in der 6-Position (Schema 60). Die 4-Position kann auch hier noch weiter mit Dimethylamin oder Malonsäuredimethylester funktionalisiert werden.^[109]



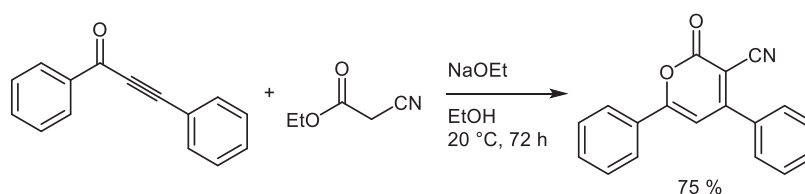
Schema 60: Synthese von 3-Cyano- α -pyronen ausgehend von *N,N*-disubstituierte Aminophenylbut-3-en-2-onen und Ketendithioacetalen.

Durch eine nucleophile Addition zwischen 1,2-Diarylacetylenen und Ethylcyanoacetat lassen sich 3-Cyano- α -pyronderivate mit Arylsubstituenten in der 4-Position darstellen (Schema 61).



Schema 61: Synthese von 3-Cyano- α -pyronen ausgehend von 1,2-Diaroylacetylenen und Ethylcyanoacetat.

3-Cyano- α -pyrone lassen sich außerdem, wie die estersubstituierten α -Pyrone, ausgehend von Alkinonen und Ethylcyanoacetat darstellen (Schema 62).^[99] Ethylcyanoacetat reagiert nach Deprotonierung durch Natriumethanolat mit dem Alkinon zum gewünschten 3-Cyano- α -pyron in einer Michael-Additions-Cyclocondensationsreaktion.



Schema 62: Synthese von 3-Cyano- α -pyron ausgehend von Alkinonen und Ethylcyanoacetat.

5.10.1.2. 1H-Pyridine

Das in der *Pseudo*-Vierkomponentensynthese dargestellte 1H-Pyridin **11a**, welches aus einem Alkinon **3** und zwei Molekülen Ethylcyanoacetat (**9**) gebildet wird, besitzt als Hauptstruktur ein Ethyl-(Z)-2-cyano-2-(pyridin-2(1H)-yliden)acetat (Abbildung 20).

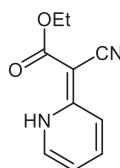
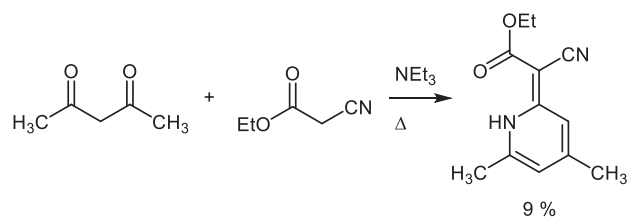


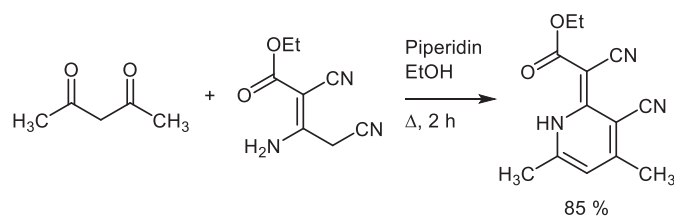
Abbildung 20: Strukturformel von Ethyl-(Z)-2-cyano-2-(pyridin-2(1H)-yliden)acetat.

In der Literatur gibt es nur wenige Methoden, die die Synthese von Molekülen mit diesem Strukturelement beschreiben. Die Arbeitsgruppe um Talapatra beobachtet Ethyl-(Z)-2-cyano-2-(pyridin-2(1H)-yliden)acetat als Nebenprodukt ausgehend von Ethylcyanoacetat und Acetylaceton (Schema 63).^[112] Auch hier wird das Ethylcyanoacetat zweimal addiert.



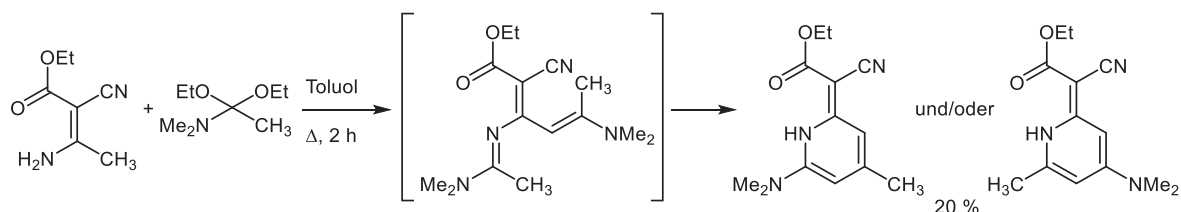
Schema 63: Darstellung von Ethyl-(*Z*)-2-cyano-2-(pyridin-2(*1H*)-yliden)acetat nach Talapatra.

Ebenfalls ausgehend von Acetylaceton konnte Elnagdi das Ethyl-(*Z*)-2-cyano-2-(pyridin-2(*1H*)-yliden)acetat ausgehend von 2-(Ethoxycarbonyl)-3-aminopentendinitril darstellen (Schema 64). Dabei befindet sich ein zusätzlicher Cyanosubstituent in der 3-Position des *1H*-Pyridins. Das 2-(Ethoxycarbonyl)-3-aminopentendinitril ist ein Additionsprodukt aus Ethylcyanoacetat und Malonitril.^[113]



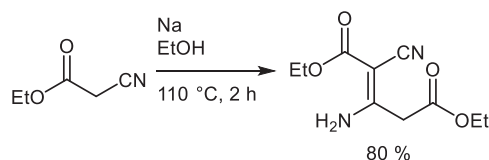
Schema 64: Darstellung von Ethyl-(*Z*)-2-cyano-2-(pyridin-2(*1H*)-yliden)acetat nach Elnagdi.

Die Arbeitsgruppe um Granik stellte 1988 eine Synthese ausgehend von einem Enaminoester und zwei Dimethylacetamiddiethylacetalen vor. Jedoch wurde die Struktur des entstandenen Produktes nicht eindeutig aufgeklärt (Schema 65).^[114]



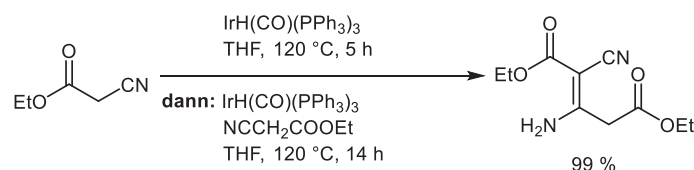
Schema 65: Darstellung von Ethyl-(*Z*)-2-cyano-2-(pyridin-2(*1H*)-yliden)acetat ausgehend von Enaminoester und Dimethylacetamiddiethylacetal.

Bei der Darstellung von Ethyl-(*Z*)-2-cyano-2-(pyridin-2(*1H*)-yliden)acetat kommen hauptsächlich Ethylcyanoacetatderivate zum Einsatz. Ethylcyanoacetat kann jedoch auch mit sich selbst reagieren und bildet eine Art Dimer. In der Literatur wird dieses Dimer häufig als isoliertes Nebenprodukt beschrieben. Dabei reagieren zwei Ethylcyanoacetatmoleküle unter anderem in Gegenwart von Kaliumcarbonat^[115] oder Kupferiodid^[116] zu dem entsprechenden Dimer. Bereits Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts wurde die gezielte Darstellung des Dimers mithilfe von Natrium und Ethanol beschrieben (Schema 66).^[117]



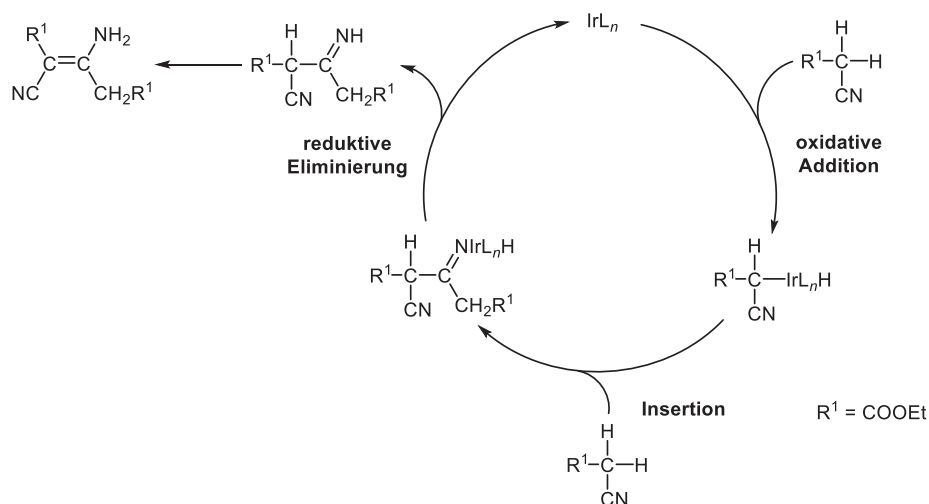
Schema 66: Darstellung des Dimers von Ethylcyanoacetat.

Neben Natriumethanolat lassen sich auch Katalysatoren für die Synthese von Diethyl-(Z)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat einsetzen. In der Literatur wird $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator verwendet (Schema 67).^[118]



Schema 67: Synthese zur Darstellung von Diethyl-(Z)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat.

Dabei wird zunächst das Nitril mithilfe des Katalysators aktiviert, durch die erneute Zugabe kommt es zur selektiven Bildung des Dimers. Der vermutete Katalysezyklus ist in Schema 68 beschrieben.



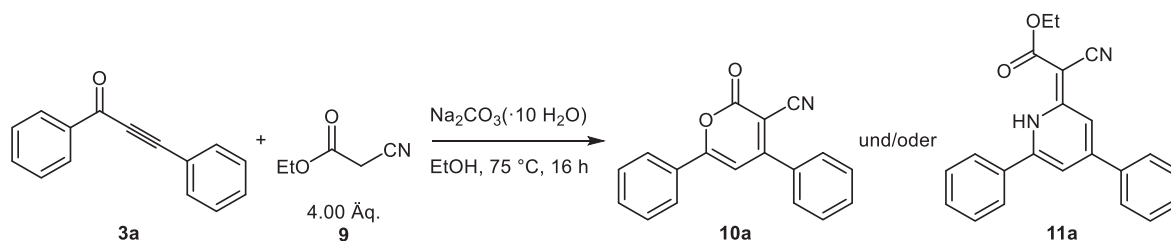
Schema 68: Vermuteter Mechanismus zur Darstellung von Diethyl-(Z)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat mit $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.

Die katalytisch aktive Spezies ist vermutlich ein niedervalenter, ungesättigter Iridiumkomplex IrL_n ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{CO}, \text{H}$), welcher durch die Dissoziation der Phosphanliganden geformt wird.^[119] Zunächst koordiniert das Nitril an das IrL_n , gefolgt von einer Nitril-induzierten oxidativen Addition von dem Iridium in die α -C-H Bindung. Die Induktion ist durch einen α -Heteroatomeffekt des Nitrils begünstigt.^[120] Dabei kommt es zur Bildung eines α -Cyanoalkyl-Übergangsmetall-Komplexes. Anschließend koordiniert das zweite Ethylcyanoacetatmolekül an den Komplex, gefolgt von einer Insertion des π -komplexierten Nitrils^[121] in die Metall-

Kohlenstoffbindung. Dabei wird ein Iridium-Hydrid-Imino-Komplex gebildet. Um den Katalysecyclus zu vervollständigen, kommt es zur reduktiven Eliminierung des Imino-Komplexes und das Imin wird gebildet. Dieses geht eine 1,3-Protonenverschiebung unter diesen Reaktionsbedingungen ein, um das gewünschte Dimer zu bilden.^[118]

5.10.2. Optimierungstudie

Aufgrund der unerwarteten Bildung des 1*H*-Pyridins **11a** im Ein-Topf-Verfahren wurden zunächst die Reaktionsbedingungen ausgehend vom Alkinon **3a** untersucht. Unter Verwendung von Natriumcarbonat Decahydrat konnte sowohl die Bildung des 1*H*-Pyridines **11a**, als auch die des 3-Cyano- α -pyrones **10a** beobachtet werden (Schema 69, Tabelle 14). Anders als in der *Pseudo*-Vierkomponentensynthese ausgehend von dem Säurechlorid **1** und dem terminalen Alkin **2** konnte hier nicht das Anilinderivat **12** isoliert werden.



Schema 69: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** und/oder 1*H*-Pyridin **11a** mithilfe von Natriumcarbonat (Decahydrat).

Um den Einfluss des Natriumcarbonats auf die Produktbildung zu beobachten, wurde eine Optimierungstudie durchgeführt (Tabelle 14). Dabei wurde die Menge an Natriumcarbonat (Decahydrat) variiert.

Tabelle 14: Optimierungstudie zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** und/oder 1*H*-Pyridin **11a** mithilfe von Natriumcarbonat (Decahydrat).

Eintrag	Base	Ausbeute 10a ^[a]	Ausbeute 11a ^[a]
1	0.800 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	50 %	20 %
2	1.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	64 %	8 %
3	1.50 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	32 %
4	2.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	-	26 %
5	3.00 Äq. Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	4 %	14 %
6	0.800 Äq. Na ₂ CO ₃	41 %	3 %
7 ^[b]	0.800 Äq. Na ₂ CO ₃	52 %	22 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel; [b] Zusatz von 5.60 Äq. Wasser.

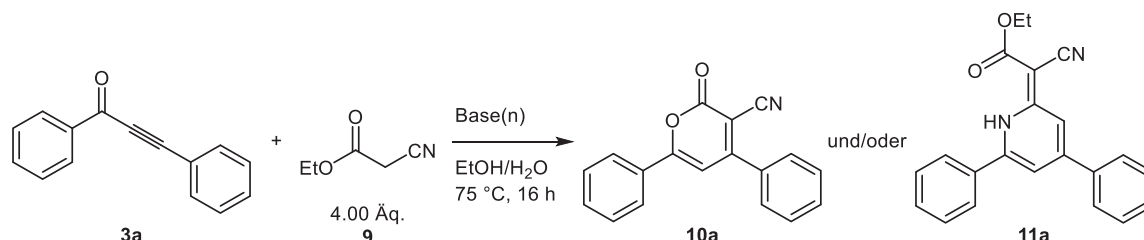
Fortsetzung von Tabelle 14: Optimierungsstudie zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** und/oder 1*H*-Pyridin **11a** mithilfe von Natriumcarbonat (Decahydrat).

Eintrag	Base	Ausbeute 10a ^[a]	Ausbeute 11a ^[a]
8 ^[b]	1.40 Äq. Na ₂ CO ₃	66 %	9 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel; [b] Zusatz von 5.60 Äq. Wasser.

Durch den Einsatz von 0.800 Äq. (Tabelle 14, Eintrag 1) und 1.00 Äq. Natriumcarbonat Decahydrat (Eintrag 2) konnte das 3-Cyano- α -pyron **10a** als Hauptprodukt dargestellt werden. Das 1*H*-Pyridin **11a** wurde in 8-20 % Ausbeute als Nebenprodukt isoliert. Durch die Erhöhung der Menge an Natriumcarbonat Decahydrat (Eintrag 3-4) konnte die Bildung des 3-Cyano- α -pyrons **10a** unterbunden werden, jedoch wurde das 1*H*-Pyridin **11a** in maximal 32 % Ausbeute isoliert. Eine weitere Erhöhung auf 3.00 Äq. Natriumcarbonat Decahydrat führte zu einer Verringerung der Ausbeute (Eintrag 5). Bei dem Einsatz von wasserfreiem Natriumcarbonat konnte erneut das 3-Cyano- α -pyron **10a** als Hauptprodukt isoliert werden (Eintrag 6). Auch durch die Zugabe von Wasser (Eintrag 7-8) konnte keine Steigerung der Ausbeute von 1*H*-Pyridin **11a** erzielt werden.

Da mit Natriumcarbonat (Decahydrat) nicht die Bildung des 1*H*-Pyridins **11a** als Hauptprodukt in guten Ausbeuten erzielt werden konnte, wurde eine weitere Optimierungsstudie durchgeführt. Hierbei wurde zusätzlich Natriumacetat und separat Wasser zusammen mit Natriumcarbonat als Basensystem verwendet (Schema 70).



Schema 70: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** und/oder 1*H*-Pyridin **11a** mithilfe von verschiedenen Basen.

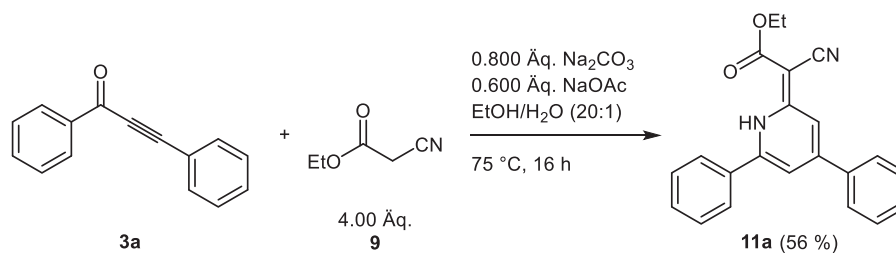
Mit Hilfe dieses Basensystems konnte das 1*H*-Pyridin **11a** im ersten Versuch mit 0.800 Äq. Natriumcarbonat, 0.600 Äq. Natriumacetat und 5.60 Äq. Wasser in 56 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 15, Eintrag 1). Um den genauen Einfluss der Anteile an Basen und der Menge an Wasser in Bezug auf die Produktbildung zu untersuchen, wurde eine Optimierungsstudie durchgeführt:

Tabelle 15: Optimierungsstudie zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** und/oder 1*H*-Pyridin **11a** mithilfe von Natriumcarbonat, Natriumacetat und Wasser.

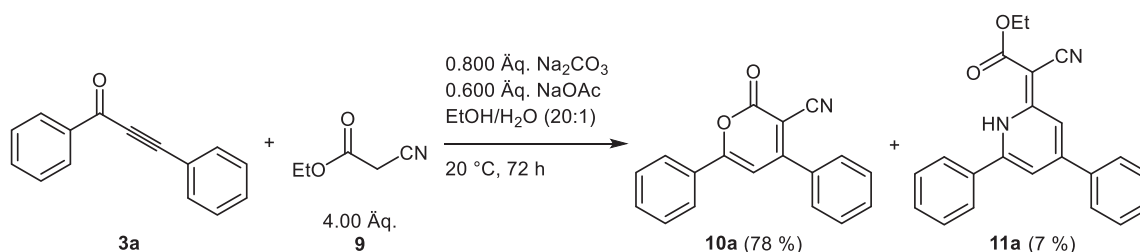
Eintrag	Na ₂ CO ₃	NaOAc	H ₂ O	Ausbeute 10a ^[a]	Ausbeute 11a ^[a]
1	0.800 Äq.	0.600 Äq.	5.60 Äq.	-	56 %
2 ^[b]	0.800 Äq.	0.600 Äq.	5.60 Äq.	-	26 %
3 ^[c]	0.800 Äq.	0.600 Äq.	5.60 Äq.	-	56 %
4	0.800 Äq.	0.600 Äq.	-	-	44 %
5	-	0.600 Äq.	-	28 %	26 %
6	-	0.600 Äq.	5.60 Äq.	-	23 %
7	0.800 Äq.	0.600 Äq.	2.80 Äq.	-	40 %
8	0.800 Äq.	0.600 Äq.	8.40 Äq.	20 %	40 %
9	0.800 Äq.	0.600 Äq.	11.1 Äq.	28 %	38 %
10	0.800 Äq.	0.800 Äq.	5.60 Äq.	-	43 %
11	1.00 Äq.	0.600 Äq.	5.60 Äq.	-	45 %
12	1.60 Äq.	1.20 Äq.	5.60 Äq.	-	56 %
13	1.60 Äq.	1.20 Äq.	11.1 Äq.	-	58 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel; [b] 2.00 Äq. Ethylcyanoacetat (**9**); [c] Erneute Zugabe von 4.00 Äq. Ethylcyanoacetat (**9**) nach 2 h.

Durch eine Reduzierung der Menge an Ethylcyanoacetat (**9**) konnte das 1*H*-Pyridin **11a** in nur 26 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 15, Eintrag 2). Auch eine erneute Zugabe von Ethylcyanoacetat (**9**) nach 2 h Reaktionszeit führte zu keiner Ausbeutesteigerung (Eintrag 3). Durch Weglassen des Wassers kam es wiederum zu einem Ausbeuteverlust (Eintrag 4). Wurde nur Natriumacetat verwendet, so kam es zur Bildung beider Produkte. 3-Cyano- α -pyron **10a** und 1*H*-Pyridin **11a** konnten beide in etwa 27 % Ausbeute isoliert werden (Eintrag 5). Durch die Zugabe von Wasser zu Natriumacetat konnte nur das 1*H*-Pyridin **11a** in 32 % isoliert werden (Eintrag 6). Bei dieser Reaktion scheint die Anwesenheit von Natriumcarbonat und Natriumacetat wichtig zu sein. Durch eine Reduzierung des Wassers in Verbindung mit der Zugabe beider Basen kam es ebenfalls zu einem Ausbeuteverlust (Eintrag 7). Durch Erhöhung der Menge an Wasser wurde wiederum das 3-Cyano- α -pyron **10a** als Nebenprodukt in etwa 25 % Ausbeute isoliert (Eintrag 8-9). Eine weitere Erhöhung der Mengen an Natriumcarbonat und Natriumacetat führten zu keiner großen Veränderung der Ausbeute an 1*H*-Pyridin **11a** (Eintrag 10-12). Die Verdopplung beider Basen und der Menge an Wasser führte nur zur minimalen Ausbeutesteigerung (Eintrag 13). Daher wurden die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 1 als die optimalen Bedingungen gewählt (Schema 71).

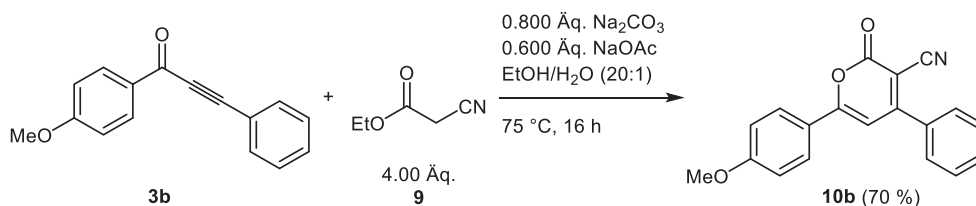


Schema 71: Darstellung von 1*H*-Pyridin **11a** mithilfe von Natriumcarbonat, Natriumacetat und Wasser. Wird diese optimierte Reaktion jedoch bei 20 °C durchgeführt und die restlichen Reaktionsbedingungen beibehalten, so wird das 3-Cyano- α -pyron **10a** nach verlängerter Reaktionszeit als Hauptprodukt in 78 % Ausbeute gebildet. Das 1*H*-Pyridin **11a** kann in 7 % Ausbeute als Nebenprodukt isoliert werden (Schema 72). Hierbei wird also deutlich, dass die Bildung des 1*H*-Pyridins **11a** stark temperaturabhängig ist.



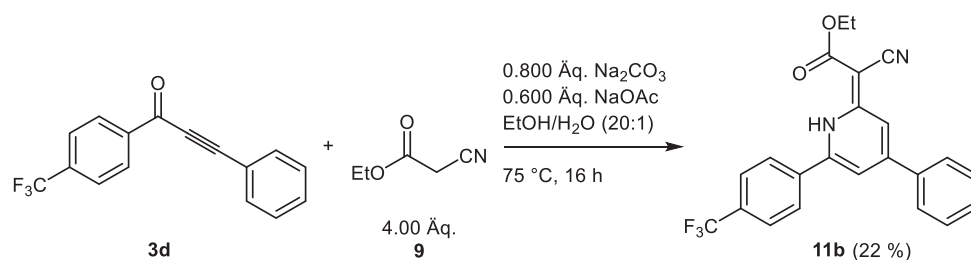
Schema 72: Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** mithilfe von Natriumcarbonat, Natriumacetat und Wasser bei 20 °C.

Neben dem Einfluss der Basen und der Reaktionstemperatur sollte auch der Einfluss der elektronischen Eigenschaften des Alkinons auf die Produktbildung untersucht werden. Dazu wurde zunächst ein Alkinon **3b** mit elektronenschiebenden Substituenten mit Ethylcyanoacetat (**9**) umgesetzt. Dabei konnte als Hauptprodukt jedoch trotz erhöhter Reaktionstemperatur nur das 3-Cyano- α -pyron **10b** in 70 % Ausbeute isoliert werden (Schema 73).



Schema 73: Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10b** ausgehend von einem Alkinon mit elektronenschiebenden Substituenten **3b**.

Wird jedoch ein Alkinon **3d** mit elektronenziehenden Substituenten in der Reaktion eingesetzt, so kann das 1*H*-Pyridin **11b** in 22 % Ausbeute isoliert werden.

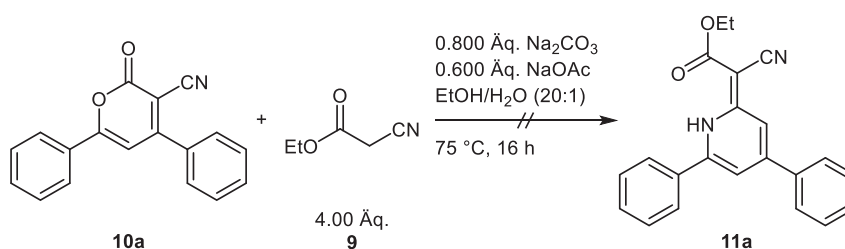


Schema 74: Darstellung von 1H-Pyridin **11b** ausgehend von einem Alkinon mit elektronenziehenden Substituenten **3d**.

Mit einem elektronenschiebenden Substituenten am Alkinon **3b** wird somit das 3-Cyano- α -pyron **10b** gebildet, während mit einem elektronenziehenden Substituenten am Alkinon **3d** unter den gleichen Reaktionsbedingungen das 1H-Pyridin **11b** gebildet wird. Daraus lässt sich schließen, dass sich das Ethylcyanoacetat (**9**) sofort an das Alkinon **3b** addiert und aufgrund des elektronenreichen Charakters der Dreifachbindung zur Cyclisierung kommt. Die Cyclisierung findet mit elektronenreichen Substituenten schneller statt, als dass ein weiteres Ethylcyanoacetat (**9**) an der Reaktion zur Bildung des 1H-Pyridins **11** teilnehmen kann.

5.10.3. Mechanistische Studien zur Bildung des 1H-Pyridins **11**

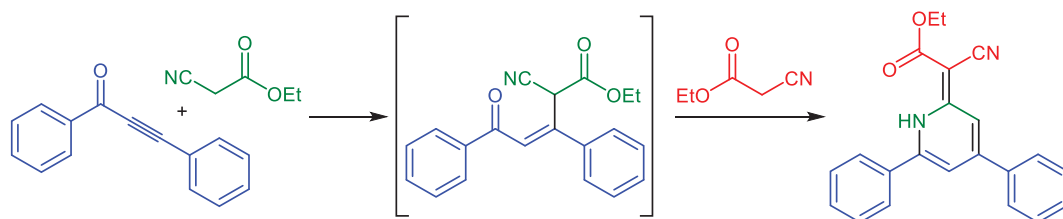
Das 1H-Pyridin **11a** entsteht aus einem Alkinon **3a** und zwei Molekülen Ethylcyanoacetat (**9**) zusammen. Um auszuschließen, dass sich das 1H-Pyridin **11a** ausgehend von dem 3-Cyano- α -pyron **10a** bildet, wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Bildung des 1H-Pyridins **11a** ausgehend von dem Alkinon **3a** verwendet. Dabei konnte nur das 3-Cyano- α -pyron **10a** zurückgewonnen und kein Umsatz zum 1H-Pyridin **11a** beobachtet werden (Schema 75).



Schema 75: Umsetzung des 3-Cyano- α -pyrons **10a** mit Ethylcyanoacetat (**9**).

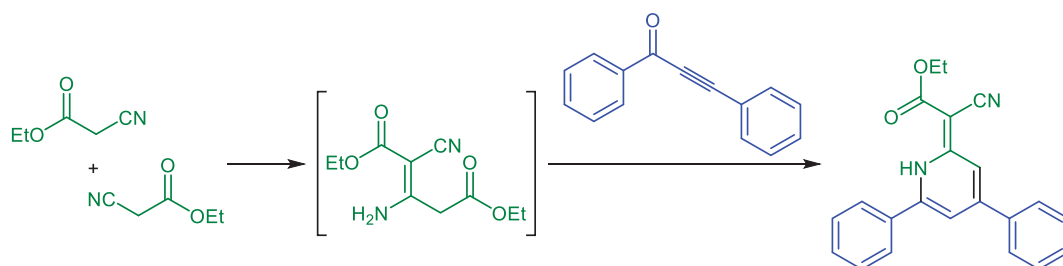
Da die Reaktion nicht über das 3-Cyano- α -pyron **10a** abläuft, kann diese nur vom Alkinon **3a** mit zwei Molekülen Ethylcyanoacetat (**9**) ausgehen. Dabei gibt es zwei mögliche Wege für die Entstehung des Moleküls. Zu einem kann das Ethylcyanoacetat (**9**) zunächst nach Deprotonierung das Alkinon **3a** angreifen und ein Additionsprodukt der beiden Edukte wird gebildet. Anschließend kann ein weiteres Molekül Ethylcyanoacetat (**9**) angreifen und unter

Cyclisierung und Abspaltung einer Estergruppe das 1*H*-Pyridin **11a** gebildet werden (Schema 76).



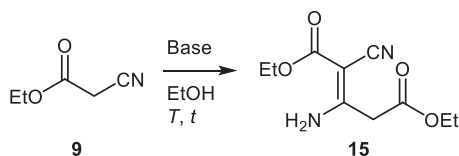
Schema 76: Mögliche Bildung von 1*H*-Pyridin **11a**.

Der zweite mögliche Weg zur Darstellung des 1*H*-Pyridins **11a** erfolgt über die Bildung des Dimers von Ethylcyanoacetat (**9**). Wird dieses Dimer unter den optimierten Reaktionsbedingungen innerhalb der Reaktion mit dem Alkinon **3a** und Ethylcyanoacetat (**9**) gebildet, so kann es nach Deprotonierung ebenfalls das Alkinon **3a** innerhalb einer Additionsreaktion angreifen. Nach anschließender Cyclisierung und Abspaltung der Estergruppe könnte das 1*H*-Pyridin **11a** gebildet werden.



Schema 77: Mögliche Bildung von 1*H*-Pyridin **11a**.

Um festzustellen, auf welchem Weg das 1*H*-Pyridin **11a** gebildet wird, sollte zunächst das Dimer **15** isoliert werden. Dieses sollte anschließend mit dem Alkinon **3a** umgesetzt werden, um herauszufinden, ob es in der Reaktion zwischen dem Alkinon **3a** und Ethylcyanoacetat (**9**) überhaupt gebildet wird und für die Produktbildung des 1*H*-Pyridins **11a** verantwortlich ist. Dazu wurde zunächst versucht das Dimer **15** mithilfe von verschiedenen Basen darzustellen (Schema 78).



Schema 78: Versuche zur Darstellung von Diethyl-(*Z*)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat (**15**).

Bei dem Versuch das Dimer **15** mithilfe von Natriummethanolat darzustellen, konnten das Dimer **15** und das Ethylcyanoacetat (**9**) nicht voneinander getrennt werden (Tabelle 16, Eintrag 1). Bei der Verwendung des Basensystems aus den optimierten Reaktionsbedingungen

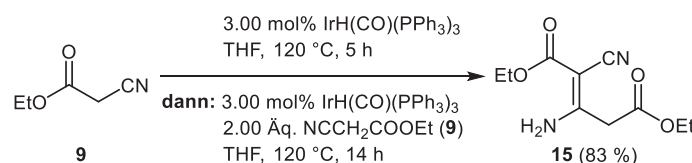
zur Darstellung des 1*H*-Pyridins **11a** konnte auch hier das Dimer **15** nicht von den Resten an Ethylcyanoacetat (**9**) abgetrennt werden (Eintrag 2). Auch durch eine verlängerte Reaktionszeit konnte kein vollständiger Umsatz des Ethylcyanoacetats (**9**) erzielt werden und somit auch hier das Reaktionsprodukt nicht vom Ethylcyanoacetat (**9**) getrennt werden (Eintrag 3).

Tabelle 16: Versuche zur Darstellung von Diethyl-(*Z*)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat (**15**).

Eintrag	Base(n)	Zusatz	<i>T</i>	<i>t</i>	Ausbeute 15
1	1.00 Äq. NaOEt	-	110 °C	2 h	-[a]
2	0.800 Äq. Na ₂ CO ₃ 0.600 Äq. NaOAc	5.60 Äq. H ₂ O	75 °C	2 h	-[a]
3	0.800 Äq. Na ₂ CO ₃ 0.600 Äq. NaOAc	5.60 Äq. H ₂ O	75 °C	16 h	-[a]

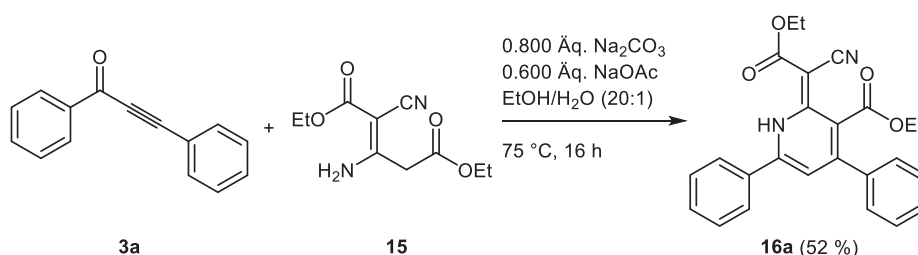
[a] Keine Trennung des Ethylcyanoacetats (**9**) und des Dimers **15** möglich.

Neben Basen wurde versucht IrH(CO)(PPh₃)₃ für die Synthese von Diethyl-(*Z*)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat (**15**) einzusetzen. Das Dimer **15** konnte dabei erfolgreich in 83 % Ausbeute isoliert werden (Schema 79).



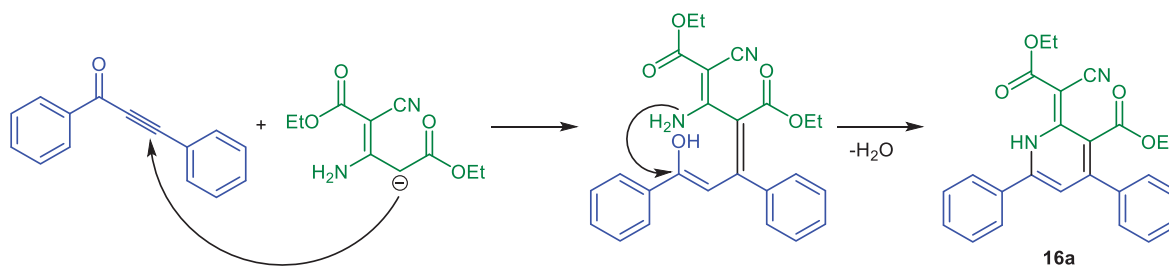
Schema 79: Synthese zur Darstellung von Diethyl-(*Z*)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat (**15**).

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde das Diethyl-(*Z*)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat (**15**) mit dem Alkinon **3a** umgesetzt (Schema 71). Als Produkt konnte jedoch nicht das 1*H*-Pyridin **11a** isoliert werden, sondern ein 1*H*-Pyridin **16a** mit einer weiteren Estergruppe in der 3-Position (Schema 80).



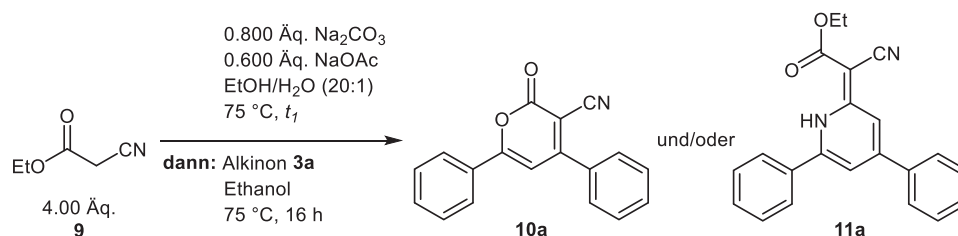
Schema 80: Darstellung des 1*H*-Pyridins **16a** mithilfe von Diethyl-(*Z*)-3-amino-2-cyanopent-2-endoat (**15**)

Aus der Bildung des 1*H*-Pyridins **16a** lässt sich vermuten, dass zunächst das Dimer **15** deprotoniert und anschließend an das Alkinon **3a** addiert wird. Darauf folgend kommt es zur Cyclokondensation und das 1*H*-Pyridin mit Estersubstituent **16a** wird gebildet (Schema 81).



Schema 81: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung von 1*H*-Pyridin **16a**.

Da das Dimer **15** nicht für die Bildung des 1*H*-Pyridins **11a** verantwortlich ist, sollte das Reaktionsverhalten zwischen Ethylcyanoacetat (**9**) und dem optimierten Basensystem bei 75 °C untersucht werden. Dabei wurde das Ethylcyanoacetat (**9**) mit den Basen in Ethanol vorgelegt und bei 75 °C für bestimmte Zeiten gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe des Alkinons **3a** (Schema 82).



Schema 82: Optimierungsstudie zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** und/oder 1*H*-Pyridin **11a** in einer Ein-Topf-Synthese.

Die genauen Reaktionszeiten der beiden Reaktionsschritte in der Optimierungsstudie sind in Tabelle 17 aufgeführt:

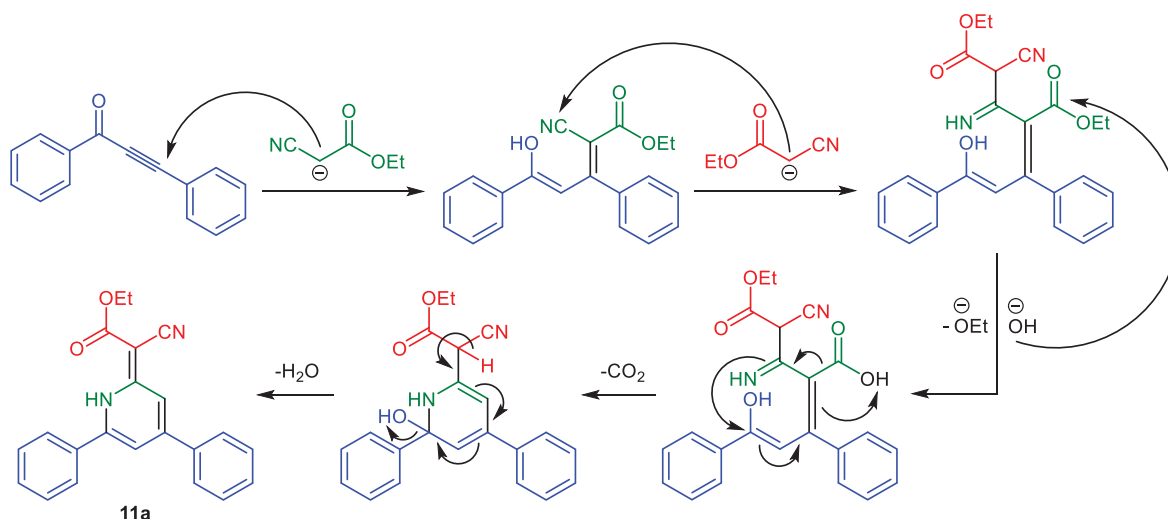
Tabelle 17: Optimierungsstudie zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron **10a** und/oder 1*H*-Pyridin **11a**.

Eintrag	t_1	Ausbeute 10a ^[a]	Ausbeute 11a ^[a]
1	2 h	-	53 %
2	6 h	46 %	5 %
3	24 h	2 %	3 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel.

Zunächst wurden Ethylcyanoacetat (**9**), sowie die Basen bei 75 °C 2 h lang gerührt und anschließend wurde Alkinon **3a** zugegeben. Der zweite Reaktionsschritt wurde wie üblich bei 75 °C mit einer Reaktionszeit von 16 h durchgeführt. Dabei konnte das 1*H*-Pyridin **11a** in 53 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 17, Eintrag 1). Damit unterscheidet sich die Ausbeute zu den optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 15, Eintrag 1) nur geringfügig. Durch verlängerte Reaktionszeit im ersten Reaktionsschritt konnte wieder das 3-Cyano- α -pyron **10a** in 46 % Ausbeute dargestellt werden. Das 1*H*-Pyridin **11a** konnte hingegen nur in 5 % isoliert werden (Eintrag 2). Bei einer Reaktionszeit von 24 h im ersten Reaktionsschritt konnten beide

Produkte nur noch in etwa 2 % dargestellt werden (Eintrag 3). Daher lässt sich vermuten, dass das Ethylcyanoacetat (**9**) im Laufe der Reaktion verbraucht wird und es somit nicht mehr zur Bildung des *1H*-Pyridins **11a** kommen kann. Jedoch scheint es hier auch nicht zur Bildung des Dimers **15** zu kommen, da sonst das *1H*-Pyridin mit Estersubstituent **16** isoliert worden wäre. Daraus lässt sich folgender Reaktionsmechanismus postulieren:

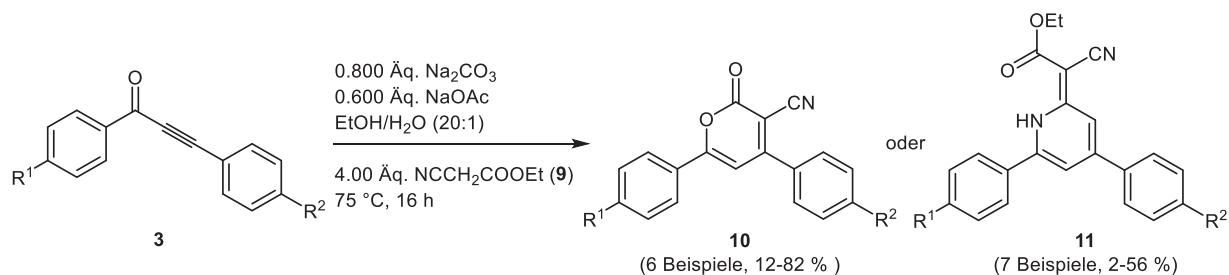


Schema 83: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung von *1H*-Pyridin **11a**.

Zunächst wird das Ethylcyanoacetat (**9**) deprotoniert und an die Dreifachbindung des Alkinons **3a** addiert. Anschließend kommt es zur Addition eines weiteren Moleküls Ethylcyanoacetat (**9**). Dabei wird der Kohlenstoff des Cyanosubstituenten angegriffen und es bildet sich zunächst ein Imin. Der Estersubstituent des ersten Moleküls Ethylcyanoacetat (**9**) wird aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen verseift und es entsteht die Carbonsäure. Anschließend kommt es zur Abspaltung von Kohlenstoffdioxid und die Cyclisierung zum Pyridin wird initiiert. Durch die Abspaltung von Wasser wird das gewünschte *1H*-Pyridin **11a** gebildet.

5.10.4. Synthese der 3-Cyano- α -pyron- **10** und *1H*-Pyridinderivate **11**

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten sechs verschiedene 3-Cyano- α -pyronderivate **10** und sieben verschiedene *1H*-Pyridinderivate **11** dargestellt werden (Schema 84).



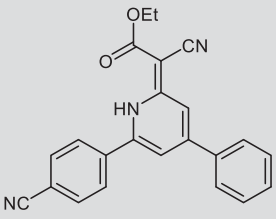
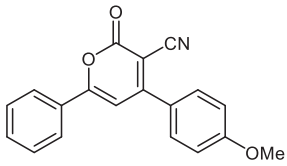
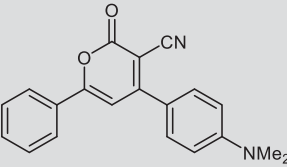
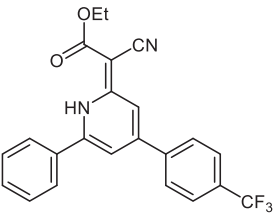
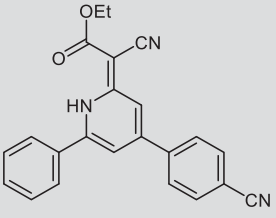
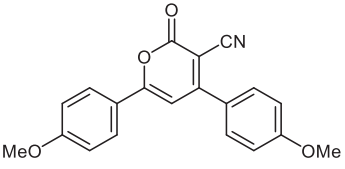
Schema 84: Michael-Additions-Cyclokondensationsynthese zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyronen **10** oder 1*H*-Pyridinen **11**.

Durch die Variation des Alkinons **3** konnten folgende 3-Cyano- α -pyrone **10** und 1*H*-Pyridine **11** erfolgreich dargestellt werden:

Tabelle 18: Synthetisierte Derivate der 3-Cyano- α -pyrone **10** oder 1*H*-Pyridine **11**.

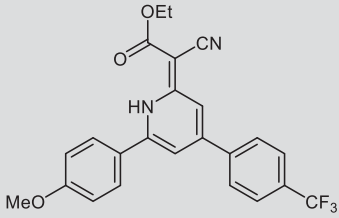
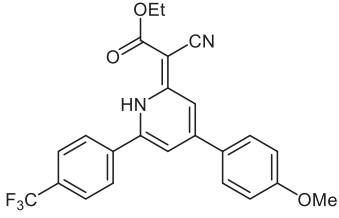
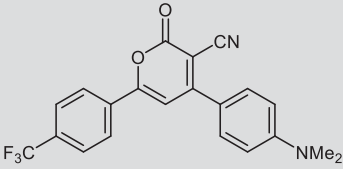
Eintrag	Alkinon 3	3-Cyano- α -pyron 10 (Ausbeute)	1 <i>H</i> -Pyridin 11 (Ausbeute)
1	$\text{R}^1 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{H}$ 3a	-	 11a (56 %)
2	$\text{R}^1 = \text{OMe}$ $\text{R}^2 = \text{H}$ 3b	 10b (70 %)	-
3	$\text{R}^1 = \text{NMe}_2$ $\text{R}^2 = \text{H}$ 3c	 10c (12 %)	-
4	$\text{R}^1 = \text{CF}_3$ $\text{R}^2 = \text{H}$ 3d	-	 11b (22 %)

Fortsetzung von Tabelle 18: Synthetisierte Derivate der 3-Cyano- α -pyrone **10** oder 1*H*-Pyridine **11**.

Eintrag	Alkinon 3	3-Cyano- α -pyron 10 (Ausbeute)	1 <i>H</i> -Pyridin 11 (Ausbeute)
5	R ¹ = CN R ² = H 3e	-	 11c (20 %)
6	R ¹ = H R ² = OMe 3h	 10d (82 %)	-
7	R ¹ = H R ² = NMe ₂ 3i	 10e (62 %)	-
8	R ¹ = H R ² = CF ₃ 3j	-	 11d (25 %)
9	R ¹ = H R ² = CN 3g	-	 11e (2 %) ^[a]
10	R ¹ = OMe R ² = OMe 3k	 10f (45 %)	-

[a] Neben dem 1*H*-Pyridin **11e** konnte auch das 3-Cyano- α -pyron **10** im ¹H-NMR-Spektrum detektiert, jedoch nicht rein isoliert werden.

Fortsetzung von Tabelle 18: Synthetisierte Derivate der 3-Cyano- α -pyrone **10** oder 1*H*-Pyridine **11**.

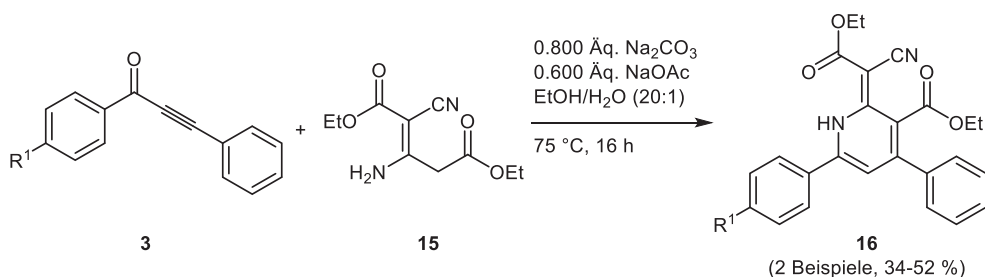
Eintrag	Alkinon 3	3-Cyano- α -pyron 10 (Ausbeute)	1 <i>H</i> -Pyridin 11 (Ausbeute)
11	R ¹ = OMe R ² = CF ₃ 3l	-	 11f (37 %)
12	R ¹ = CF ₃ R ² = OMe 3m	-	 11g (40 %)
13	R ¹ = CF ₃ R ² = NMe ₂ 3n	 10g (71 %)	-

Bei dem Umsatz der verschieden substituierten Alkinone **3** mit Ethylcyanoacetat (**9**) wurde deutlich, dass die Bildung der 3-Cyano- α -pyrone **10** und der 1*H*-Pyridine **11** stark von dem elektronischen Charakter der Substituenten abhängig sind. Einfach oder doppelt substituierte Alkinone mit ausschließlich elektronenschiebenden Substituenten (**3b**, **3c**, **3h**, **3i** und **3k**) führen zur Bildung des 3-Cyano- α -pyrons **10**. Dabei hat es keinen Einfluss, auf welcher Seite der elektronschiebende Substituent sitzt und wie stark dieser ist. Einfach substituierte Alkinone mit elektronenziehenden Substituenten (**3d**, **3e**, **3j** und **3g**) führen fast ausschließlich zur Bildung des 1*H*-Pyridins **11**. Auch hier spielt die Position und die Stärke des Substituenten keine Rolle. Werden jedoch sowohl ein elektronziehender als auch ein -schiebender Substituent eingeführt, ist die Stärke der beiden Substituenten entscheidend, welches Produkt gebildet wird. Ein Alkinon **3**, welches einen Methoxy- sowie auch einen 4-(Trifluormethyl)-substituenten besitzt (**3l** und **3m**), führt zur Bildung des 1*H*-Pyridins **11**, wobei die Lage der beiden Substituenten nicht entscheidend ist. Wird jedoch ein stärkerer elektronenschiebender Substituent, wie ein Dimethylaminosubstituent, eingesetzt, so kommt es zur Bildung des 3-Cyano- α -pyrons **10g**. Bei der Produktbildung scheint entscheidend zu sein, wie elektronenreich die Dreifachbindung ist. Durch elektronenschiebende Substituenten wird

wahrscheinlich die direkte Cyclisierung nach der Addition des Ethylcyanoacetats (**9**) an die Dreifachbindung bevorzugt, beziehungsweise findet deutlich schneller statt als mit elektronenziehenden Substituenten. Bei Alkinonen **3** mit elektronenziehenden Substituenten bleibt das Additionsprodukt aus Alkinon **3** und Ethylcyanoacetat (**9**) lang genug offen, so dass ein weiteres Ethylcyanoacetat (**9**) addiert werden kann. Erst dann kommt es zu einer Cyclisierung und Bildung des *1H*-Pyridins **11**.

5.10.5. Synthese der *1H*-Pyridinderivate **16** mithilfe des Dimers **15**

Ausgehend von Alkinonen **3** und Ethylcyanoacetat (**9**) lassen sich keine *1H*-Pyridine mit elektronenschiebenden Substituenten darstellen, da bevorzugt das 3-Cyano- α -pyron **10** gebildet wird. Durch den Einsatz des Ethylcyanoacetatdimers **15** lässt sich diese Bildung jedoch verhindern und auch bei erhöhter Reaktionstemperatur wird das *1H*-Pyridin mit einem zusätzlichen Estersubstituenten **16** gebildet (Schema 85).



Schema 85: Synthese zur Darstellung von *1H*-Pyridinen **16** mit elektronenschiebenden Substituenten.

Durch die Variation des Alkinons **3** konnten auch elektronenschiebende Substituenten am *1H*-Pyridin **16** eingeführt werden. Es wurden folgende *1H*-Pyridine **16** dargestellt:

Tabelle 19: Synthetisierte Derivate der *1H*-Pyridine **16**.

Eintrag	Alkinon 3	<i>1H</i> -Pyridin 16 (Ausbeute)
1	R ¹ = H 3a	 16a (52 %)
2	R ¹ = OMe 3b	 16b (34 %)

5.10.6. Eigenschaften der 3-Cyano- α -pyrone 10

5.10.6.1. Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der 3-Cyano- α -pyrone **10** erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Das ^1H -NMR-Spektrum wird beispielhaft anhand von 2-Oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carbonitril (**10a**) diskutiert (Abbildung 21).

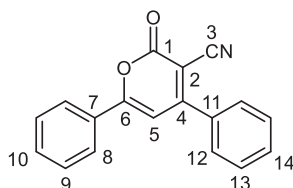


Abbildung 21: ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz von 2-Oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carbonitril (**10a**).

Das Proton am α -Pyronkern H^5 ergibt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.94. Die Signale der aromatischen Protonen H^8 bis H^{10} und H^{12} bis H^{14} spalten sich in drei Multipletts auf. Diese liegen bei chemischen Verschiebungen von δ 7.44-7.66, δ 7.69-7.77 und δ 7.89-7.97.

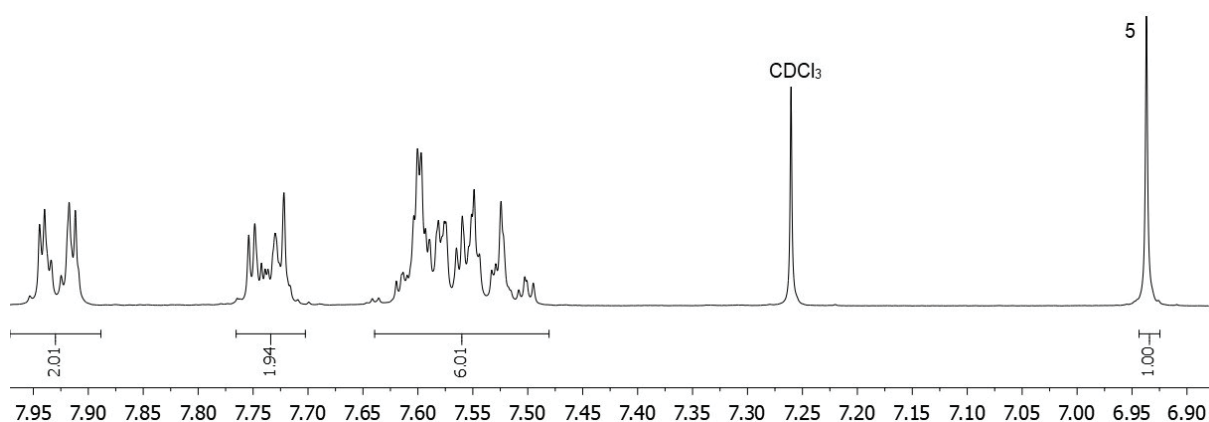


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carbonitril (**10a**) (aufgenommen in CDCl_3 , 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum wird ebenfalls beispielhaft anhand von 2-Oxo-4,6-diphenyl-2*H*-pyran-3-carbonitril (**10a**) diskutiert (Abbildung 21). Der tertiäre Kohlenstoffkern des α -Pyronkerns C^5 zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung δ 103.3. Die restlichen tertiären Kohlenstoffkerne C^8 , C^9 , C^{10} , C^{12} , C^{13} und C^{14} zeigen Signale bei chemischen Verschiebungen zwischen δ 126.7 und 132.9 auf. Das Signal des quartären Kohlenstoffkerns des Cyano-substituenten C^3 findet sich bei einer chemischen Verschiebung von δ 114.6. Der benachbarte quartäre Kohlenstoffkern C^2 zeigt ein Signal bei δ 95.7. Die Signale der restlichen quartären Kohlenstoffkerne lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

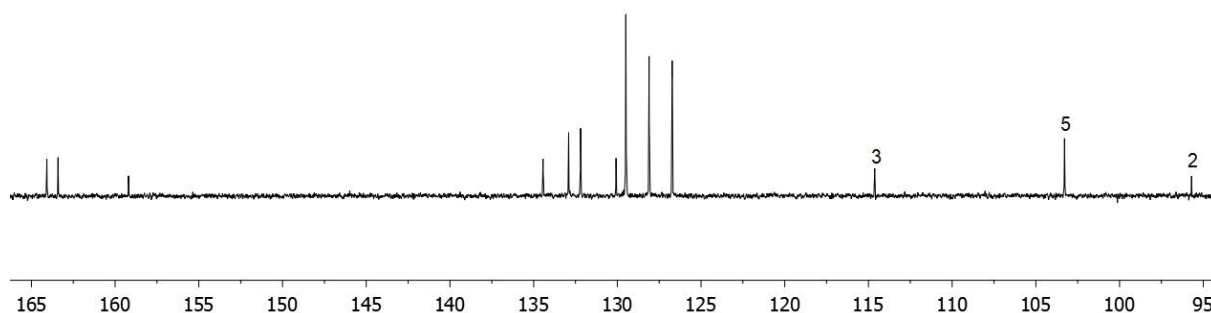


Abbildung 23: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Oxo-4,6-diphenyl-2H-pyran-3-carbonitril (**10a**) (aufgenommen in CDCl_3 , 300 MHz, 293 K).

Im folgenden werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von den 3-Cyano- α -pyronen **10** anhand des Signals des Protons H^5 am α -Pyronkern und das Signal des quartären Kohlenstoffkerns C^2 an dem sich der Cyanosubstituent befindet verglichen (Abbildung 24 und Tabelle 20).

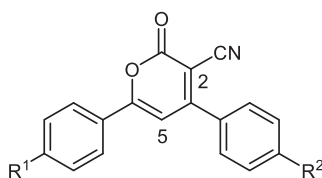


Abbildung 24: Partieller ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz der 3-Cyano- α -pyrone **10**.

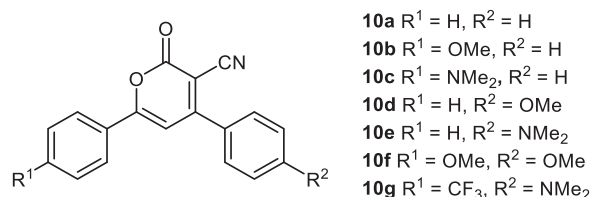
Die Signale der aromatischen Protonen sind nur geringfügig von den Substituenten R^1 und R^2 beeinflusst. Die charakteristischen Signale für das Proton H^5 und des quartären Kohlenstoffkerns C^2 zeigen hingegen eine starke Abhängigkeit. Der Substituent R^1 (**10b**, **10c**) hat einen größeren Einfluss auf das Signal des Protons H^5 als der Substituent R^2 (**10d**, **10e**). Je stärker der elektronschiebende Substituent R^1 , umso größer ist die Verschiebung des Signals ins Hochfeld (**10b**, **10c**). Durch das Einführen eines elektronenziehenden Substituenten (**10g**) kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des Signals für das Proton H^5 . Auch das Signal des quartären Kohlenstoffkerns C^2 wird durch die Stärke des elektronschiebenden Charakters des Substituenten R^1 und R^2 beeinflusst. Während jeweils ein Methoxysubstituent (**10b**, **10d**) zu einer Hochfeldverschiebung des Signals führt, wird das Signal durch zwei Methoxysubstituenten (**10f**) stärker hochfeldverschoben. Auch durch das Einführen von Dimethylaminosubstituenten (**10c**, **10e**) wird das Signal stärker hochfeldverschoben. Durch einen elektronenziehenden Substituenten (**10g**) wird das Signal des quartären Kohlenstoffkerns C^2 nur minimal beeinflusst.

Tabelle 20: Chemische Verschiebungen δ der charakteristischen Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der ausgewählten 3-Cyano- α -pyrone **10** (aufgenommen in CDCl_3 bei 300 MHz, 293 K).

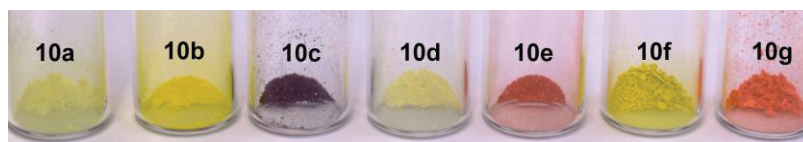
Verbindung	R ¹	R ²	H ⁵ (Mult.)	C ²
10a	H	H	6.94 (s)	95.7
10b	OMe	H	6.81 (s)	94.5
10c	NMe ₂	H	6.69 (s)	91.1
10d	H	OMe	6.93 (s)	94.2
10e	H	NMe ₂	6.95 (s)	91.4
10f	OMe	OMe	6.81 (s)	92.7
10g	CF ₃	NMe ₂	7.02 (s)	91.8

5.10.6.2. Photophysikalische Eigenschaften

Die estersubstituierten α -Pyrone **5** sind zum größten Teil farblose bis beige Feststoffe. Wird der Estersubstituent jedoch gegen einen Cyanosubstituent ausgetauscht, so verändert dies deutlich die photophysikalischen Eigenschaften der α -Pyrone. Daher wurden die Eigenschaften der substituierten 3-Cyano- α -pyrinderivate **10** genauer untersucht (Abbildung 25).

Abbildung 25: Allgemeine Strukturformel der 3-Cyano- α -pyrone **10**.

Alle 3-Cyano- α -pyrinderivate **10** sind augenscheinlich farbig (Abbildung 26). Während das unsubstituierte und die Derivate mit einem oder zwei Methoxysubstituenten (**10a**, **10b**, **10d**, **10f**) gelb erscheinen, zeigen die Dimethylaminoderivate (**10c**, **10e**, **10g**) im Festkörper bei Tageslicht eine rote bis violette Farbe.

Abbildung 26: Feststoffe der 3-Cyano- α -pyrone **10** bei Tageslicht.

Zur Untersuchung der Substituenteneffekte wurden die 3-Cyano- α -pyrinderivate **10** auf ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung untersucht. Daneben wurde auch die Fluoreszenzquantenausbeute aller Verbindungen relativ zu DCM bestimmt. Die Eigenschaften

aller Verbindungen sind in Tabelle 21 aufgelistet und in Abbildung 27 und Abbildung 29 dargestellt.

Tabelle 21: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der 3-Cyano- α -pyrone **10**.

Verbindung	R ¹	R ²	Absorption ^[a]	Emission ^[b]	Stokes-Verschiebung ^[d]
			$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Extinktionskoeffizient ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Quantenausbeuten Φ_f) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
10a	H	H	258 (15300), 311 (12800), 381 (18000)	-	-
10b	OMe	H	254 (10300), 271 (11500), 312 (9600), 404 (21900)	-	-
10c	NMe ₂	H	294 (18800), 482 (47300)	567 (0.99)	3100
10d	H	OMe	258 (19700), 358 (30400)	-	-
10e	H	NMe ₂	255 (25600), 289 (23300), 375 (39600), 453 (40600)	634 (0.01)	6300
10f	OMe	OMe	254 (15000), 364 (25600), 400 (25100)	-	-
10g	CF ₃	NMe ₂	251 (16200), 309 (13900), 372 (20200), 465 (21600)	673 (<0.01)	6600

[a] Absorption gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{10}) = 10^{-6}$ M; [b] Emission ($\lambda_{exc} = 465$ nm) gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{10}) = 10^{-7}$ M; [c] Quantenausbeuten gemessen relativ zu DCM ($\Phi_f = 0.435$);^[122] [d] Stokes-Verschiebung errechnet mit: $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{max,abs} - 1/\lambda_{max,em}$.

Alle 3-Cyano- α -pyrone **10** besitzen zwei bis vier Absorptionsmaxima, wobei das kürzerwellige Maximum bei etwa 255 nm liegt. Das längstwellige Absorptionsmaximum des unsubstituierten 3-Cyano- α -pyrons **10a** liegt bei 381 nm. Durch das Einführen eines Methoxyphenylsubstituenten in 6-Position (**10b**) kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums, welches sich wahrscheinlich auf den Donor-Acceptor-Charakter des Moleküls zurückführen lässt. Liegt der Methoxyphenylsubstituent in 4-Position (**10d**), so kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung. Befinden sich in 4- und 6-Position des 3-Cyano- α -pyrons Methoxyphenylsubstituenten (**10f**), so verbreitert sich das Absorptionsmaximum und wird in zwei Maxima aufgeteilt. Das kürzerwellige Maximum bei 364 nm lässt sich dem Methoxyphenylsubstituenten in 4-Position zuordnen, für das analoge einfach substituierte Methoxyderivat (**10d**) liegt das Absorptionsmaximum bei 358 nm. Dem entsprechend lässt sich das zweite Absorptionsmaximum des Dimethoxyderivats (**10f**) bei 400 nm dem Methoxyphenylsubstituenten in 6-Position zuordnen. Für das analoge einfach substituierte Methoxyderivat (**10b**) liegt das Absorptionsmaximum bei 404 nm.

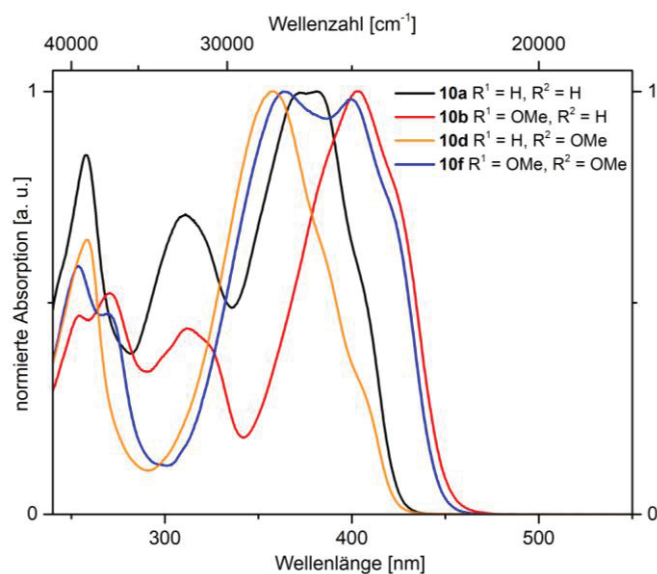


Abbildung 27: Normierte Absorptionsspektren der 3-Cyano- α -pyrone **10a**, **10b**, **10d** und **10f** (gemessen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$).

Durch das Einführen von stärker elektronenschiebenden Substituenten, wie dem Dimethylaminosubstituenten, kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums. Liegt der Dimethylaminophenylsubstituent in 6-Position (**10c**), so kommt es zu einer stark bathochromen Verschiebung von 4000 cm^{-1} . Der Grund ist wahrscheinlich auch hier der starke Donor-Acceptor-Charakter des Moleküls. Durch das Einführen des Dimethylaminophenylsubstituenten in 4-Position (**10e**) entstehen zwei charakteristische Absorptionsmaxima. Das kürzerwellige ist dem Absorptionsmaximum des unsubstituierten 3-Cyano- α -pyrons (**10a**) zugeordnet, während das längerwellige Maximum bathochrom dazu verschoben ist. Wird neben dem Dimethylaminosubstituenten auf der anderen Seite ein elektronenziehender Substituent (**10g**) eingeführt, kommt es nur zu einer leichten bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums.

In Dichlormethan zeigen nur die 3-Cyano- α -pyrone **10c**, **10e** und **10g** mit einem Dimethylaminosubstituenten in Lösung augenscheinlich eine gelbe bis orange Fluoreszenz (Abbildung 28).

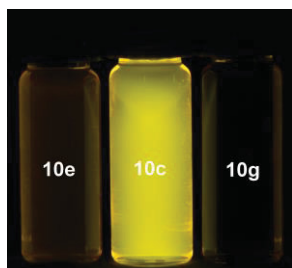


Abbildung 28: Augenscheinliche Fluoreszenz der 3-Cyano- α -pyrone **10e**, **10c** und **10g** in Dichlormethan ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, $c(\mathbf{10}) = 10^{-6} \text{ M}$).

Die Emissionsmaxima der 3-Cyano- α -pyrone **10c**, **10e** und **10g** liegen zwischen 567 und 673 nm. Liegt der Substituent in 6-Position (**10c**), so liegt das Emissionsmaximum bei 567 nm. Das Emissionsmaximum des anderen einfachsubstituierten Dimethylaminoderivates (**10e**) ist dagegen stark bathochrom verschoben. Durch das Einführen eines zusätzlichen elektronenziehenden Substituenten (**10g**) kommt es zu einer geringen Verschiebung des Maximums. Die Lage des Dimethylaminophenylsubstituenten beeinflusst zusätzlich die Stokes-Verschiebung. Während ein Substituent in 6-Position (**10c**) zu einer Stokes-Verschiebung von 3100 cm^{-1} führt, verdoppelt sich diese zu 6300 cm^{-1} durch einen Substituenten in 4-Position (**10e**).

Während die beiden methoxysubstituierten 3-Cyano- α -pyrone (**10b**, **10d**) keine Emission in Lösung zeigen, lässt sich durch die Einführung eines Dimethylphenylsubstituenten in 6-Position (**10c**) augenscheinlich Tageslichtfluoreszenz beobachten. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieses Derivats liegt in Dichlormethan bei 99 %. Liegt der Dimethylphenylsubstituent jedoch in 4-Position (**10e**) beträgt die relative Quantenausbeute lediglich 1 %. Auch beim Einführen eines zusätzlichen elektronenziehenden Substituenten (**10g**) ergibt sich nur eine Quantenausbeute von unter 1 %.

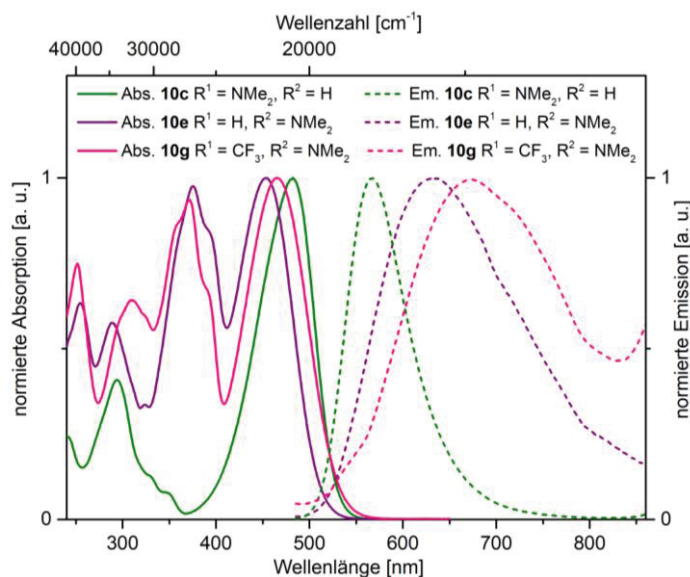


Abbildung 29: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der 3-Cyano- α -pyrone **10c**, **10e** und **10g**, angeregt bei $\lambda_{exc} = 465\text{ nm}$ (gemessen in CH_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$).

5.10.6.2.1. Solvatochromie

Augenscheinlich lässt sich bereits bei Tageslicht erkennen, dass die Absorption des 3-Cyano- α -pyrons **10c** von der Solvenspolarität abhängig ist (Abbildung 30, oben). Dieser Effekt ist noch ausgeprägter in der Fluoreszenz zu sehen (Abbildung 30, unten).



Abbildung 30: Augenscheinliche Wahrnehmung der Absorptions- (oben) und Emissionseigenschaften (unten, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) des 3-Cyano- α -pyrone **10c** mit zunehmender Lösungsmittelpolarität von links nach rechts (Toluol, Ethylacetat, Aceton, DMF und DMSO, $c(\mathbf{10c}) = 10^{-4} \text{ M}$).

Emission von Fluorophoren findet üblicherweise bei längeren Wellenlängen statt als die Absorption. Dieser Verlust an Energie kommt aufgrund von verschiedenen dynamischen Prozessen zustande, die nach der Absorption von Licht statt finden zustande. Dieser Prozess wird im Jablonski-Diagramm beschrieben (Abbildung 31).

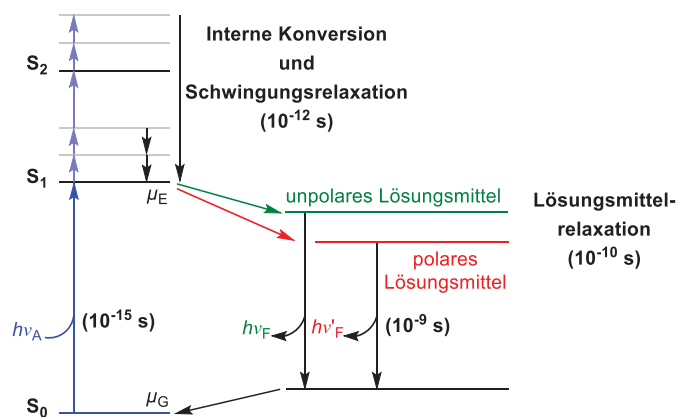


Abbildung 31: Jablonski-Diagramm für die Fluoreszenz in unpolaren und polaren Lösungsmittel.^[123]

Die Anregung des Fluorophors erfolgt in einen höheren Vibrationszustand des ersten angeregten Zustands (S_1). Der Überschuss an Vibrationsenergie geht schnell an das Lösungsmittel verloren. Sollte der Fluorophor in den zweiten angeregten Zustand (S_2) angeregt worden sein, so fällt er aufgrund von interner Konversion rasch in den S_1 Zustand (10^{-12} s) zurück (Kasha-Regel).^[124] Lösungsmittelleffekte verschieben die Emission zu niedrigeren Energien durch die Stabilisation des angeregten Zustandes mithilfe der polaren Lösungsmittelmoleküle. Fluorophore besitzen einen größeren Dipolmoment im angeregten Zustand (μ_E) als im

Grundzustand (μ_G). Nach der Anregung können sich die Lösungsmitteldipole neu orientieren oder abschwächen im Bereich des angeregten Zustandes (μ_E), was die Energie des angeregten Zustandes absenkt. Mit der Zunahme der Polarität des Lösungsmittels wird dieser Effekt größer und führt zu einer Emission bei niedriger Energie, beziehungsweise längerer Wellenlänge. In der Regel zeigen hauptsächlich Fluorophore die selber polar sind eine große Sensibilität gegenüber der Lösungsmittelpolarität.^[123]

Eine hypsochrome Verschiebung der Banden mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird als negative Solvatochromie beschrieben. Werden die Banden jedoch bathochrom mit der Zunahme der Lösungsmittelpolarität verschoben, wie es bei dem 3-Cyano- α -pyron **10c** der Fall ist, wird dies als positive Solvatochromie beschrieben. Die positive Solvatochromie kommt zustande, wenn das Molekül im angeregten Zustand relativ zum Grundzustand mit der Zunahme der Lösungsmittelpolarität besser stabilisiert ist.^[125]

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von 3-Cyano- α -pyron **10c** in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 22 aufgelistet und in Abbildung 32 dargestellt.

Tabelle 22: UV/Vis- und Emissionseigenschaften von 3-Cyano- α -pyron **10c** in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität.

Lösungsmittel	E_{30}^T	Absorption ^[a]	Emission ^[b] $\lambda_{max,em}$ [nm]	Stokes-Verschiebung ^[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
		$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Extinktionskoeffizient ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])		
Toluol	0.099	291, 470 (36200)	529	2400
Ethylacetat	0.228	289, 469 (40400)	565	3600
Aceton	0.355	476 (43000)	598	4300
DMF	0.386	293, 485 (41400)	616	4400
DMSO	0.444	291, 490 (39700)	628	4500

[a] Absorption: $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{10c}) = 10^{-6}$ M; [b] Emission ($\lambda_{exc} = 480$ nm): $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{10c}) = 10^{-7}$ M; [c] Stokes-Verschiebung errechnet mit: $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{max,abs} - 1/\lambda_{max,em}$.

Durch die zunehmende Polarität des Lösungsmittels kommt es zu einer bathochromen Verschiebung in der Absorption. Hierbei kommt es zu einer solvatochromen Verschiebung von 900 cm⁻¹ zwischen der Absorption in Toluol und in DMSO. In der Emission kommt es zu einer noch stärkeren bathochromen solvatochromen Verschiebung von 3000 cm⁻¹.

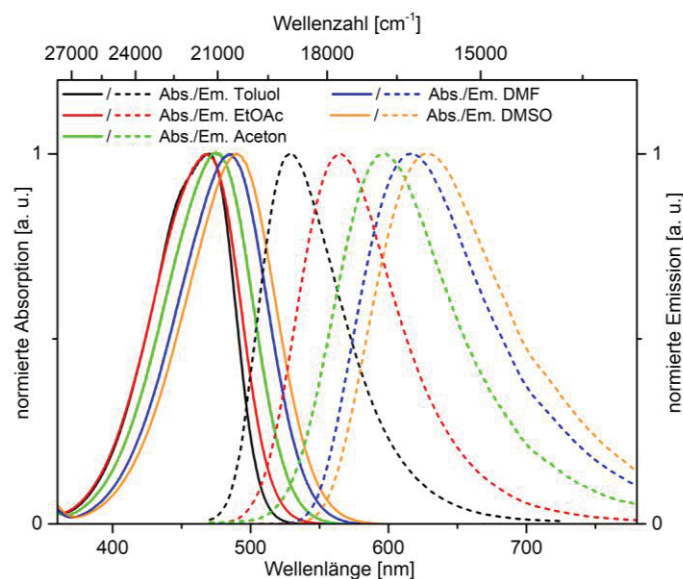


Abbildung 32: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von 3-Cyano- α -pyron **10c** in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität, angeregt bei $\lambda_{exc} = 480$ nm ($T = 293$ K).

Werden die Absorptions- und Emissionsmaxima in Abhängigkeit der empirischen Lösungsmittelparameter E_{30}^T aufgetragen, so zeigt sich für die Emissionsmaxima ($R^2 = 0.995$) einen deutlich besseren Regressionskoeffizient als für die Absorptionmaxima ($R^2 = 0.767$).

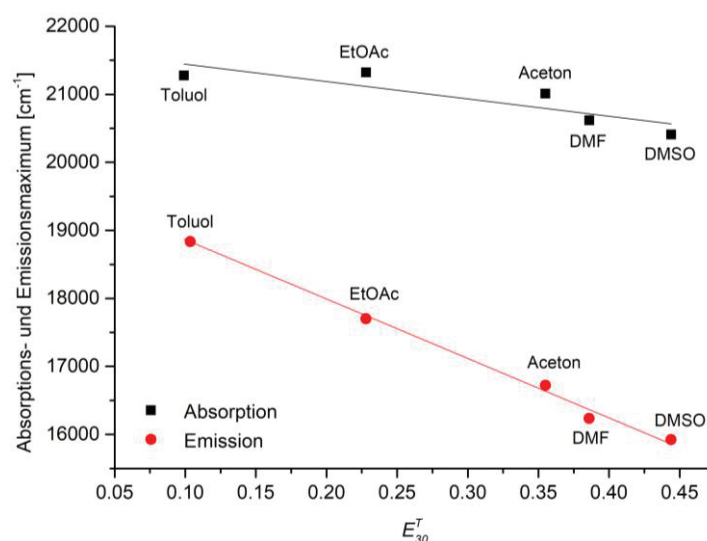


Abbildung 33: Auftragung der gemessenen Absorptions- und Emissionsmaxima in cm^{-1} des 3-Cyano- α -pyrone **10c** in Abhängigkeit der empirischen Lösungsmittelparameter E_{30}^T in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 293$ K.

Aus den gemessenen Absorptions- und Emissionsmaxima lässt sich mithilfe eines Lippert-Plots die Änderung des Dipolmoments bestimmen. Hierzu muss zunächst die Orientierungspolarisierbarkeit Δf bestimmt werden. Diese setzt sich aus der Hoch- und Niedrigfrequenzpolarisierbarkeit zusammen. Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ergibt sich aus der Beweglichkeit der Elektronen im Lösungsmittel und den Dipolmomenten der einzelnen Lösungsmittelmoleküle. Jeder dieser Komponenten hat eine andere Zeitabhängigkeit, wobei die

Neuorientierung der Elektronen im Lösungsmittel eigentlich augenblicklich stattfindet. Die Gleichung der Hochfrequenzpolarisierbarkeit $f(n)$ setzt sich aus dem Brechungsindex n der jeweiligen Lösungsmittels zusammen:

$$\text{Hochfrequenzpolarisierbarkeit: } f(n) = \frac{n^2 - 1}{2 \cdot n^2 + 1} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels hängt zusätzlich auch von der Dielektrizitätskonstante ab. Diese umfasst den Effekt der molekularen Orientierung der Lösungsmittelmoleküle. Aufgrund des kleineren Zeitraums für die molekulare Neuorientierung wird diese Komponente Niedrigfrequenzpolarisierbarkeit $f(\varepsilon)$ des Lösungsmittels genannt und setzt sich aus folgender Gleichung, in Abhängigkeit von der relativen Permittivität ε_r , zusammen:

$$\text{Niedrigfrequenzpolarisierbarkeit: } f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon_r - 1}{2 \cdot \varepsilon_r + 1} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Damit ergibt sich für die Orientierungspolarisierbarkeit Δf die folgende Gleichung:

$$\text{Orientierungspolarisierbarkeit: } \Delta f = \frac{\varepsilon_r - 1}{2 \cdot \varepsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2 \cdot n^2 + 1} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Die Stokes-Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}$ in den einzelnen Lösungsmitteln können anschließend gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf aufgetragen werden:

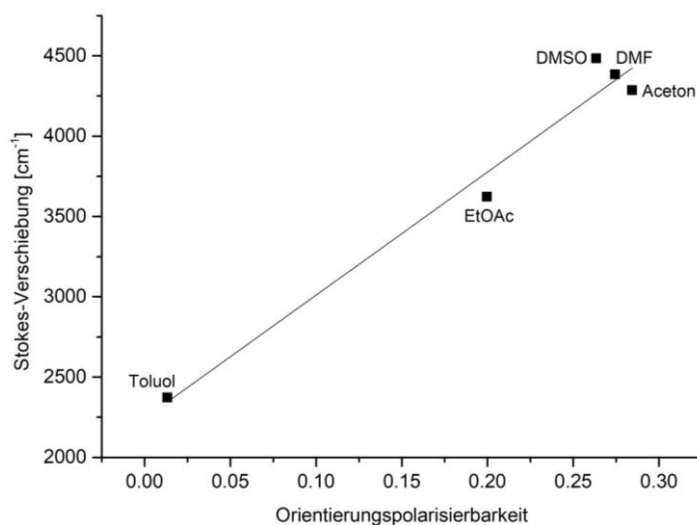


Abbildung 34: Auftragung der gemessenen Stokes-Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln in cm^{-1} des 3-Cyano- α -pyrons **10c** in Abhängigkeit der Orientierungspolarisierbarkeit ($r^2 = 0.970$).

Der Dipolmoment ändert sich durch die Anregung vom Grundzustand (S_0) in den angeregten Zustand (S_1) und kann mithilfe der Lippert-Mataga-Gleichung beschrieben werden. Diese leitet sich aus der Wechselwirkung zwischen dem Fluorophor und dem Lösungsmittel und dem Zeitraum dieser Wechselwirkung ab.^[123, 126]

$$\text{Lippert-Mataga-Gleichung: } \tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{em} = \frac{2 \cdot \Delta f}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot h \cdot c \cdot a^3} \cdot (\mu_E - \mu_G)^2 + const \quad (\text{Gleichung 4})$$

Die Lippert-Mataga-Gleichung setzt sich aus der Permittivitätskonstante im Vakuum ($\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s/V}\cdot\text{m}$), dem Planckschen Wirkungsquantum ($h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), der Lichtgeschwindigkeit ($c = 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$) und dem Radius der Lösungsmittelkavität ($a = 5.46 \text{ \AA}$), die vom Molekül eingenommen wird, zusammen. Dieser Radius wird dem Onsager-Radius angenähert und lässt sich aus der DFT-berechneten optimierten Geometrie des Grundzustandes abschätzen (Kapitel 5.10.6.3). Zusätzlich werden die Wellenzahlen der Absorptions- ($\tilde{\nu}_{abs}$ in cm^{-1}) und Emissionsmaxima ($\tilde{\nu}_{em}$ in cm^{-1}) benötigt. Daraus lässt sich die Änderung des Dipolmomentes ($\mu_E - \mu_G$) mit einem Wert von $\Delta\mu = 11.6 \text{ D}$ ($3.87 \cdot 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$) bestimmen. Dies zeigt, dass sich das Dipolmoment deutlich vom Grund- zum angeregten Zustand ändert. Grund hierfür ist der ausgeprägte Donor-Akzeptor-Charakter des 3-Cyano- α -pyrons **10c**. Das Molekül ist relativ polar und zeigt sich sensibel gegenüber der Lösungsmittelpolarität.

5.10.6.2.2. Festkörperfluoreszenz

Das Emissionsverhalten von molekularen Feststoffen unterscheidet sich von dem Verhalten in Lösung, da die Emission im Festkörper von allen Molekülen in der Festkörpereinheit abhängig ist und nicht nur von einem einzelnen Molekül. Hierbei ist vor allem die molekulare Packung und die elektronische Konjugation zwischen den einzelnen Molekülen entscheidend.^[127] Fluoreszierende organische Moleküle finden vor allem Anwendung in optoelektronischen Geräten wie OLEDs,^[105c] OLEFETs,^[128] organischen Festkörper-Lasern^[129] und organischen Fluoreszenzsensoren.^[130] Hierbei ist wichtig, dass die Moleküle eine effiziente Fluoreszenz im Festkörper besitzen. Allerdings zeigen Moleküle, die in Lösung fluoreszieren häufig keine Fluoreszenz im Festkörper aufgrund von einer aggregationsbegründeten Fluoreszenzlöschung.^[131] Um diesen Effekt zu verhindern, lassen sich unterschiedliche Strategien anwenden. Unter anderem lässt sich durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten die Packungsdichte in der Festkörperstruktur herabsetzen.^[132] Aber auch Methoden wie aggregationsinduzierte Fluoreszenz^[133] oder J-Aggregat-Bildung^[134] führen zur Fluoreszenz im Festkörper. Um die photophysikalischen Eigenschaften wie die Lage des Emissionsmaximums und die Intensität der Fluoreszenz im Festkörper zu beeinflussen, lassen sich verschiedene Strategien anwenden. Dazu gehören unter anderem die Variation des Substitutionsmusters am Fluorophor (chemische Modifikation) oder das Induzieren von Konformationsänderungen (Polymorphie).^[127a]

Neben der Fluoreszenz in Lösung besitzen alle Derivate der 3-Cyano- α -pyrone **10** auch Fluoreszenz im Festkörper (Abbildung 35). Sie fluoreszieren augenscheinlich blau bis rot.

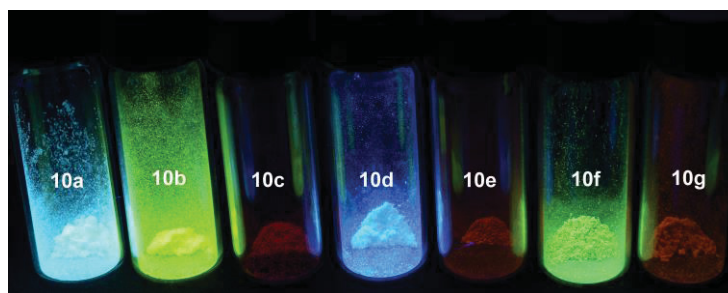


Abbildung 35: Augenscheinliche Festkörperfluoreszenz der 3-Cyano- α -pyrone **10** ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

Die photophysikalischen Eigenschaften fünf ausgewählter 3-Cyano- α -pyrinderivate **10a-d** und **10f** im Festkörper sind in Tabelle 23 aufgelistet und in Abbildung 36 dargestellt.

Tabelle 23: Fluoreszenzdaten der ausgewählten 3-Cyano- α -pyrone **10** im Festkörper.

Verbindung	R ¹	R ²	Emission ^[a] $\lambda_{max,em}$ [nm]
10a	H	H	499
10b	OMe	H	540
10c	NMe ₂	H	694 ^[b]
10d	H	OMe	489
10f	OMe	OMe	526

[a] Anregung $\lambda_{exc} = 380$ nm, [b] Anregung $\lambda_{exc} = 480$ nm.

Das unsubstituierte 3-Cyano- α -pyron **10a** und die beiden einfach substituierten Methoxyderivate **10b** und **10d** zeigen in der Festkörperfluoreszenz ähnliches Verhalten wie in der Absorption (Abbildung 27). Während das unsubstituierte 3-Cyano- α -pyron **10a** ein Emissionsmaximum von 499 nm besitzt, wird durch Einführen des Methoxyphenylsubstituenten in 6-Position (**10b**) eine bathochrome Verschiebung hervorgerufen. Liegt der Methoxyphenylsubstituent jedoch in 4-Position (**10d**), so kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. Durch die Anwesenheit von zwei Methoxyphenylsubstituenten (**10f**) kommt es zu einer bathochromen Verschiebung. Das Emissionsmaximum liegt zwischen dem Maximum des unsubstituierten 3-Cyano- α -pyrons **10a** und substituierten Methoxyderivat **10b**. Durch den Dimethylaminosubstituenten (**10c**) kommt es zu einer starken bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums zu 694 nm .

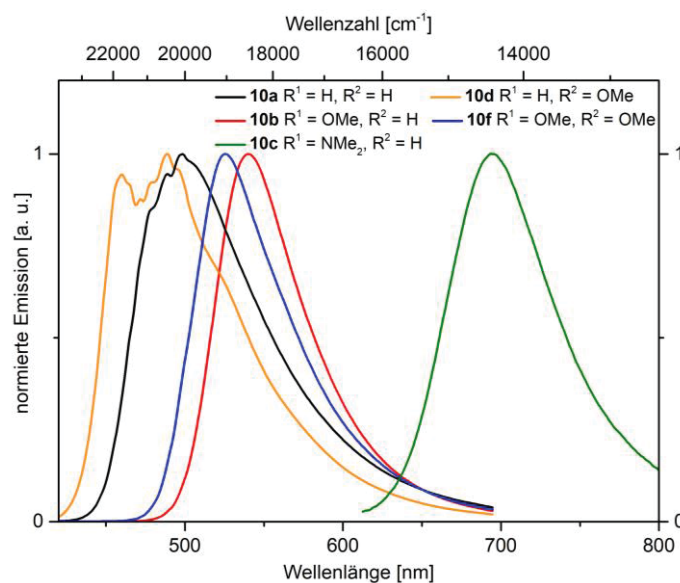


Abbildung 36: Normierte Emissionsspektren der ausgewählten 3-Cyano- α -pyrone **10a**, **10b**, **10d**, **10f** (angeregt bei $\lambda_{exc} = 380$ nm) und **10c** (angeregt bei $\lambda_{exc} = 480$ nm) im Festkörper ($T = 293$ K).

Das Dimethylaminoderivat **10c** besitzt eine absolute Quantenausbeute von 11 % im Festkörper. Ähnliche literaturbekannte Derivate mit anderen Substituenten in 4-Position zeigen Emissionsmaxima im Festkörper zwischen 400 und 675 nm und absolute Quantenausbeuten zwischen 5 und 58 %.^[109]

5.10.6.2.3. Aggregationsinduzierte Emission

Die Untersuchung von Fluoreszenz in Lösung ist essenziell für das Verständnis von Lumineszenzprozessen auf molekularer Ebene. Jedoch kann aus den Ergebnissen in verdünnter Lösung keine Ableitung für das Fluoreszenzverhalten in konzentrierter Lösung gemacht werden. Tatsächlich zeigen viele organische Luminophore unterschiedliche photophysikalische Eigenschaften in verdünnter und in konzentrierter Lösung. Zum Beispiel wird die Fluoreszenz häufig in der konzentrierten Lösung geschwächt oder gelöscht. Dieses Phänomen wird als Konzentrationslöschung (CQ, (engl.) concentration quenching) bezeichnet. Der Hauptauslöser für diesen Lösungsprozess kann mit der Bildung von Aggregaten beschrieben werden. Diese Art von Löschung wird auch als aggregationsbegründete Löschung (ACQ, (engl.) aggregation-caused quenching) bezeichnet. Dabei kommt es vor allem bei großen, konjugierten und planaren Molekülen zu intermolekularen Interaktionen, wie π - π -Wechselwirkungen. In Folge dessen werden nicht fluoreszente Aggregate gebildet. Ein typisches Beispiel hierfür ist *N,N*-Dicyclohexyl-1,7-dibrom-3,4,9,10-perylentetracarboxylatdiimid (DDPD) (Abbildung 37).^[135]

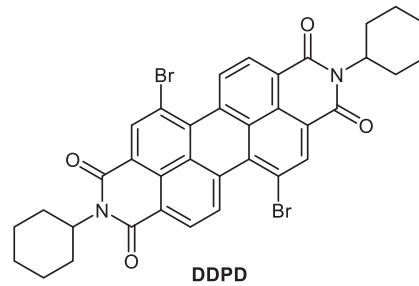


Abbildung 37: Beispielmolekül für aggregationsbegründete Löschung (ACQ).

Der ACQ Effekt ist jedoch ein großes Hindernis für die Herstellung von effizienten OLEDs,^[17] da hier die Fluorophore als dünne Feststofffilme verwendet werden. Im Feststoff erreicht der Fluorophor sein Konzentrationsmaximum aufgrund der Abwesenheit eines Lösungsmittels und somit tritt der ACQ Effekt am stärksten auf. Dieser Effekt ist also schädlich für die praktische Anwendung. Deswegen wurde versucht mit Methoden wie chemischen Reaktionen und physikalischen und/oder technischen Prozessen die Aggregation der Fluorophore zu verhindern. Dazu können zum Beispiel sterisch anspruchsvolle cyclische Einheiten an den Chromophor angebracht werden, so dass die Fluorophore räumlich voneinander getrennt sind. Jedoch haben diese zusätzlichen, elektronisch nicht-konjugierten Einheiten eine Verkürzung der Konjugationslänge und ein Abfall der OLED-Effizienz zur Folge. Zusätzlich kann es zu einer Verdrehung der Fluorophorkonformation kommen, was den Ladungstransport verhindern kann.^[136]

Im Jahr 2001 fand die Arbeitsgruppe um Tang eine Klasse von Fluorophoren, bei denen die Aggregation konstruktiv wirkte. Diese Silolderivate zeigen in verdünnter Lösung keine Emission, in konzentrierter Lösung kommt es jedoch zur Bildung von Aggregaten, welches eine starke Emission zur Folge hatte.^[133b, 137] Dieser Effekt wird als sogenannte aggregationsinduzierte Emission (AIE, (engl.) aggregation-induced emission) bezeichnet.^[138] Ist die Emission dabei stärker nach der Aggregation als vorher in Lösung wird von einer aggregationsinduzierten verstärkten Emission (AIEE, (engl.) aggregation-induced enhanced emission) gesprochen.^[139] Die aggregationsinduzierte (verstärkte) Emission stellt dabei den totalen Gegensatz zur aggregationsbegründeten Löschung dar. Der strukturelle Unterschied liegt hier bei einer verdrehten, propellerartigen Molekülstruktur, welche niedrigfrequente Bewegungen in verdünnter Lösung besitzen. Aus diesem Grund kommt es zur strahlungslosen Relaxation aus dem angeregten Zustand, was keine Emission zur Folge hat. Im aggregierten Zustand sind diese Bewegungen durch intermolekulare, sterische Wechselwirkungen blockiert und es kann zur (verstärkten) Emission kommen.^[138] Einige typische Beispielmoleküle, die aggregationsinduzierte Emission zeigen, sind Tetraphenylethen (TPE), Hexaphenylsilol (HPS) und Distyrolanthracen (DSA) (Abbildung 38).^[140]

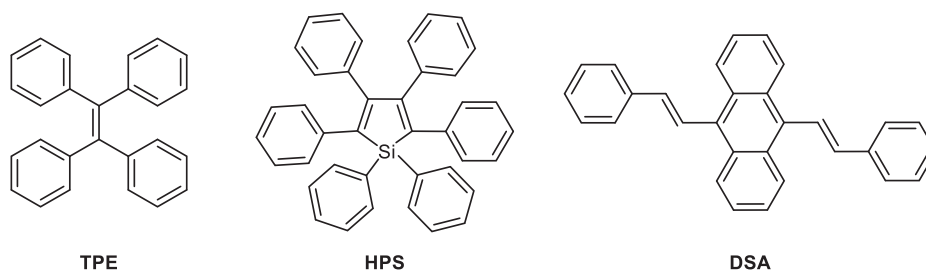


Abbildung 38: Ausgewählte AIE-Chromophore: Tetraphenylethen (links), Hexaphenylsilol (mitte) und Distyrolanthracen (rechts).

Das 3-Cyano- α -pyron **10e** zeigt eine relativ schwache Fluoreszenz in Lösung, jedoch ausgeprägte Festkörperfluoreszenz. Es wurde daher das 3-Cyano- α -pyron **10e** auf sein Aggregationsverhalten untersucht. Dazu wurde das Emissionsverhalten in verschiedenen THF/Wasser-Mischungen untersucht (Abbildung 39).

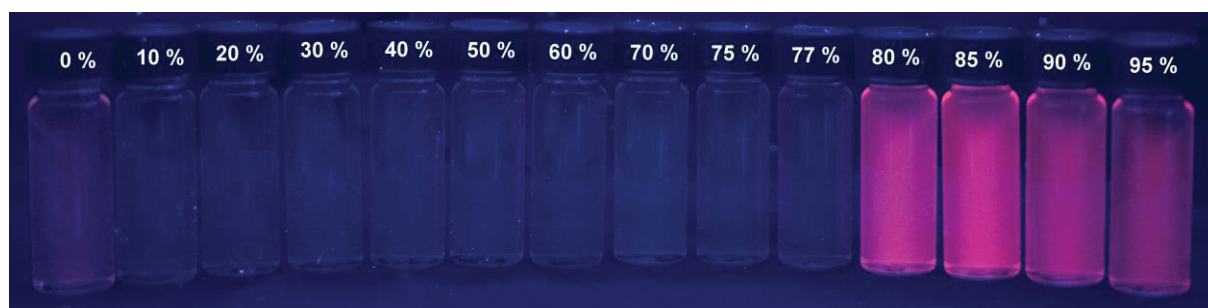


Abbildung 39: Augenscheinliche Fluoreszenz des 3-Cyano- α -pyrons **10e** in verschiedenen THF/Wasser-Mischungen ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $c(\mathbf{10e}) = 10^{-6} \text{ M}$).

Das 3-Cyano- α -pyron **10e** zeigt in THF ein Emissionsmaximum bei 644 nm mit einer relativen Intensität von 56. Durch die Zugabe von Wasser kommt es zur Fluoreszenzlöschung. Erst bei einem Wasseranteil von 80 % kommt es zur Aggregationsbildung und zu einem hypsochrom verschobenen Emissionsmaximum bei 632 nm. Bei einem Wasseranteil von 85 % erreicht die Emission mit einer relativen Intensität von 130 ihr Maximum. Durch weitere Zugabe von Wasser kommt es jedoch zu einer erneuten Fluoreszenzlöschung. Es lässt sich somit eine aggregationsbegründete Löschung bei sehr hohen Wasserkonzentrationen beobachten (Abbildung 40).

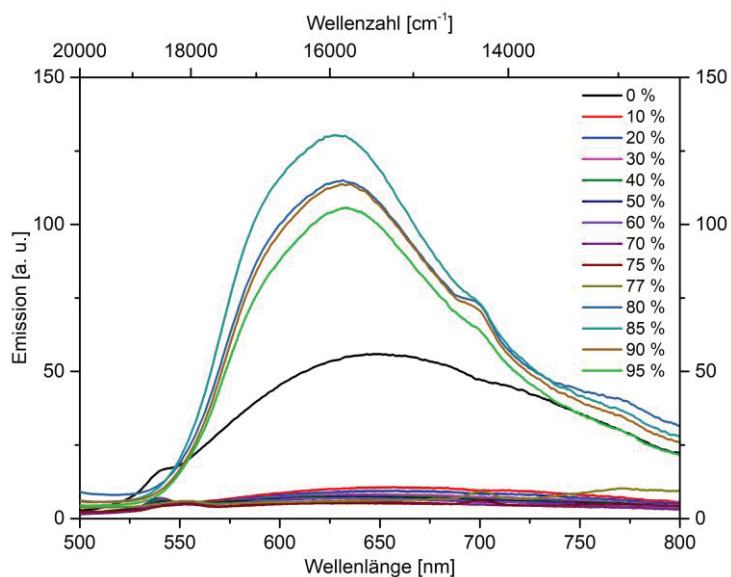


Abbildung 40: Emissionsspektren des 3-Cyano- α -pyrone **10e** in verschiedenen THF-Wasser-Mischungen, angeregt bei $\lambda_{exc} = 465 \text{ nm}$ ($T = 293 \text{ K}$).

In Abbildung 41 ist die Intensität der Emission des 3-Cyano- α -pyrone **10e** in Abhängigkeit vom Volumenanteil an Wasser dargestellt. Hierbei lässt sich deutlich der anfängliche Abfall der Emission durch die Zugabe von Wasser erkennen. Bei einem Wasseranteil von 80 % kommt es zu einem plötzlichen Anstieg der Emissionintensität. Die ursprüngliche Intensität der Emission in THF verdoppelt sich bei dem hohen Anteil an Wasser, damit kommt es bei einem Wasseranteil von 80 % zu einer Aggregation und der aggregationsinduzierte verstärkte Emissionseffekt tritt deutlich auf.

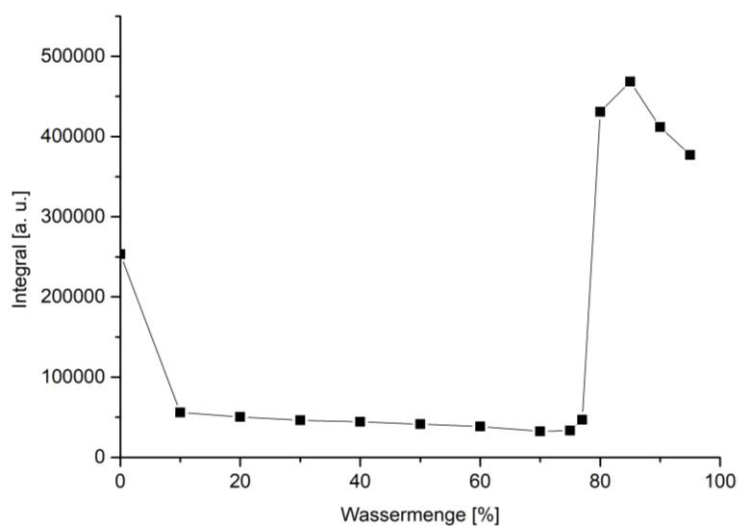


Abbildung 41: Integral der Emission des 3-Cyano- α -pyrone **10e** in Abhängigkeit des Volumenanteils an Wasser.

5.10.6.3. Quantenchemische Rechnungen

Die Ergebnisse der photophysikalischen Eigenschaften der 3-Cyano- α -pyrone **10** wurden mit (TD)-DFT-Rechnungen verglichen (Abbildung 42).

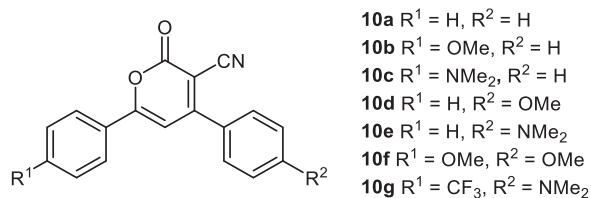


Abbildung 42: Allgemeine Strukturformel der 3-Cyano- α -pyrone **10**.

Dafür wurde die Molekülgeometrie des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands berechnet (Gaussian09 mit B3LYP-Funktional^[141] und Pople 6-311++G(d,p)-Basissatz^[142]). Für die Vergleichbarkeit wurde das Polarizable Continuum Model (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Alle Minimastrukturen wurden durch berechnete IR-Spektren bestätigt. Zum Vergleich mit den experimentellen Werten wurden zeitaufgelöste TD-DFT-Rechnungen durchgeführt um die Absorptionsmaxima zu berechnen (Tabelle 24). Hierfür wurden ebenfalls das B3LYP-Funktional und der Pople 6-311++G(d,p)-Basissatz verwendet. Die berechneten Absorptionsmaxima sind im Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP 6-311++G(d,p)) der Absorptionsmaxima für die 3-Cyano- α -pyrone **10** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

Ver- bindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ exp. [nm]	$\lambda_{max,abs}$ ber. [nm]	Oszillatoren- stärke	Dominante Beteiligung
10a	H	H	381	377	0.645	HOMO → LUMO (98 %)
			311	333	0.250	HOMO-1 → LUMO (98 %)
			258	262	0.256	HOMO → LUMO+1 (77 %) HOMO-4 → LUMO (15 %)
			404	408	0.849	HOMO → LUMO (98 %)
			312	330	0.203	HOMO-1 → LUMO (95 %) HOMO-3 → LUMO (2 %)
10b	OMe	H	271	278	0.161	HOMO → LUMO+1 (87 %) HOMO-4 → LUMO (5 %) HOMO-3 → LUMO (3 %)
			254	254	0.089	HOMO → LUMO+2 (82 %) HOMO-4 → LUMO+1 (6 %) HOMO-4 → LUMO (5 %) HOMO → LUMO+3 (3 %)

Fortsetzung von Tabelle 24: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP 6-311++G(d,p)) der Absorptionsmaxima für die 3-Cyano- α -pyrone **10** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ exp. [nm]	$\lambda_{max,abs}$ ber. [nm]	Oszillatorenstärke	Dominante Beteiligung
10c	NMe ₂	H	483	466	1.003	HOMO → LUMO (98 %)
			294	314	0.296	HOMO → LUMO+1 (56 %) HOMO-2 → LUMO (35 %) HOMO-4 → LUMO (5 %)
10d	H	OMe	358	394	0.329	HOMO → LUMO (82 %) HOMO-1 → LUMO (17 %)
				376	0.665	HOMO-1 → LUMO (82 %) HOMO → LUMO (17 %)
			258	270	0.321	HOMO → LUMO+1 (95 %)
10e	H	NMe ₂	453	481	0.484	HOMO → LUMO (98 %)
			375	371	0.614	HOMO-1 → LUMO (98 %)
			289	317	0.180	HOMO → LUMO+1 (63 %) HOMO-2 → LUMO (34 %)
				314	0.109	HOMO-2 → LUMO (63 %) HOMO → LUMO+1 (34 %) HOMO → LUMO+3 (2 %)
			254	259	0.167	HOMO-1 → LUMO+1 (72 %) HOMO-4 → LUMO (15 %) HOMO → LUMO+2 (2 %) HOMO → LUMO+5 (2 %)
			400	407	0.941	HOMO → LUMO (92 %) HOMO-1 → LUMO (8 %)
10f	OMe	OMe	364	383	0.216	HOMO-1 → LUMO (98 %) HOMO → LUMO (8 %)
						254
			264	0.184	HOMO-1 → LUMO+1 (92 %) HOMO → LUMO+1 (2 %)	

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{10}) = 10^{-6}$ M.

Fortsetzung von Tabelle 24: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP 6-311++G(d,p)) der Absorptionsmaxima für die 3-Cyano- α -pyrone **10** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

Ver- bindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$		Oszillatoren- stärke	Dominante Beteiligung
			exp. [nm]	ber. [nm]		
10g	CF ₃	NMe ₂	465	503	0.449	HOMO → LUMO (100 %)
			372	369	0.651	HOMO-1 → LUMO (98 %)
			309	332	0.289	HOMO → LUMO+1 (95 %)
			251	261	0.139	HOMO-1 → LUMO+1 (56 %)
						HOMO-4 → LUMO (25 %)
						HOMO-6 → LUMO (6 %)
				HOMO-5 → LUMO (3 %)		
					HOMO → LUMO+6 (3 %)	

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{10}) = 10^{-6}$ M.

Die berechneten Absorptionsmaxima stimmen mit den experimentell bestimmten Absorptionmaxima überein. Die berechneten Absorptionsmaxima sind teilweise bathochrom und teilweise hypsochrom verschoben im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten. Im Fall des 3-Cyano- α -pyrons **10d** spaltet das experimentell bestimmte Absorptionsmaximum bei 358 nm für das berechnete Absorptionsmaximum in zwei angeregte Zustände auf. Alle 3-Cyano- α -pyrone **10** weisen für das längstwellige Absorptionsmaximum einen HOMO-LUMO-Übergang auf.

In Abbildung 43 sind die berechneten Kohn-Sham Grenzorbitale des unsubstituierten 3-Cyano- α -pyrons **10a** und der beiden Dimethylaminderivate **10c** und **10e** beispielhaft dargestellt, in Abbildung 44 sind analog die der doppelsubstituierten 3-Cyano- α -pyrone **10f** und **10g** dargestellt. Die Grenzorbitale zeigen, dass im unsubstituierten Derivat **10a** die Koeffizientendichte im HOMO auf dem α -Pyronkern und auf dem Phenylsubstituenten in 6-Position liegt. Dies ist auch der Fall, wenn sich in dieser Position ein Dimethylaminophenylsubstituent (**10c**) befindet. Liegt der Substituent jedoch in 4-Position (**10e**), so verschiebt sich die Koeffizientendichte im HOMO auf diese Seite. Im LUMO verteilt sich die Koeffizientendichte über das ganze Molekül unabhängig vom Substituentenmuster in der 4- und 6-Position.

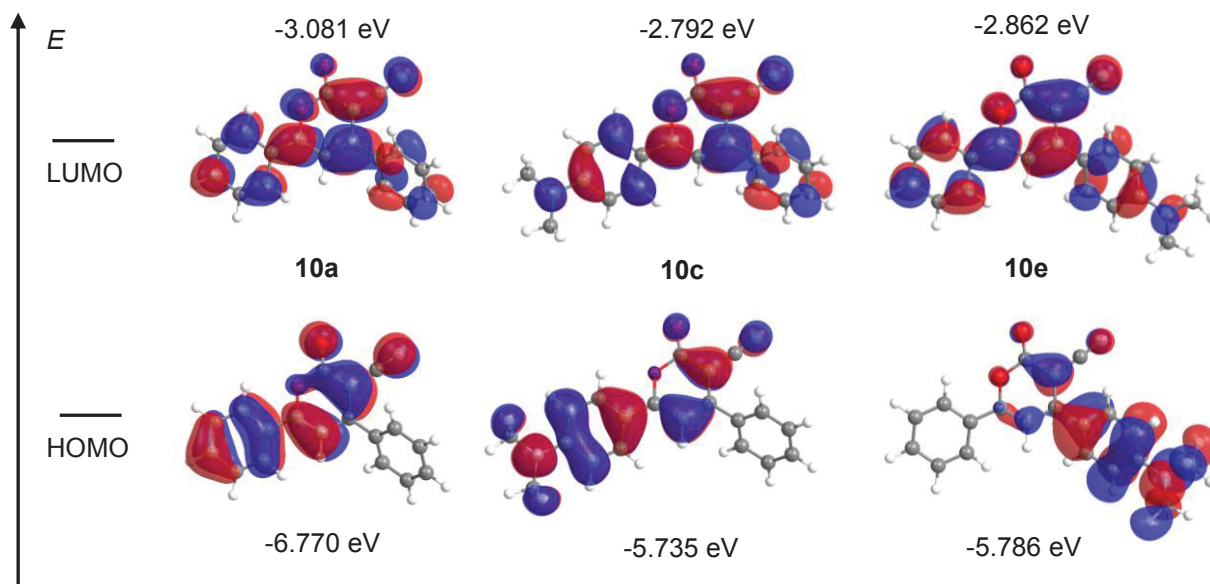


Abbildung 43: Berechnete Kohn-Sham molekulare Grenzorbitale für die 3-Cyano- α -pyrone **10a**, **10c** und **10e**.

Liegt sowohl in 4- als auch in 6-Position ein elektronenschiebender Substituent vor (**10f**), so liegt die Koeffizientendichte wieder auf dem Substituenten in der 6-Position. Befindet sich in 4-Position ein elektronenschiebender und in 6-Position ein elektronenziehender Substituent (**10g**), so liegt die Koeffizientendichte trotzdem nur auf dem Substituenten in 4-Position. Auch hier verteilt sich die Koeffizientendichte im LUMO über das ganze Molekül, unabhängig vom Substituentenmuster in der 4- und 6-Position. Der Donoranteil des Moleküls liegt somit vorwiegend auf dem Substituenten in 6-Position am α -Pyronekern. Das 3-Cyano- α -pyron **10** zeigt also einen leichten Charge-Transfer-Übergang.

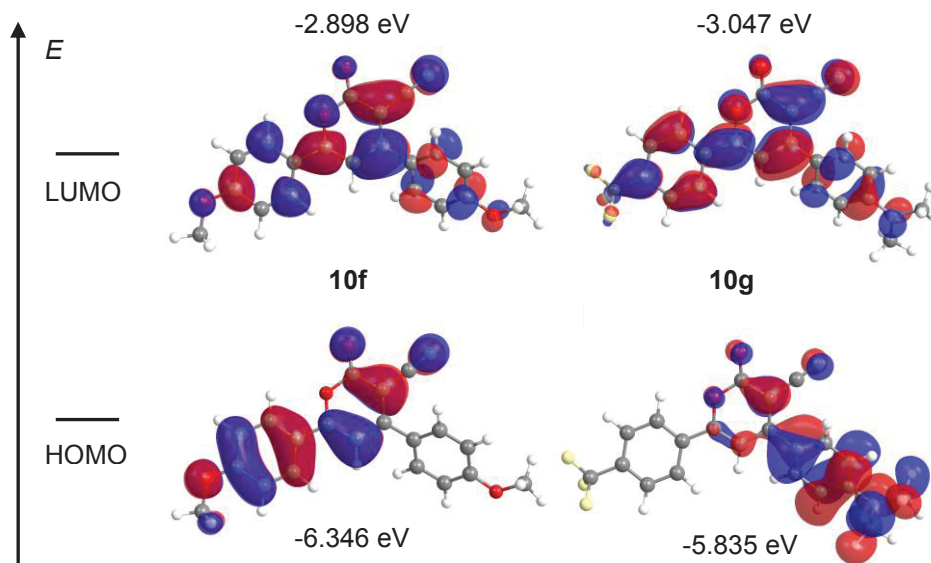


Abbildung 44: Berechnete Kohn-Sham molekulare Grenzorbitale für die 3-Cyano- α -pyrone **10f** und **10g**.

Um den Einfluss der verschiedenen Substituenten für R^1 und R^2 am 3-Cyano- α -pyron **10** auf dessen Geometrie zu untersuchen, wurden die Torsionswinkel der beiden Arylsubstituenten in 4- und 6-Position in Bezug auf den α -Pyronkern der 3-Cyano- α -pyrone **10** im Grundzustand bestimmt. In Abbildung 45 sind beispielhaft die berechneten und optimierten Molekülgeometrien des unsubstituierten 3-Cyano- α -pyrons **10a** und des Dimethylaminoderivates **10e** dargestellt.

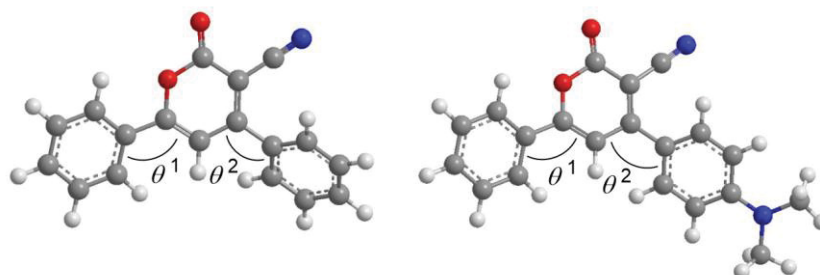


Abbildung 45: Optimierte Molekülgeometrien der 3-Cyano- α -pyrone **10a** (links) und **10e** (rechts) in Dichlormethan (B3LYP 6-311++G(d,p)).

In Tabelle 25 sind die berechneten Torsionswinkel der beiden Arylsubstituenten in 4- und 6-Position in Bezug auf den α -Pyronkern aller 3-Cyano- α -pyrone **10** im Grundzustand aufgelistet.

Tabelle 25: Berechnete Torsionswinkel der beiden Phenylsubstituenten in 4- und 6-Position in Bezug auf den α -Pyronkern der 3-Cyano- α -pyrone **10** im Grundzustand.

Verbindung	R^1	R^2	θ^1	θ^2
10a	H	H	13°	46°
10b	OMe	H	3°	47°
10c	NMe ₂	H	2°	48°
10d	H	OMe	9°	41°
10e	H	NMe ₂	17°	35°
10f	OMe	OMe	1°	41°
10g	CF ₃	NMe ₂	15°	33°

Durch das Einführen von Substituenten für R^1 und R^2 verändert sich der jeweilige Torsionswinkel deutlich. Wird ein elektronenschiebender Substituent (**10b** oder **10c**) für R^1 eingeführt, so verringert sich der Torsionswinkel θ^1 . Der andere Torsionswinkel bleibt davon unbeeinflusst. Die Planarität des Arylsubstituenten in 6-Position wird somit stärker mit zunehmender Stärke des elektronenschiebenden Substituenten. Durch einen Methoxy-substituenten (**10d**) für R^2 werden beide Torsionswinkel etwas kleiner. Wird jedoch ein Dimethylsubstituent (**10e**) an dieser Position eingebracht, so wird der Torsionswinkel θ^2 noch

einmal deutlich kleiner und der gegenüber liegende Torsionswinkel θ^1 wird deutlich größer im Vergleich zum Methoxysubstituenten. Also lässt sich auch hier eine zunehmende Planarisierung mit zunehmender Stärke des elektronenschiebenden Substituenten beobachten. Auch durch Einführen eines zusätzlichen elektronenziehenden Substituenten (**10g**) lassen sich ähnliche Torsionswinkel beobachten. Jeweils ein Methoxysubstituent auf jeder Seite (**10f**) führt wiederum zur Verkleinerung beider Winkel. Zusätzlich wird deutlich, dass der Torsionswinkel θ^1 merklich kleiner ist als der Torsionswinkel θ^2 . Dies wiederum erklärt, warum die Elektronendichte im HOMO vermehrt auf dem Arylsubstituenten in 6-Position liegt. Im angeregten Zustand verändern sich die Torsionswinkel der 3-Cyano- α -pyrone **10** im Vergleich zu dem Grundzustand nicht.

5.10.7. Eigenschaften der 1H-Pyridine **11** und **16**

5.10.7.1. Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der 1H-Pyridine **11** erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Zusätzlich wurde von dem Derivat **11a** (Abbildung 46) eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt.

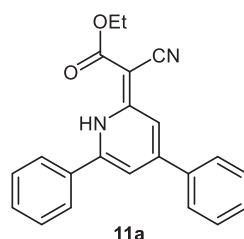


Abbildung 46: 1H-Pyridine Derivat **11a**.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse wurde von Irina Gruber durchgeführt und ausgewertet. Mithilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die genaue Struktur des 1H-Pyridins **11a** bewiesen werden (Abbildung 47). Das freie Wasserstoffatom am Stickstoff (N1) des 1H-Pyridinrings bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonylsauerstoff der Estergruppe (O1) mit einer Länge von 1.868 Å aus. Der Torsionswinkel zwischen beiden Phenylringen und dem 1H-Pyridinkern konnte außerdem bestimmt werden. Der Phenylsubstituent in 4-Position bildet dabei einen Winkel von 37°, während der Phenylsubstituent in 6-Position einen Winkel von 26° aufweist.

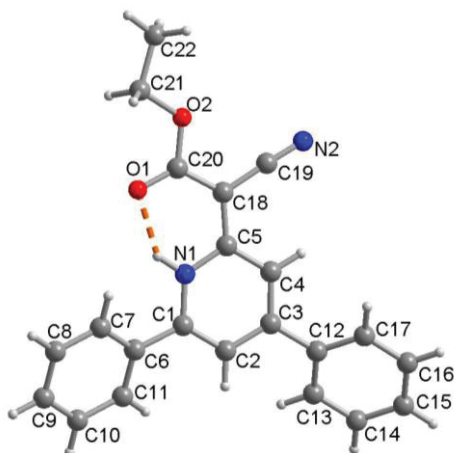


Abbildung 47: Kristallstruktur des 1*H*-Pyridins **11a** (50 % thermische Ellipsoide) mit intramolekularer N-H...O-Bindung (gestrichelte orange Linie).

In der Elementarzelle liegen jeweils vier 1*H*-Pyridinmoleküle **11a** vor. Jeweils zwei Moleküle liegen spiegelverkehrt, versetzt übereinander. Daneben liegt das dritte Molekül um 90° gedreht und gespiegelt. Das vierte Molekül liegt wiederum unter diesem spiegelverkehrt, versetzt (Abbildung 48).

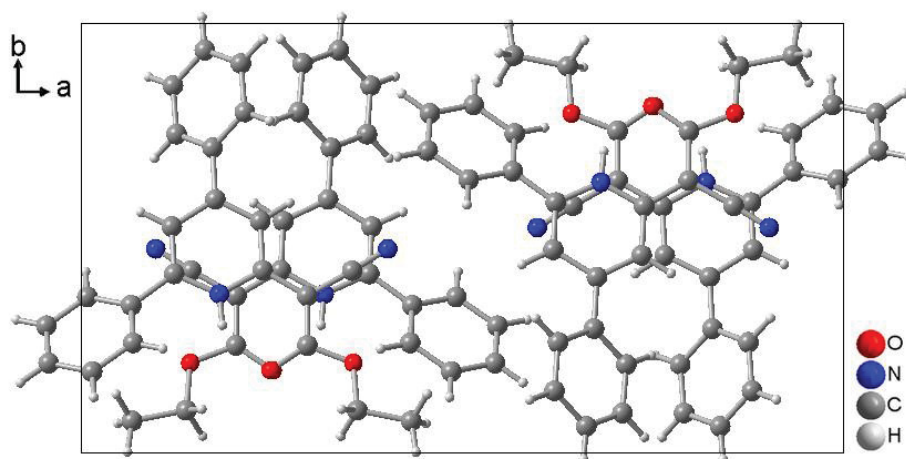


Abbildung 48: Ausschnitt aus der Elementarzelle mit vier 1*H*-Pyridinmolekülen **11a**.

Die benachbarten 1*H*-Pyridinmoleküle werden durch C-H...N-Wechselwirkungen zwischen dem *ortho*-Wasserstoffatom des Phenylsubstituenten in 6-Position (C11) des einen Moleküls und dem Stickstoffatom des Cyanosubstituenten (N2) des anderen Moleküls in Position gebracht (Abbildung 49). Der Abstand beträgt 1.868 Å.

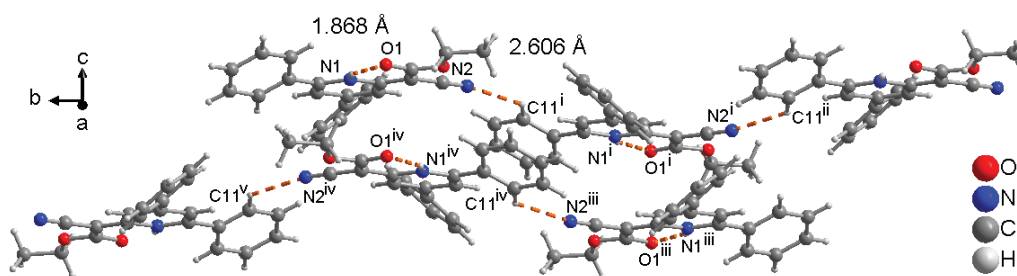


Abbildung 49: Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm, welches die C-H...N-Wechselwirkungen und deren Abstand zwischen den Phenyl- und den Cyanosubstituenten mehrerer 1H-Pyridinmoleküle **11a** zeigt.

Zwischen den Phenylsubstituenten kommt es zu keiner π - π -Wechselwirkung, da diese in der Elementarzelle nicht direkt übereinander, sondern versetzt liegen. Jedoch kommt es zu einer C-H... π -Wechselwirkung. Dabei sind die beiden π -Phenylsysteme in 4- und 6-Position am 1H-Pyridinkern, das CH des endständigen Kohlenstoffatoms der Estergruppe (C22) und die beiden CHs des *ortho*-Kohlenstoffatoms des Phenylsubstituenten in 4-Position (C17) und des *para*-Kohlenstoffatoms des Phenylsubstituenten in 6-Position (C9) involviert (Abbildung 50).

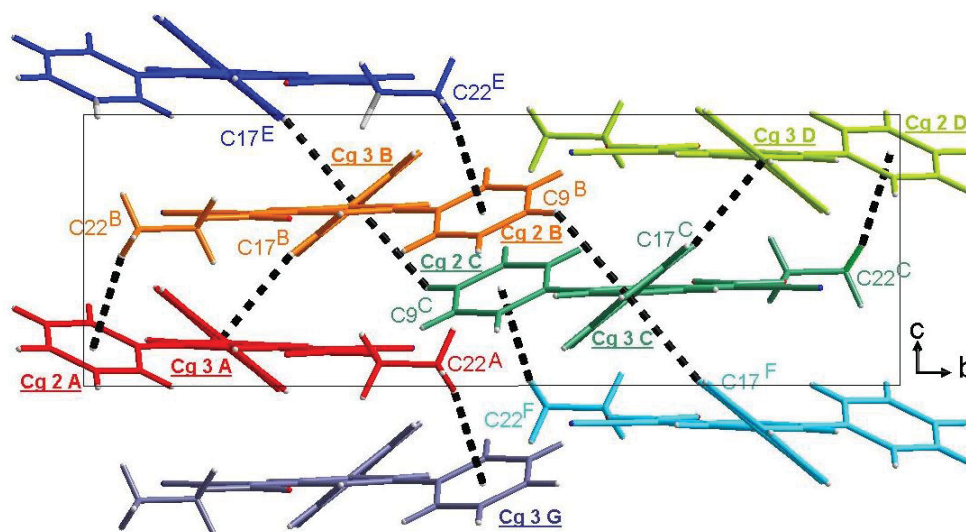


Abbildung 50: Teile des Packungsdiagramms, welches die C-H... π -Wechselwirkungen zwischen mehreren 1H-Pyridinmolekülen **11a** zeigt.

Dabei bildet das π -Phenylsystem in 6-Position des Moleküls **B** (Cg 2 B) eine π ...C-H-Wechselwirkung mit dem Wasserstoffatom zum C22^E des Moleküls **E** aus (Abstand: 2.614 Å). Das π -Phenylsystem in 4-Position des Moleküls **B** (Cg 3 B) zeigt zwei π ...C-H-Wechselwirkungen zum einem mit dem Wasserstoffatom am C17^E des Moleküls **E** (Abstand: 2.780 Å) und zum anderen mit Wasserstoffatom am C9^C des Moleküls **C** (Abstand: 2.843 Å). Das Molekül **B** bildet zusätzlich selber auch C-H... π -Wechselwirkung zu Molekül **A** und **C** aus. Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom C22^B mit dem π -Phenylsystem in 6-Position des Moleküls **A** (Cg 2 A) und zwischen dem Wasserstoffatom C17^B und dem

π -Phenylsystem in 4-Position des Moleküls **A** (Cg 3 A). Das Wasserstoffatom am C9^B des Moleküls **B** bildet eine C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung mit dem π -Phenylsystem in 4-Position des Moleküls **C** (Cg 3 C) aus.

Der Phenylsubstituent in 4-Position bildet somit zwei $\pi\cdots$ C-H-Wechselwirkungen aus und zwar zu C9 und C17 zu jeweils zwei verschiedenen Molekülen. Der Phenylsubstituent in 6-Position hingegen bildet nur eine $\pi\cdots$ C-H-Wechselwirkung zu C22 aus. Der Abstand der einzelnen Wechselwirkungen ist in Abbildung 51 dargestellt.

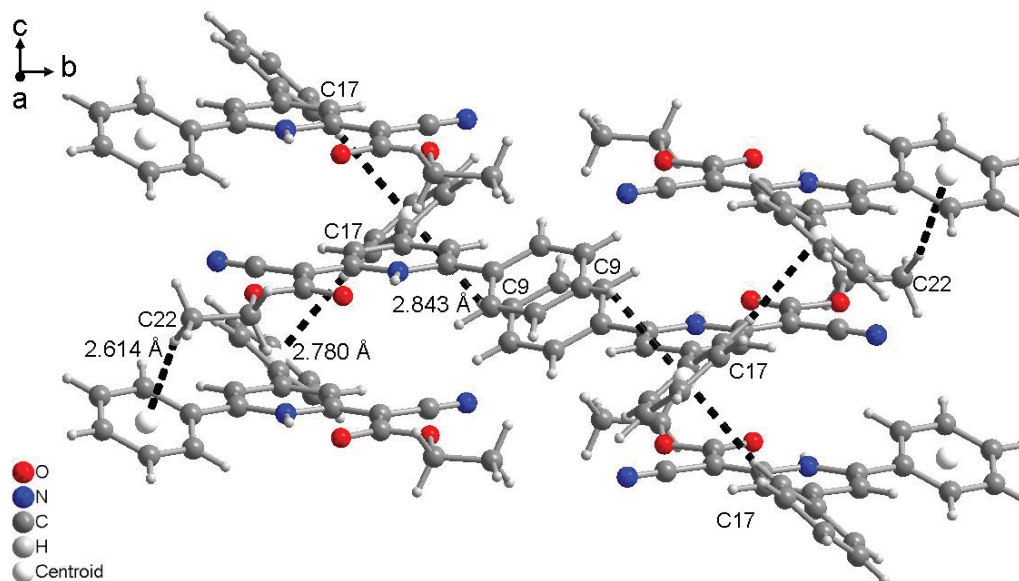


Abbildung 51: Teile des Packungsdiagramms, welches die C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen 1*H*-Pyridinmolekülen **11a** zeigt.

Die Kristalle des 1*H*-Pyridins **11a** kristallisieren als gelbe Stäbchen. Eine vierzigfache Vergrößerung der Kristalle ist in Abbildung 52 gezeigt.

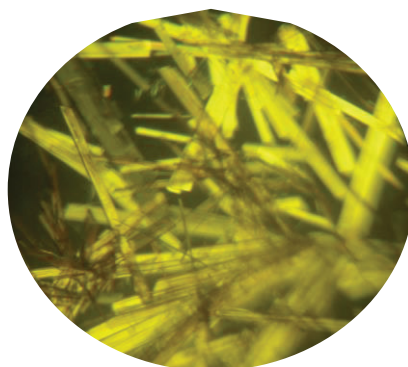
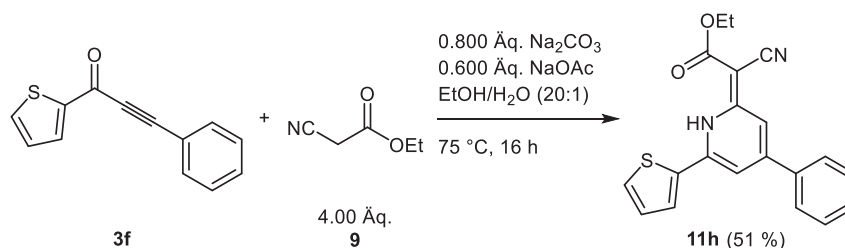


Abbildung 52: Kristalle von 1*H*-Pyridin **11a** in vierzigfacher Vergrößerung.

Zur genauen Aufklärung der Verknüpfung in der 4- und 6-Position des 1*H*-Pyridins **11** wurde 3-Phenyl-1-(thiophen-2-yl)prop-2-in-1-on **3f** für die Synthese des 1*H*-Pyridins **11** eingesetzt,

so dass ein 1*H*-Pyridin **11h** mit einem Phenyl- und einem Thiophensubstituenten erhalten wurde (Schema 86).



Schema 86: *Pseudo*-Dreikomponentensynthese zur Darstellung von 1*H*-Pyridin **11h**.

Die Signale der Wasserstoffatome des Thiophensubstituenten lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum deutlich von den Signalen des Phenylsubstituenten unterscheiden. Daher wurde mithilfe von COSY-, HMBC-, HSQC- und NOESY-Spektroskopie die Lage des Thiophensubstituenten am 1*H*-Pyridin **11h** bestimmt.

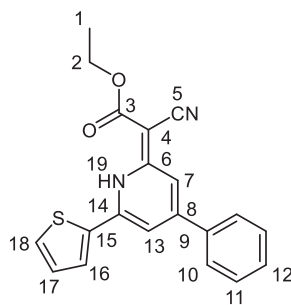


Abbildung 53: Lokantensatz des 1*H*-Pyridines **11h**.

Im HMBC-Spektrum lässt sich eine deutliche Kopplung des Protons *H*⁷ am 1*H*-Pyridinkern zu einem mit dem tertiären Kohlenstoffkern *C*¹³ erkennen, aber auch Kopplungen zu den quartären Kohlenstoffkernen *C*⁸ und *C*⁹. Das Proton *H*¹³ am 1*H*-Pyridinkern zeigt eine Kopplung zu dem tertiären Kohlenstoffkern *C*⁷. Zusätzlich kommt es zu Kopplungen zu den quartären Kohlenstoffkernen *C*¹⁴ und *C*¹⁵, die an der Bindung zwischen dem 1*H*-Pyridin und dem Thiophensubstituenten in 6-Position liegen. Das Protons *H*¹³ weist auch eine Kopplung zum quartären Kohlenstoffkern *C*⁸ auf.

Die Zuordnung der Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von 1*H*-Pyridin **11h** zu den entsprechenden Wasserstoffatomen und Kohlenstoffkernen kann Tabelle 26 entnommen werden:

Tabelle 26: Zuordnung der Signale aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu den einzelnen Kohlenstoffkernen und Wasserstoffatomen von 1*H*-Pyridin **11h**.

Atom	Kohlenstoffkern	Wasserstoffatom
C-1	15.0 (CH ₃)	1.36
C-2	60.9 (CH ₂)	4.29
C-3	171.4 (C=O)	-
C-4	62.9 (C _{quart})	-
C-5	119.6 (CN)	-
C-6	156.0 (C _{quart})	-
C-7	115.3 (CH)	7.33
C-8	137.3 (C _{quart})	-
C-9	153.1 (C _{quart})	-
C-10	127.7 (2 CH)	7.50-7.55
C-11	129.8 (2 CH)	7.71-7.75
C-12	131.0 (CH)	7.50-7.55
C-13	109.1 (CH)	7.14
C-14	140.7 (C _{quart})	-
C-15	135.9 (C _{quart})	-
C-16	127.4 (CH)	7.70
C-17	129.5 (CH)	7.60
C-18	129.9 (CH)	7.25
N-19	-	14.55

Der Thiophensubstituent befindet sich somit in der 6-Position des 1*H*-Pyridins, welches in Übereinstimmung mit dem postulierten Reaktionsmechanismus zur Bildung des 1*H*-Pyridins **11a** steht, der die Lage der beiden Substituenten am 1*H*-Pyridinkern festlegt (Vergleiche Kapitel 5.10.3).

Das ^1H -NMR-Spektrum der 1*H*-Pyridine **11** wird beispielhaft anhand von Ethyl-(*Z*)-2-cyano-2-(4,6-diphenylpyridin-2(1*H*)-yliden)acetat (**11a**) diskutiert (Abbildung 54).

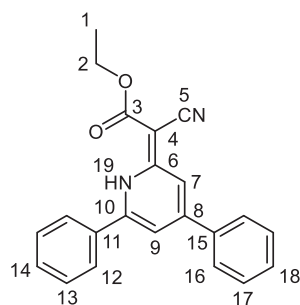


Abbildung 54: ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz von Ethyl-(Z)-2-cyano-2-(4,6-diphenylpyridin-2(1H)-yliden)acetat (**11a**).

Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums weist das 1H-Pyridin **11a** ein Triplett und ein Quartett für die Protonen H^1 und H^2 des Estersubstituenten bei chemischen Verschiebungen von δ 1.37 und 4.29 auf. Die Protonen H^7 und H^9 am 1H-Pyridinkern zeigen je ein Dublett vom Dublett bei δ 7.45 und 7.17. Die Signale der aromatischen Protonen H^6 bis H^{11} spalten sich in vier Multipletts auf. Diese liegen bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.48-7.54, 7.55-7.61, 7.66-7.74 und 7.77-7.84. Das Proton am Stickstoff $N\text{-}H^{19}$ zeigt ein breites Singulett bei δ 14.50.

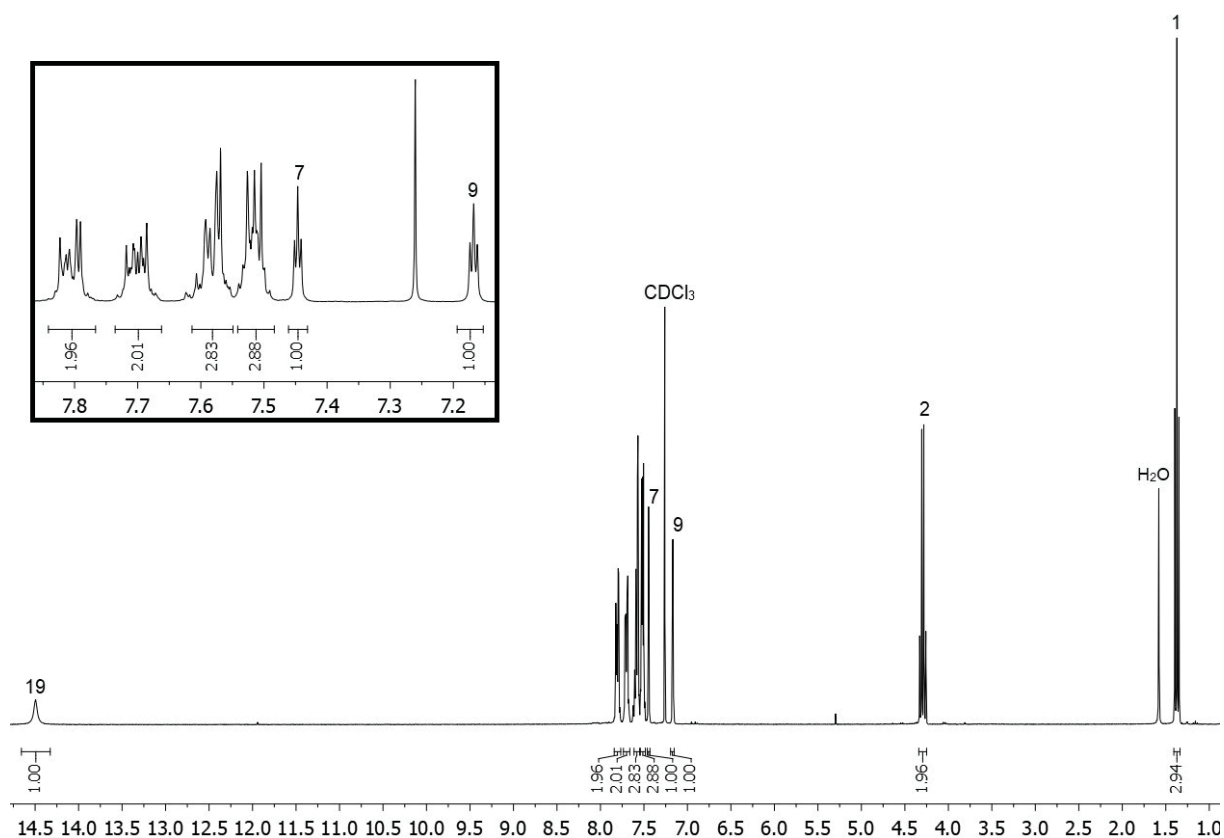


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von Ethyl-(Z)-2-cyano-2-(4,6-diphenylpyridin-2(1H)-yliden)acetat (**11a**) (aufgenommen in CDCl_3 , 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum wird ebenfalls beispielhaft anhand von Ethyl-(Z)-2-cyano-2-(4,6-diphenylpyridin-2(1H)-yliden)acetat (**11a**) diskutiert (Abbildung 54). Die charakteristischen

Signale der Kohlenstoffkerne des Ethylrestes des Estersubstituenten C^1 und C^2 finden sich bei chemischen Verschiebungen von δ 14.8 und 60.4. Der quartäre Kohlenstoffkern des Carbonylrestes des Estersubstituenten zeigt ein Signal bei δ 171.1. Die tertiären Kohlenstoffkerne C^7 und C^9 des 1*H*-Pyridinkerns weisen zwei Signale bei δ 115.4 und 109.6 auf. Die restlichen tertiären Kohlenstoffkerne C^{12} , C^{13} , C^{14} , C^{16} , C^{17} und C^{18} zeigen Signale bei chemischen Verschiebungen zwischen δ 126.1 und 131.4. Das Signal des quartären Kohlenstoffkernes des Cyanosubstituenten C^5 findet sich bei einer chemischen Verschiebung von δ 119.9. Das benachbarte Signal des quartären Kohlenstoffkernes C^4 der Doppelbindung liegt bei δ 62.8. Die Signale der restlichen quartären Kohlenstoffkerne lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

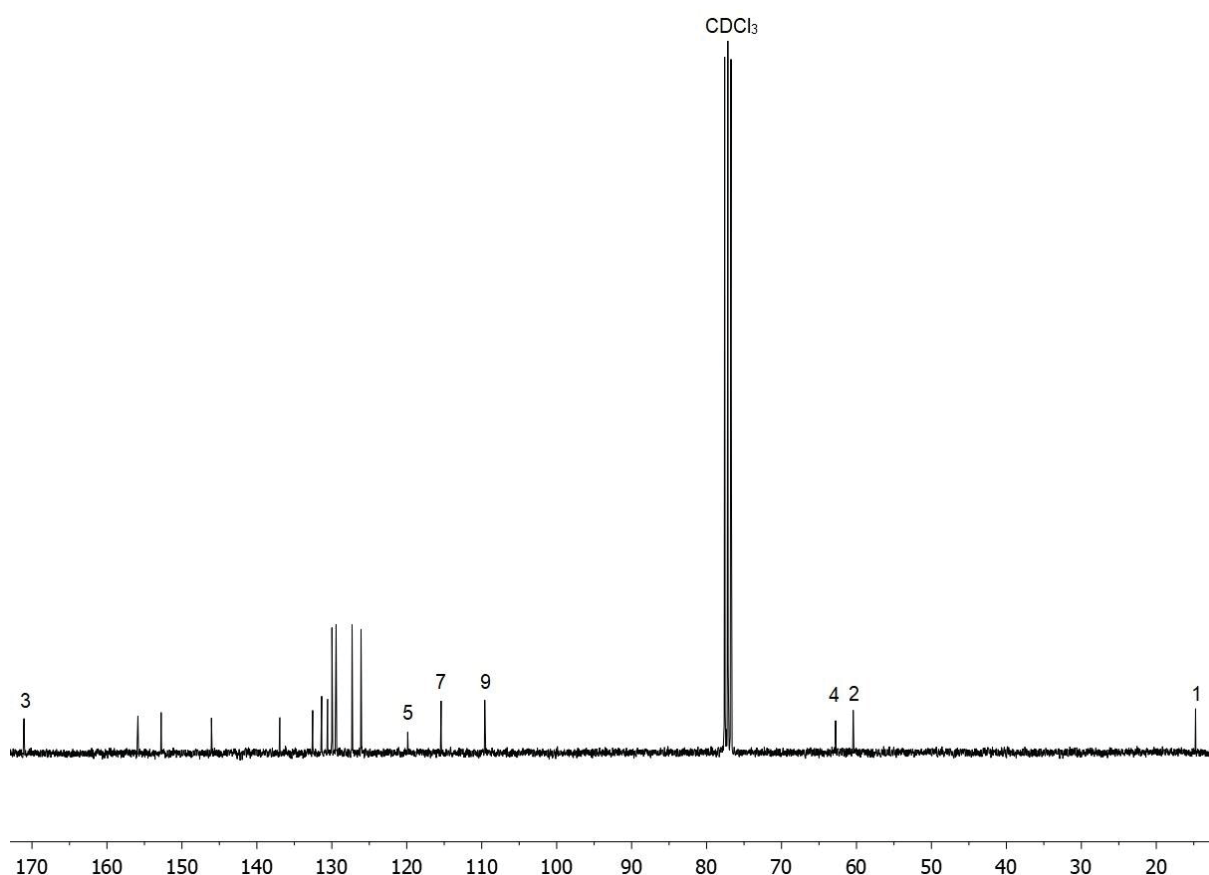


Abbildung 56: ^{13}C -NMR-Spektrum von Ethyl-(*Z*)-2-cyano-2-(4,6-diphenylpyridin-2(1*H*)-yliden)-acetat (**11a**) (aufgenommen in CDCl_3 , 75 MHz, 293 K).

Die 1*H*-Pyridine **11** zeigen drei charakteristische Signale, zum einen die beiden aromatischen Protonen H^7 und H^9 am 1*H*-Pyridin, die ein Dublett vom Dublett ergeben, zum anderen das Proton am 1*H*-Pyridinstickstoff $N\text{-}H^{19}$, welches ein breites Singulett aufweist. Die 1*H*-Pyridine mit einem zusätzlichen Estersubstituenten **16** weisen ebenfalls das aromatische Proton H^9 auf. Das zweite aromatische Proton wird hierbei jedoch durch den Estersubstituenten ersetzt. Des

Weiteren besitzen diese ebenfalls ein charakteristisches Signal für das Proton am Stickstoff $N-H^{19}$ (Abbildung 57).

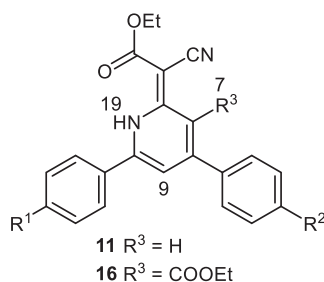


Abbildung 57: Partieller 1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz der $1H$ -Pyridine **11** und **16**.

Diese drei charakteristischen Signale der $1H$ -Pyridine **11** werden von den Substituenten R^1 und R^2 geringfügig beeinflusst. Durch Einführen von elektronenziehenden Substituenten (**11b** und **11c**) für R^1 wird das Signal des Protons H^7 hochfeldverschoben, während das Signal für das Proton H^9 davon nicht beeinflusst wird. Wird ein elektronenziehender Substituent für R^2 (**11d** und **11e**) eingeführt, so verschiebt sich das Signal für das Proton H^7 nicht. Dafür wird jedoch das Signal für das Proton H^9 hochfeldverschoben. Das Signal für das Proton $N-H^{19}$ wird tieffeldverschoben durch das Einführen von elektronenziehenden Substituenten für R^1 oder R^2 (**11b-e**). Durch das Einführen eines elektronenschiebenden für R^1 und eines -ziehenden Substituenten für R^2 (**11f**) werden die Signale für die beiden Protonen H^7 und H^9 hochfeldverschoben. Das Signal des Protons $N-H^{19}$ wird nur minimal beeinflusst. Wird das Substituentenmuster (**11g**) für R^1 und R^2 umgekehrt, so sind die beiden Signale der Protonen H^7 und H^9 fast nicht beeinflusst, jedoch wird das Signal für das Proton $N-H^{19}$ tieffeldverschoben. Durch das Einführen eines Estersubstituenten am $1H$ -Pyridinkern **16** wird das Signal für das Proton H^4 hochfeldverschoben. Das Signal des Protons $N-H^{19}$ wird dahingegen tieffeldverschoben.

Tabelle 27: Chemische Verschiebung δ der charakteristischen Signale im 1H -NMR-Spektrum der ausgewählten $1H$ -Pyridine **11** und **16** (aufgenommen in $CDCl_3$ bei 300 MHz, 293 K).

Verbindung	R^1	R^2	H^7 (Mult.)	H^9 (Mult.)	$N-H^{19}$
11a	H	H	7.45 (dd)	7.17 (dd)	14.50
11b	CF_3	H	7.49 (dd)	7.18 (dd)	14.62
11c	CN	H	7.51 (dd)	7.18 (dd)	14.64
11d	H	CF_3	7.44 (dd)	7.12 (dd)	14.57
11e	H	CN	7.42 (dd)	7.08 (dd)	14.57
11f	OMe	CF_3	7.37 (dd)	7.06 (dd)	14.52
11g	CF_3	OMe	7.46 (dd)	7.16 (dd)	14.55

Fortsetzung von Tabelle 27: Chemische Verschiebung δ der charakteristischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der ausgewählten $1H$ -Pyridine **11** und **16** (aufgenommen in CDCl_3 bei 300 MHz, 293 K).

Verbindung	R ¹	R ²	H ⁷ (Mult.)	H ⁹ (Mult.)	N-H ¹⁹
16a	H	H	-	6.94 (d)	15.60
16b	OMe	H	-	6.88 (d)	15.53

5.10.7.2. Photophysikalische Eigenschaften

So wie die 3-Cyano- α -pyrone **10** zeigen auch alle $1H$ -Pyridine **11** interessante photophysikalische Eigenschaften. Daher wurden die Eigenschaften der verschiedenen substituierten $1H$ -Pyridine **11** genauer untersucht (Abbildung 25).

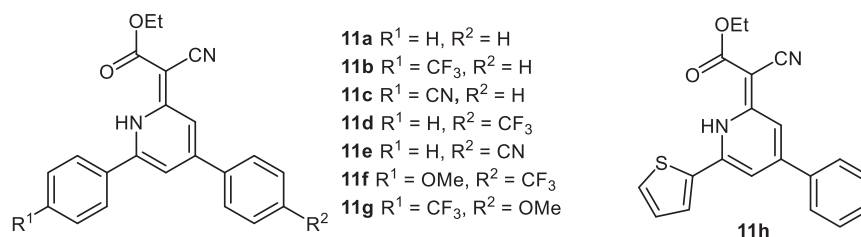


Abbildung 58: Allgemeine Strukturformel der $1H$ -Pyridine **11**.

Alle $1H$ -Pyridine **11** sind bei Tageslicht augenscheinlich farbig (Abbildung 59). Während das unsubstituierte $1H$ -Pyridin **11a** eher gelblich erscheint, verändert sich die Farbe durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten an dem Phenylsubstituenten in der 6-Position (**11b**, **11c**, **11g**) zu einem eher orangen Ton. Liegt der elektronenziehende Substituent jedoch auf der anderen Seite, scheinen die Feststoffe weiterhin eher gelblich.

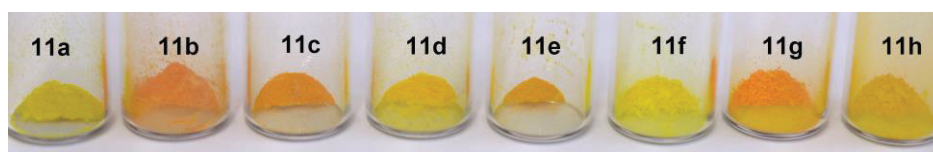


Abbildung 59: $1H$ -Pyridine **11** als Feststoffe bei Tageslicht.

Zur Untersuchung der Substituenteneffekte wurden die $1H$ -Pyridinderivate **11a-h** auf ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht. Daneben wurden auch die Fluoreszenzquantenausbeuten aller Verbindungen relativ zu Coumarin 153 bestimmt. Die Eigenschaften aller Verbindungen sind in Tabelle 28 aufgelistet und in Abbildung 62 dargestellt.

Tabelle 28: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der 1*H*-Pyridine **11**.

Ver- bindung	R ¹	R ²	Absorption ^[a]	Emission ^[b]	Stokes- Verschiebung ^[d]
			$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Extinktionskoeffizient ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Quantenausbeuten Φ_f) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
11a	H	H	281 (26100), 319 (17400), 418 (9800)	545 (0.02)	5600
11b	CF ₃	H	272 (27000), 326 (17500), 424 (8900)	565 (0.01)	5600
11c	CN	H	280 (37600), 333 (17300), 431 (9500)	585 (0.01)	6100
11d	H	CF ₃	274 (32000), 321 (18100), 428 (10000)	565 (0.01)	5700
11e	H	CN	283 (36000), 322 (15600), 434 (8600)	579 (0.01)	5800
11f	OMe	CF ₃	261 (26200), 306 (28400), 429 (10400)	557 (0.02)	5400
11g	CF ₃	OMe	260 (20300), 324 (43800), 420 (10000)	562 (0.02)	6000
11h	Th ^[e]	H	273 (21800), 308 (26700), 433 (9200)	560 (0.03)	5200

[a] Absorption gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{11}) = 10^{-6}$ M; [b] Emission ($\lambda_{exc} = 420$ nm) gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{11}) = 10^{-7}$ M; [c] Quantenausbeuten gemessen relativ zu Coumarin 153 ($\Phi_f = 0.54$) als Standard in Ethanol;^[122] [d] Stokes-Verschiebung errechnet mit: $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{max,abs} - 1/\lambda_{max,em}$; [e] direkt am 1*H*-Pyridin substituiert.

Alle 1*H*-Pyridine **11** besitzen drei Absorptionsmaxima bei etwa 275, 320 und 430 nm. Das längstwellige Absorptionsmaximum hat einen Extinktionskoeffizienten von 9500 L·mol⁻¹·cm⁻¹ und wird durch das Einführen von elektronenziehenden Substituenten (**11b-e**) bathochrom verschoben. Je stärker der elektronenziehende Effekt des Substituenten (**11c**, **11e**) ist, desto bathochromer ist das Maximum verschoben. Die Lage der Substituenten beeinflusst das Absorptionsmaximum nicht (**11b**, **11d**). Auch durch einen elektronenschiebenden Substituenten (**11f**, **11g**) kommt es zu keiner großen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Durch den Thiophenring am 1*H*-Pyridin **11h** kommt es zu einer leichten bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Neben der Absorption zeigen alle 1*H*-Pyridine **11** Fluoreszenz in Lösung. In Dichlormethan zeigen sie augenscheinlich eine gelbe bis grüne Fluoreszenz (Abbildung 60).



Abbildung 60: Augenscheinliche Fluoreszenz der 1*H*-Pyridine **11** in Dichlormethan ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $c(\mathbf{11}) = 10^{-4} \text{ M}$).

Das Emissionsmaximum der 1*H*-Pyridine **11** liegt bei etwa 565 nm. Durch das Einführen eines elektronenziehenden Substituenten wird dieses bathochrom verschoben (**11b-e**). Ähnlich wie das Absorptionsmaximum ist auch die Lage des Emissionsmaximums von der Stärke des elektronenziehenden Effektes des Substituenten abhängig. Stark elektronenziehende Substituenten wie der Cyanosubstituent (**11c**, **11e**) führen zu einer stärkeren Rotverschiebung, wobei es unerheblich ist auf welcher Seite sich der Substituent befindet (**11c**, **11e**).

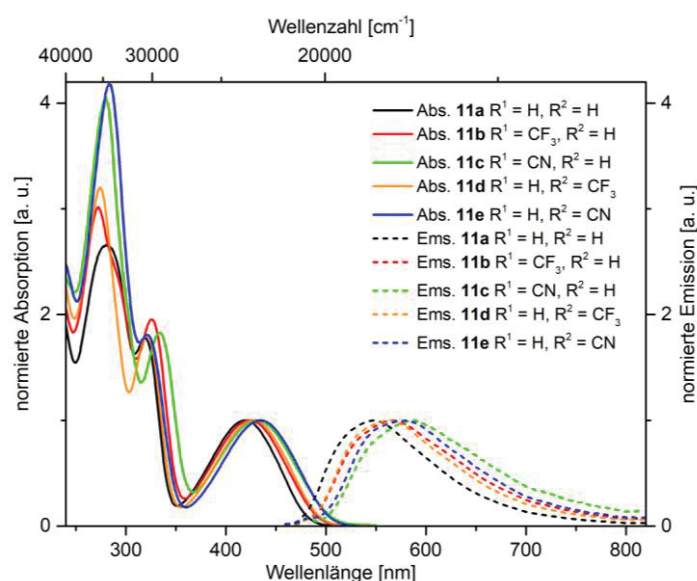


Abbildung 61: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der 1*H*-Pyridine **11a-e**, angeregt bei $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$ (gemessen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$).

Durch die Einführung eines zusätzlichen elektronenschiebenden Substituenten neben dem elektronenziehenden Substituenten (**11f**, **11g**) wird das Emissionsmaximum ebenfalls nur minimal beeinflusst (Abbildung 62). Wird ein Thiophen (**11h**) eingeführt, kommt es zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums im Vergleich zum phenylsubstituierten 1*H*-Pyridin **11a**.

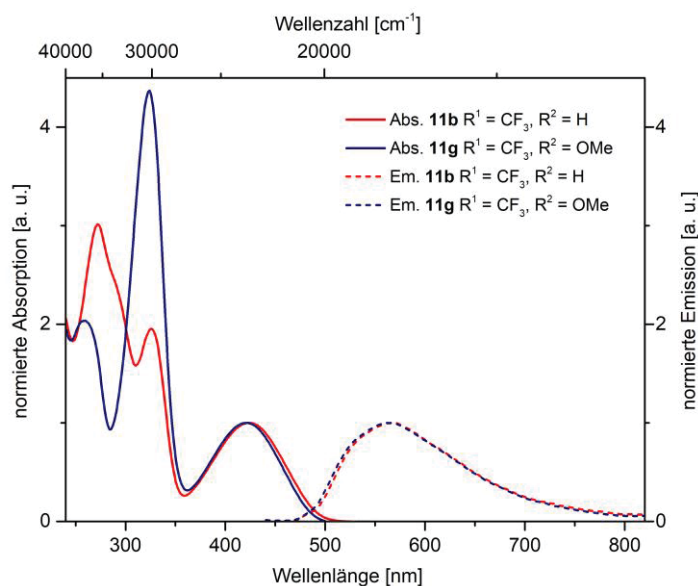


Abbildung 62: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der *1H*-Pyridine **11b** und **11g**, angeregt bei $\lambda_{exc} = 420$ nm (gemessen in CH_2Cl_2 , $T = 293$ K).

Die Quantenausbeuten der *1H*-Pyridine **11** liegen zwischen 1 und 3 % und wurden mithilfe des Standards Coumarin 153 bestimmt. Die größte Quantenausbeute mit 3 % wird durch die Einführung eines Thiophens (**11h**) erzielt. Die einfach acceptorsubstituierten *1H*-Pyridine **11b-e** besitzen alle eine Quantenausbeute von 1 %. Sind beide Seiten substituiert (**11f, 11g**), so liegt die Quantenausbeute bei 2 %.

Neben den *1H*-Pyridinen **11** zeigen auch die *1H*-Pyridine **16** mit Estersubstituent in 3-Position interessante photophysikalische Eigenschaften. Hierbei wurden die folgenden Derivate auf ihre Eigenschaften untersucht:

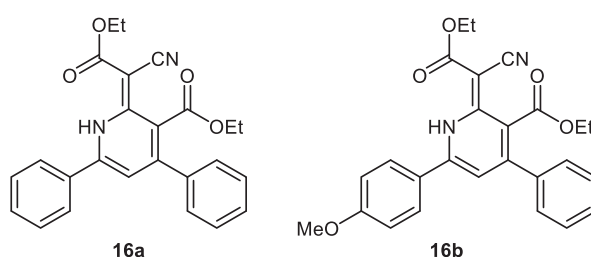


Abbildung 63: Strukturformel der beiden estersubstituierten *1H*-Pyridinderivate **16**.

Die beiden *1H*-Pyridine **16** sind augenscheinlich ebenfalls gelb und zeigen Fluoreszenz in Lösung und im Festkörper. Zur Untersuchung des Substituenteneffektes wurden die *1H*-Pyridinderivate **16** auf ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht. Daneben wurde auch die Fluoreszenzquantenausbeute beider Verbindungen relativ zu Coumarin 153 bestimmt. Die photophysikalischen Eigenschaften beider *1H*-Pyridinderivate **16** in Lösung sind in Tabelle 28 aufgelistet und Abbildung 64 dargestellt.

Tabelle 29: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der 1*H*-Pyridine **16**.

Ver- bindung	R ¹	R ²	Absorption ^[a]	Emission ^[b]	Stokes- Verschiebung ^[d]
			$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Extinktionskoeffizient ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Quantenausbeuten Φ_f) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
16a	H	H	274 (20300), 324 (20100), 417 (7700)	557 (<0.01)	6000
16b	OMe	H	261 (16200), 307 (31300), 419 (11000)	565 (<0.01)	6200

[a] Absorption gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{16}) = 10^{-6}$ M; [b] Emission ($\lambda_{exc} = 420$ nm) gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o(\mathbf{16}) = 10^{-7}$ M; [c] Quantenausbeuten gemessen relativ zu Coumarin 153 ($\Phi_f = 0.54$) als Standard in Ethanol;^[122] [d] Stokes-Verschiebung errechnet mit: $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{max,abs} - 1/\lambda_{max,em}$.

Die beiden 1*H*-Pyridine **16** besitzen drei Absorptionsmaxima bei etwa 268, 316 und 418 nm. Das unsubstituierte 1*H*-Pyridin **16a** hat ein längstwelliges Absorptionsmaximum von 417 nm. Durch die Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten kommt es zu keiner Veränderung dieses Maximums. Das längstwellige Absorptionsmaximum besitzt einen Extinktionskoeffizienten von 7700 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Dieser wird größer, wenn sich ein elektronenschiebender Substituent am 1*H*-Pyridin **16b** befindet (11000 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Das Emissionsmaximum des 1*H*-Pyridins **16a** liegt bei etwa 557 nm. Durch die Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten wird das Maximum leicht bathochrom zu 565 nm verschoben (**16b**). Die Quantenausbeuten der beiden 1*H*-Pyridine **16** liegen unter 1 % und sind somit geringer als die der 1*H*-Pyridine **11**.

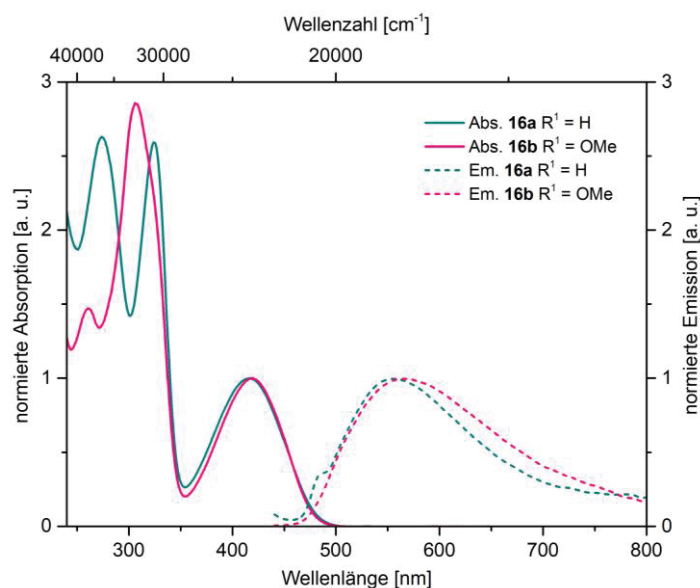


Abbildung 64: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der 1*H*-Pyridine **16**, angeregt bei $\lambda_{exc} = 420$ nm (gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K).

5.10.7.2.1. Festkörperfluoreszenz

Neben der Fluoreszenz in Lösung besitzen alle Derivate der 1*H*-Pyridine **11** auch Fluoreszenz im Festkörper (Abbildung 62). Sie fluoreszieren augenscheinlich gelb bis orange.

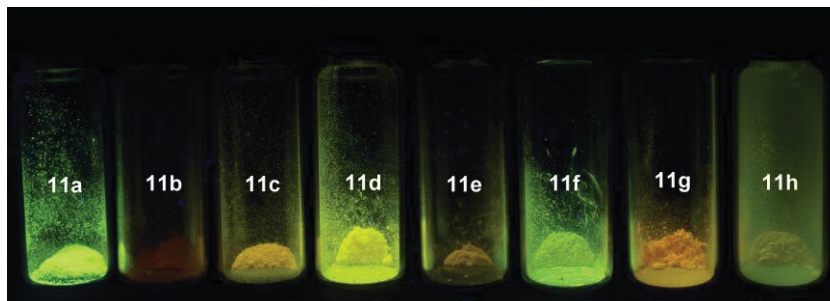


Abbildung 65: Augenscheinliche Festkörperfluoreszenz der 1*H*-Pyridine **11** ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

Die photophysikalischen Eigenschaften im Festkörper wurden exemplarisch an zwei ausgewählten 1*H*-Pyridinderivate **11a** und **11b** untersucht und sind in Tabelle 30 aufgelistet und in Abbildung 66 dargestellt.

Tabelle 30: Fluoreszenzdaten der 1*H*-Pyridine **11** im Festkörper.

Verbindung	R ¹	R ²	Emission ^[a] $\lambda_{max,em}$ [nm]
11a	H	H	540
11b	CF ₃	H	604

[a] Anregung $\lambda_{exc} = 420$ nm.

Das unsubstituierte 1*H*-Pyridin **11a** besitzt im Festkörper ein Emissionsmaximum bei 540 nm. Dadurch unterscheidet es sich nur minimal von dem Emissionsmaximum bei 545 nm in Dichlormethan (Tabelle 28). Durch die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten (**11b**) wird auch hier das Emissionsmaximum im Festkörper bathochrom verschoben (604 nm). Hierbei ist die energetische Verschiebung (2000 cm⁻¹) jedoch deutlich größer als in Lösung (700 cm⁻¹).

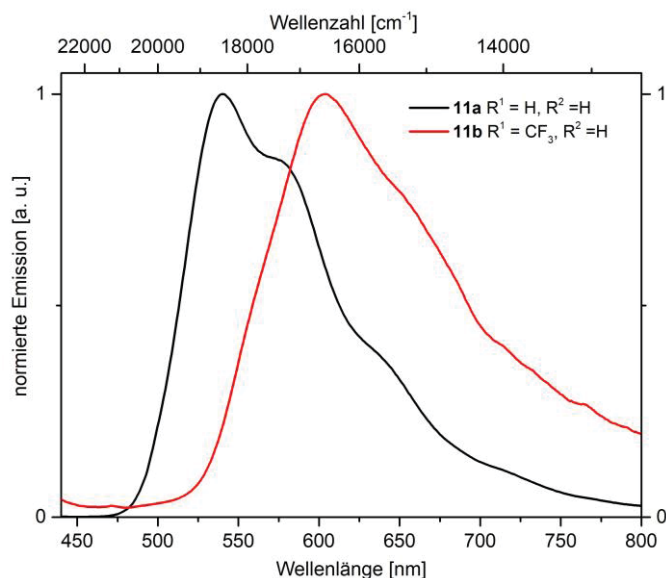


Abbildung 66: Normierte Emissionsspektren der $1H$ -Pyridine **11a** und **11b** im Festkörper, angeregt bei $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$ ($T = 293 \text{ K}$).

Auch die estersubstituierten $1H$ -Pyridine **16** zeigen Fluoreszenz im Festkörper (Abbildung 42). Sie fluoreszieren augenscheinlich blau bis gelb.

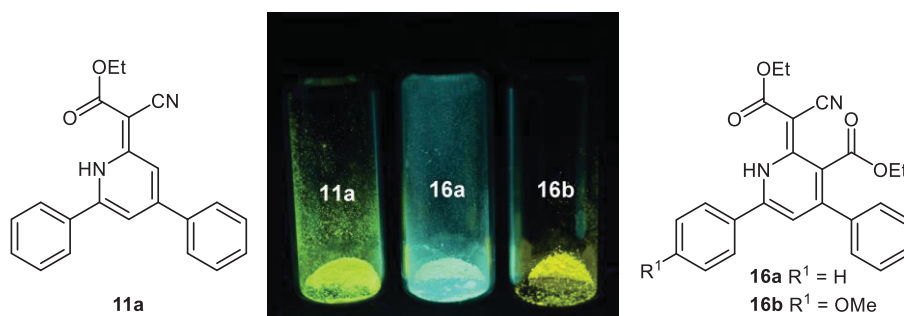
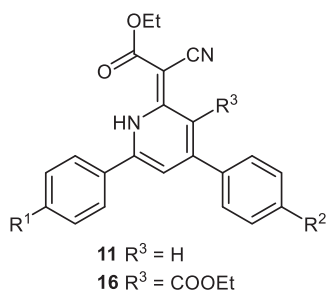


Abbildung 67: Augenscheinliche Festkörperfluoreszenz der $1H$ -Pyridin **11** und **16** ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Während das $1H$ -Pyridine **11a** augenscheinlich gelblich im Festkörper fluoresziert, so kommt es durch das Einführen eines weiteren Estersubstituenten in 3-Position am $1H$ -Pyridin **16a** zur einer Blauverschiebung. Wird ein Methoxyphenylsubstituent in 6-Position eingeführt, so fluoresziert der Festkörper wieder gelblich.

5.10.7.3. Quantenchemische Rechnungen

Die experimentell bestimmten photophysikalischen Eigenschaften der $1H$ -Pyridine **11** und **16** (Abbildung 68) wurden ebenfalls mit quantenchemischen Betrachtungen verglichen.

Abbildung 68: 1*H*-Pyridine **11** und **16**

Dafür wurde die Geometrie der 1*H*-Pyridine **11** mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[141] und des Pople 6-311++G** Basissatzes^[142] optimiert. Für die Vergleichbarkeit wurde das Polarizable Continuum Model (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel betrachtet. Alle Minimastrukturen wurden durch berechnete IR-Spektren bestätigt. Zum Vergleich mit den experimentellen Werten wurden zeitaufgelöste TD-DFT-Rechnungen durchgeführt um die Absorptionsmaxima zu berechnen. Hierfür wurden ebenfalls das B3LYP-Funktional und der Pople 6-311++G(d,p)-Basissatz verwendet. Die berechneten Absorptionsmaxima im Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten sind in Tabelle 31 aufgelistet.

Tabelle 31: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP 6-311++G(d,p)) der Absorptionsmaxima für die 1*H*-Pyridine **11** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

Nr.	R ¹	R ²	$\lambda_{\max, \text{abs}}^{[a]}$		Oszillatoren -stärke	Dominante Beteiligung
			exp. [nm]	ber. [nm]		
11a	H	H	420	417	0.197	HOMO → LUMO (98 %)
			320	321	0.359	HOMO → LUMO+1 (95 %)
			282	293	0.590	HOMO-1 → LUMO (95 %) HOMO-2 → LUMO (3 %)
11b	CF ₃	H	423	426	0.167	HOMO → LUMO (98 %)
			326	333	0.334	HOMO → LUMO+1 (98 %)
			273	299	0.424	HOMO-1 → LUMO (98 %)
11c	CN	H	433	446	0.167	HOMO → LUMO (98 %)
			334	345	0.287	HOMO → LUMO+1 (98 %)
			279	310	0.403	HOMO-1 → LUMO (98 %)

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293 \text{ K}$, $c_o(\mathbf{11}) = 10^{-6} \text{ M}$.

Fortsetzung von Tabelle 31: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP 6-311++G(d,p)) der Absorptionsmaxima für die 1*H*-Pyridine **11** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

Nr.	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{max,abs}}^{[a]}$		Oszillatoren -stärke	Dominante Beteiligung
			exp. [nm]	ber. [nm]		
11d	H	CF ₃	428	429	0.188	HOMO → LUMO (98 %)
			322	325	0.256	HOMO → LUMO+1 (95 %) HOMO-1 → LUMO (2 %)
			275	290	0.382	HOMO-1 → LUMO (77 %) HOMO → LUMO+2 (11 %) HOMO → LUMO+3 (10 %)
11e	H	CN	434	445	0.176	HOMO → LUMO (98 %)
			322	337	0.141	HOMO → LUMO+1 (95 %)
				300	0.333	HOMO-1 → LUMO (58 %)
			284	295	0.874	HOMO → LUMO+2 (46 %) HOMO-1 → LUMO (39 %) HOMO-2 → LUMO (12 %)
11f	OMe	CF ₃	429	430	0.241	HOMO → LUMO (98 %)
			306	319	0.437	HOMO → LUMO+1 (77 %) HOMO-1 → LUMO (18 %)
			261	274	0.462	HOMO-1 → LUMO+1 (67 %) HOMO-2 → LUMO (23 %) HOMO → LUMO+3 (5 %) HOMO-3 → LUMO (3 %)
			420	426	0.161	HOMO → LUMO (98 %)
			324	349	0.368	HOMO-1 → LUMO (98 %)
				334	0.469	HOMO → LUMO+1 (98 %)
11g	CF ₃	OMe		291	0.155	HOMO-1 → LUMO+1 (92 %)
						HOMO → LUMO+3 (70 %) HOMO-2 → LUMO (10 %) HOMO-3 → LUMO (10 %)
			276	0.248	HOMO-3 → LUMO (10 %) HOMO → LUMO+4 (7 %)	
			260			HOMO → LUMO+4 (44 %) HOMO-3 → LUMO (35 %) HOMO → LUMO+3 (14 %) HOMO-2 → LUMO (5 %)
			268	0.162		

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293 \text{ K}$, $c_0(\mathbf{11}) = 10^{-6} \text{ M}$.

Die berechneten Absorptionsmaxima stimmen mit den experimentell bestimmten Absorptionsmaxima sehr gut überein. Die Absorptionsmaxima sind bathochrom verschoben im Vergleich

zu den experimentell bestimmten Werten. Im Fall des 1*H*-Pyridins **11e** entspricht das experimentell bestimmte Absorptionsmaximum bei 284 nm zwei angeregten Zuständen für die berechneten Absorptionsmaxima. Das doppelt substituierte 1*H*-Pyridin **11g** zeigt bei der experimentellen Bestimmung drei Absorptionsmaxima, während es sechs berechnete Absorptionsmaxima aufweist. Alle 1*H*-Pyridine **11** weisen für das längstwellige Absorptionsmaximum einen HOMO-LUMO-Übergang und für das nächst längstwellige Absorptionsmaximum einen HOMO-LUMO-1-Übergang auf.

In Abbildung 69 sind die berechneten Kohn-Sham Grenzorbitale des unsubstituierten 1*H*-Pyridins **11a** und der beiden Cyanoderivate **11c** und **11e** beispielhaft dargestellt. Die Grenzorbitale zeigen, dass im unsubstituierten Derivat **11a** die Koeffizientendichte im HOMO auf dem 1*H*-Pyridinkern, der Doppelbindung mit dem Cyanosubstituenten und dem Carboxylatrest liegt. Auch wenn ein Cyanophenylsubstituent sich in 4- oder 6-Position befindet, liegt die Koeffizientendichte eher auf dem oberen Teil des Moleküls. Im LUMO verschiebt sich die Koeffizientendichte im unsubstituierten 1*H*-Pyridin **11a** über das ganze Molekül. Wird jedoch ein Acceptorsubstituent in 4- oder 6-Position eingeführt so verschiebt sich die Koeffizientendichte auf den substituierten Phenylring. Der HOMO-LUMO-Übergang zeigt also einen Charge-Transfer-Charakter, da sich die Koeffizientendichte im HOMO auf dem 1*H*-Pyridinkern befindet und im LUMO über das ganze Molekül verteilt wird. Durch die Substitution verschiebt sich die Elektronendichte und das LUMO wird stabilisiert.

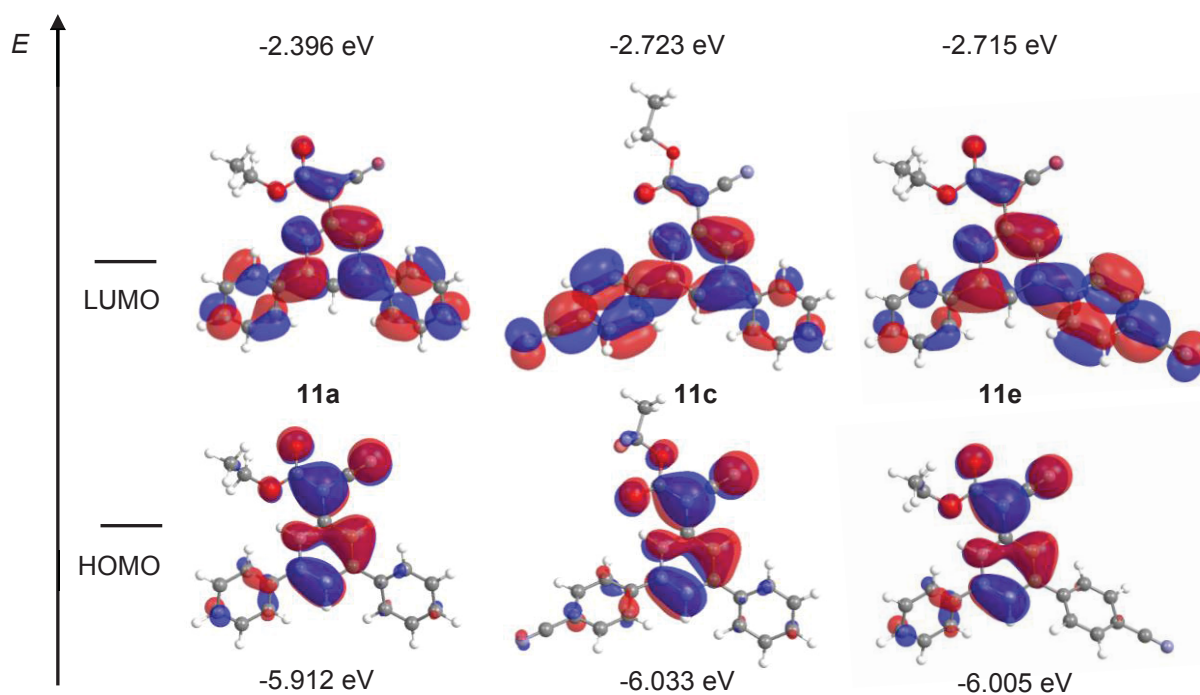


Abbildung 69: Berechnete Kohn-Sham molekulare Grenzorbitale für die 1*H*-Pyridine **11a**, **11c** und **11e**.

Im Fall der beiden doppelt substituierten 1*H*-Pyridine **11f** und **11g** mit einem Methoxy- und Trifluormethylsubstituenten liegt die Koeffizientendichte im HOMO auf dem Phenylring mit einem elektronenschiebenden Substituenten in *para*-Position. Im LUMO verteilt sich die Koeffizientendichte wieder über das gesamte Molekül, wobei die Koeffizientendichte hier verstärkt auf dem Phenylring mit dem elektronenschiebenden Substituenten liegt. Auch hier zeigt der HOMO-LUMO-Übergang einen Charge-Transfer-Charakter (Abbildung 70).

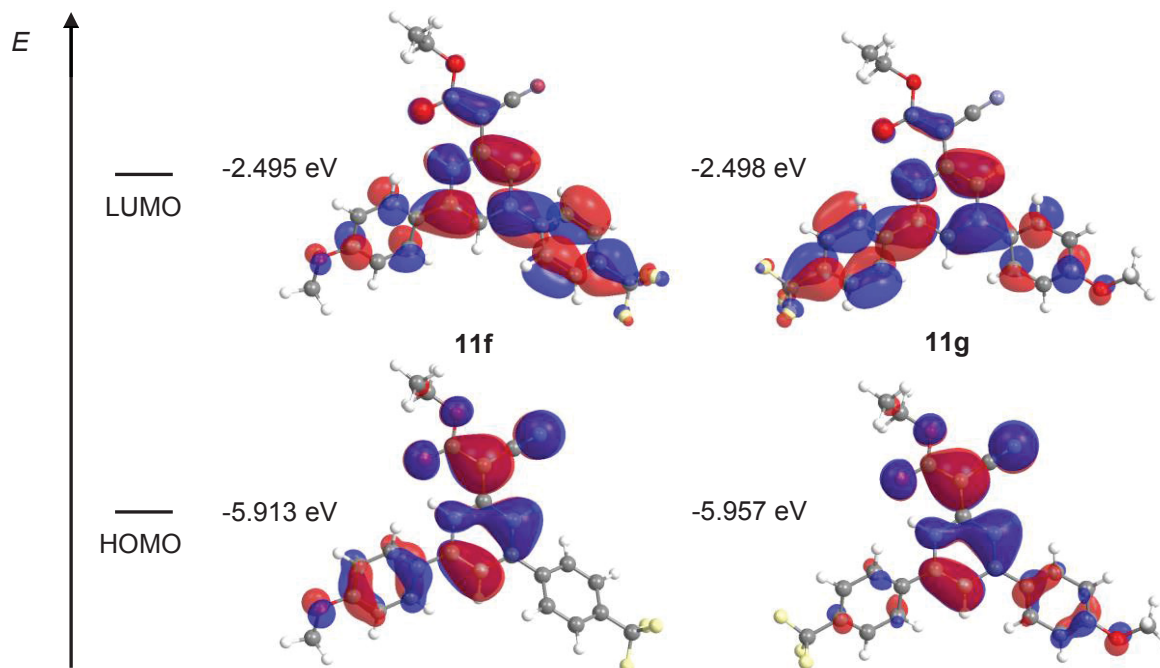


Abbildung 70: Berechnete Kohn-Sham molekulare Grenzorbitale für die 1*H*-Pyridine **11f** und **11g**.

Neben den 1*H*-Pyridinen **11** wurden auch die Absorptionsmaxima der estersubstituierten 1*H*-Pyridine **16** berechnet und mit den experimentell bestimmten Maxima verglichen (Tabelle 32).

Tabelle 32: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP 6-311++G(d,p)) der Absorptionsmaxima für die estersubstituierten 1*H*-Pyridine **16** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	$\lambda_{\max, \text{abs}}^{[a]}$	$\lambda_{\max, \text{abs}}$	Oszillatoren -stärke	Dominante Beteiligung		
				exp. [nm]	ber. [nm]				
16a	H	H	COOEt	402	417	0.201	HOMO → LUMO (98 %)		
				315	324	0.432	HOMO → LUMO+1 (95 %) HOMO-2 → LUMO (3 %)		
				290	274	0.297	HOMO-1 → LUMO (95 %) HOMO-2 → LUMO (2 %)		
				419	409	0.266	HOMO → LUMO (98 %)		
				307	327	0.256	HOMO-1 → LUMO (54 %) HOMO → LUMO+1 (42 %)		
311	0.571	HOMO → LUMO+1 (52 %) HOMO-1 → LUMO (42 %)							
16b	OMe	H	COOEt	261	287	0.128	HOMO-2 → LUMO (79 %) HOMO → LUMO+2 (12 %) HOMO → LUMO+3 (2 %)		
							HOMO-1 → LUMO+1 (90 %) HOMO → LUMO+2 (4 %) HOMO → LUMO+3 (3 %)		
							275	0.244	

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293 \text{ K}$, $c_o(\mathbf{16}) = 10^{-6} \text{ M}$.

Die berechneten Absorptionsmaxima stimmen auch hier mit den experimentell bestimmten Absorptionmaxima sehr gut überein. Die berechneten Maxima sind teilweise bathochrom und teilweise hypsochrom im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten verschoben. Das methoxysubstituierte 1*H*-Pyridin **16b** zeigt bei der experimentellen Bestimmung drei Absorptionsmaxima während es fünf berechnete Absorptionsmaxima aufweist. Die 1*H*-Pyridine **16** weisen für das längstwellige Absorptionsmaximum einen HOMO-LUMO-Übergang auf.

In Abbildung 71 sind die berechneten Kohn-Sham Grenzorbitale der estersubstituierten 1*H*-Pyridins **16** beispielhaft dargestellt. Die Grenzorbitale zeigen, dass die Koeffizientendichte im HOMO hauptsächlich auf dem 1*H*-Pyridinkern und dem Estersubstituenten an der Doppelbindung liegt (**16a**). Wird jedoch ein Methoxysubstituent eingeführt, so verteilt sich die Koeffizientendichte über den substituierten Phenylring (**16b**). Im LUMO ist die Koeffizientendichte in beiden Fällen über das ganze Molekül verteilt. Damit kommt es durch den zusätzlichen Estersubstituenten zu keiner Veränderung im Vergleich zu den 1*H*-Pyridinen **11**.

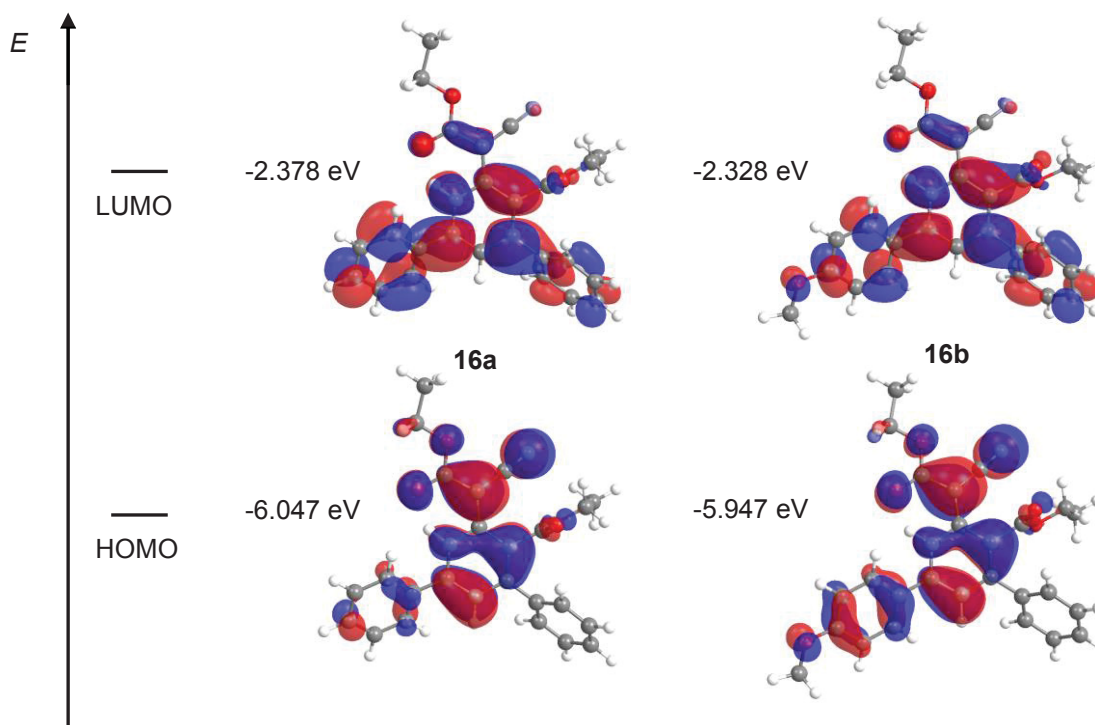


Abbildung 71: Berechnete *Kohn-Sham* molekulare Grenzorbitale für die *1H*-Pyridine **16a** und **16b**.

Zusätzlich wurde die Geometrie aller *1H*-Pyridine **11** und **16** im Grundzustand bestimmt. Der Torsionswinkel θ^1 der berechneten Struktur in Lösung beträgt 38° und ist größer als im Kristall. Der Torsionswinkel θ^2 unterscheidet sich mit 36° geringfügig (Vergleiche Kapitel 5.10.7.1, Torsionswinkel $\theta^1 = 26^\circ$ und $\theta^2 = 37^\circ$). In Abbildung 72 sind die berechneten und optimierten Molekülgeometrien der unsubstituierten *1H*-Pyridine **11a** und **16a** dargestellt. Durch die Einführung eines weiteren Estersubstituenten in 3-Position dreht sich der Phenylsubstituent in der 4-Position durch den zusätzlichen sterischen Anspruch weiter aus der Ebene heraus.

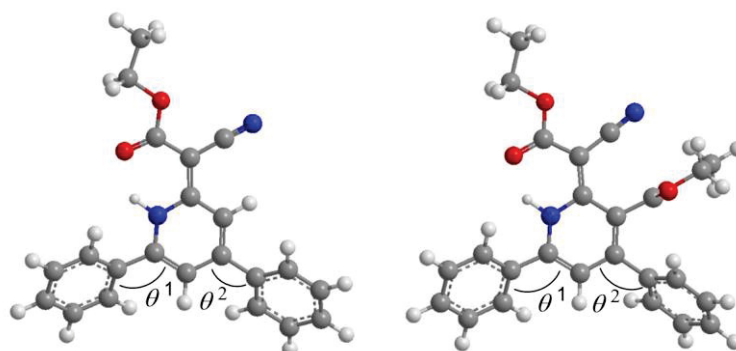


Abbildung 72: Optimierte Molekülgeometrien von *1H*-Pyridin **11a** (links) und **16** (rechts) in Dichlormethan (B3LYP 6-311++G(d,p)).

In Tabelle 33 sind die berechneten Torsionswinkel der beiden Phenylsubstituenten in 4- und 6-Position in Bezug auf den *1H*-Pyridinkern aller *1H*-Pyridine **11** und **16** im Grundzustand aufgelistet.

Tabelle 33: Berechnete Torsionswinkel der beiden Phenylsubstituenten in 4- und 6-Position in Bezug auf den 1*H*-Pyridinkern der 1*H*-Pyridine **11a** und **16a** im Grundzustand.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	θ^1	θ^2
11a	H	H	H	38°	36°
11b	CF ₃	H	H	38°	36°
11c	CN	H	H	36°	36°
11d	H	CF ₃	H	38°	38°
11e	H	CN	H	38°	38°
11f	OMe	CF ₃	H	32°	38°
11g	CF ₃	OMe	H	37°	33°
16a	H	H	COOEt	32°	59°
16b	OMe	H	COOEt	32°	58°

Es zeigt sich, dass weder das Einführen eines elektronenziehenden Substituenten noch die Position des Substituenten einen Einfluss auf den Torsionswinkel der beiden Arylsubstituenten zum 1*H*-Pyridinkern haben. Wird jedoch ein elektronenschiebender Substituent in 6-Position neben einem elektronenziehenden Substituenten in 4-Position eingeführt, so wird der Torsionswinkel θ^1 auf der Seite des elektronenschiebenden Substituenten kleiner (**11f**). Liegen die beiden Substituenten vertauscht vor, so ist der Torsionswinkel θ^1 wieder größer und der Torsionswinkel θ^2 wird kleiner. Wird in 3-Position am unsubstituierten 1*H*-Pyridin **16a** ein zusätzlicher Estersubstituent eingeführt, so ändern sich beide Torsionswinkel. Wie bereits beschrieben wird in der benachbarten 4-Position der Torsionswinkel aufgrund der sterischen Hinderung größer. Der Torsionswinkel θ^2 wird hingegen kleiner. Ein elektronenschiebender Substituent am Phenylsubstituenten in der 6-Position hat keinen Einfluss auf beide Torsionswinkel (**16b**). Im angeregten Zustand verändern sich die Torsionswinkel der 1*H*-Pyridine **11** und **16** im Vergleich zu dem Grundzustand nicht.

5.10.8. Fazit und Ausblick

Ausgehend von Alkinonen **3** und Ethylcyanoacetat (**9**) lässt sich durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, die Art der Base und die Reaktionstemperatur einstellen, ob 3-Cyano- α -pyrone **10** oder 1*H*-Pyridine **11** gebildet werden. Auch das Substitutionsmuster der Alkinone **3** beeinflusst die Produktbildung. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten erfolgreich sechs 3-Cyano- α -pyrinderivate **10** und acht 1*H*-Pyridinderivate **11** dargestellt werden. Elektronenschiebende Substituenten am Alkinon **3** führten überwiegend zu 3-Cyano- α -pyronen **10** und elektronenziehende Substituenten überwiegend zu 1*H*-Pyridinen **11**. Wird

jedoch jeweils ein elektronenziehender und -schiebender Substituent eingeführt, so ist die Stärke des elektronenschiebenden Substituenten entscheidend. Ein starker elektronenschiebender Substituent führt dann zur Bildung des 3-Cyano- α -pyrons **10**.

Die Bildung des 1*H*-Pyridins **11** findet in einer Dominoreaktion statt, wobei zwei Moleküle Ethylcyanoacetat (**9**) an der Bildung des Produkts beteiligt sind. Hierfür wurden mechanistische Untersuchungen durchgeführt und ein Mechanismus konnte postuliert werden. Mithilfe des isolierten Dimers des Ethylcyanoacetats konnte erfolgreich gezeigt werden, dass das 1*H*-Pyridin **11** nicht über das Dimer **15** gebildet wird, sondern vermutlich zunächst ein Molekül Ethylcyanoacetat (**9**) und anschließend das Zweite addiert wird. Jedoch wurden mit dem Dimer zwei weitere Derivate der 1*H*-Pyridine mit einem zusätzlichen Estersubstituenten in der 3-Position **16** dargestellt. Dadurch konnte zusätzlich auch ein elektronenschiebender Substituent in der 6-Position (**16b**) eingeführt werden.

Alle 3-Cyano- α -pyrone **10** sind augenscheinlich farbig und zeigen Fluoreszenz in Lösung und im Festkörper. Die photophysikalischen Eigenschaften sind deutlich von dem Substitutionsmuster abhängig. Die Absorptions- und Emissionsmaxima werden bathochrom verschoben, um so stärker der elektronenschiebende Substituent ist. Alle 3-Cyano- α -pyrone **10** zeigen nur sehr schwache bis gar keine Fluoreszenz in Lösung. Erst durch den Aufbau eines ausgeprägten Donor-Acceptor-Systems mit einem Dimethylaminophenylsubstituenten in 6-Position (**10c**) lässt sich eine Quantenausbeute von 99 % in Lösung und 11 % im Festkörper erreichen. Zusätzlich zeigte sich für das Dimethylaminoderivat ein Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die photophysikalischen Eigenschaften. Dabei konnte eine positive Solvatochromie von 469 bis 490 nm in der Absorption und von 529 bis 628 nm in der Emission beobachtet werden. Mithilfe eines Lippert-Plots ließ sich ein Wert für die Änderung des Dipolmomentes von 11.6 D bestimmen. Dies ist im Einklang mit den quantenchemischen Rechnungen, die einen Charge-Transfer-Charakter des Übergangs zeigen. Für das andere Dimethylaminoderivat **10e** der 3-Cyano- α -pyrone konnte eine aggregationsinduzierte verstärkte Emission nachgewiesen werden.

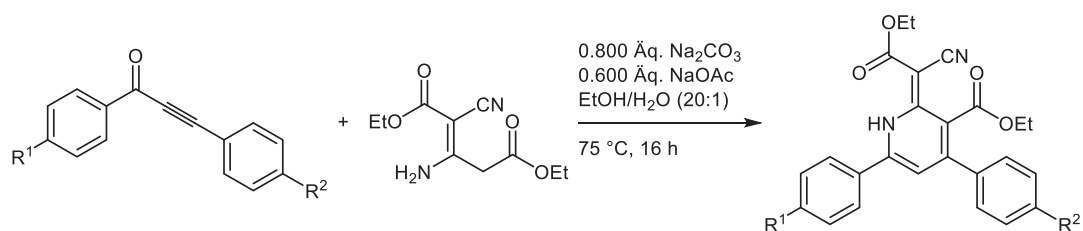
Alle 1*H*-Pyridine **11** sind augenscheinlich ebenfalls farbig und zeigen Fluoreszenz im Festkörper und in Lösung. Die Absorption wird von dem Substitutionsmuster nicht beeinflusst. Das Emissionsmaximum wird durch stark elektronenziehende Substituenten bathochrom verschoben. Auch in der Festkörperfluoreszenz lässt sich dieser Trend beobachten.

Der zusätzliche Estersubstituent am 1*H*-Pyridin **16** zeigt keinen großen Einfluss auf die Absorptions- und Emissionsmaxima, jedoch wird die Quantenausbeute geringer. Interessanterweise scheint der zusätzliche Estersubstituent jedoch Einfluss auf die

Fluoreszenz im Festkörper zu haben. Während das 1*H*-Pyridin ohne Estersubstituent **11** augenscheinlich gelb fluoresziert, scheint das 1*H*-Pyridin mit Estersubstituent **16** bläulich.

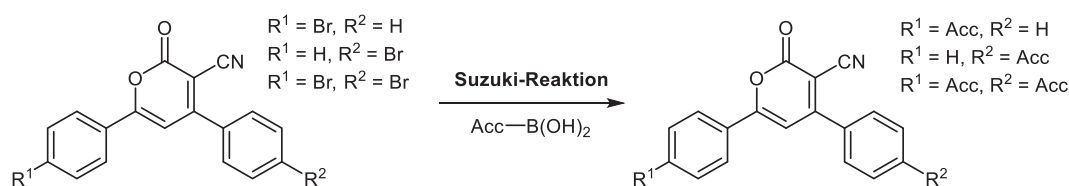
Die Ergebnisse der photophysikalischen Untersuchungen der 3-Cyano- α -pyrone **10** und 1*H*-Pyridine **11** und **16** wurden zusätzlich mit quantenchemischen Rechnungen verglichen. Hierbei zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Absorptionsmaxima.

Um den Einfluss von weiteren elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten an den beiden Phenylringen auf die Festkörperfluoreszenz zu untersuchen könnten verschieden substituierte Alkinone mit dem Dimer umgesetzt werden (Schema 87).

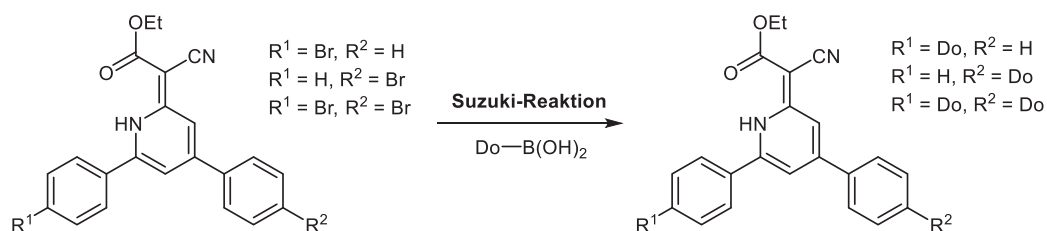


Schema 87: Dreikomponentensynthese von 1*H*-Pyridinen über das Ethylcyanoacetat-Dimer.

Zusätzlich könnten sich auch *para*-bromierte Alkinone in der Synthese der 3-Cyano- α -pyrone und 1*H*-Pyridine einsetzen lassen. Je nachdem welches Produkt gebildet wird, ermöglicht dies elektronenziehende (Schema 88) oder -schiebende Substituenten (Schema 89) anschließend durch Kreuzkupplungsreaktionen wie zum Beispiel einer Suzuki-Reaktion einzuführen. So könnte der Einfluss von elektronenziehenden Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften der 3-Cyano- α -pyrone und von elektronenschiebenden Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften der 1*H*-Pyridine untersucht werden.



Schema 88: Mögliche Suzuki-Reaktionen zur Darstellung von acceptorsubstituierten 3-Cyano- α -pyronen.



Schema 89: Mögliche Suzuki-Reaktionen zur Darstellung von donorsubstituierten 1*H*-Pyridinen.

5.11. Darstellung von acceptorsubstituierten Terthiophenen 20, 22 und 23

5.11.1. Literatur und Kenntnisstand von acceptorsubstituierten Terthiophenen

Terthiophene gehören zur Klasse der Oligothiophene und setzen sich aus drei Thiopheneinheiten zusammen. Dabei sind verschiedene Verknüpfungen zwischen den einzelnen Thiophenen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2,2'-5',2"-verknüpfte Terthiophene hergestellt und untersucht.

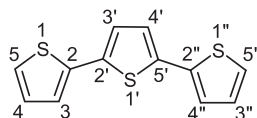


Abbildung 73: 2,2'-5',2"-Terthiophen.

Aufgrund der hohen Vielfalt an Strukturvariation lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Oligothiophene sehr fein einstellen. Faszinierend sind ihre einzigartigen elektronischen, optischen und Redoxeigenschaften, sowie ihre beeindruckenden Fähigkeiten sich selbst sowohl auf Oberflächen als auch im Bulk-Material anzuordnen. Die Stabilisierung der konjugierten Kette, aber auch ihre guten Ladungstransporteigenschaften sind auf die hohe Polarisierbarkeit der Thiophenringe zurückzuführen. Diese Charakteristika sind ein entscheidender Punkt für die Anwendung in der organischen und molekularen Elektronik.^[143] Oligothiophene lassen sich bereits in einer Reihe von hochtechnologischen Anwendungsbereichen nutzen, unter anderem in OLEDs,^[144] OFETs^[145] und OPVs.^[146] Acceptor-Donor-Acceptor Oligothiophene wurde bereits für den Einsatz als Donor in organischen Solarzellen von Bäuerle präsentiert. Beispiele hierfür sind dicyanovinylsubstituierte Oligothiophene, wozu unter anderem DCV3T und DCV5T gehören.^[147]

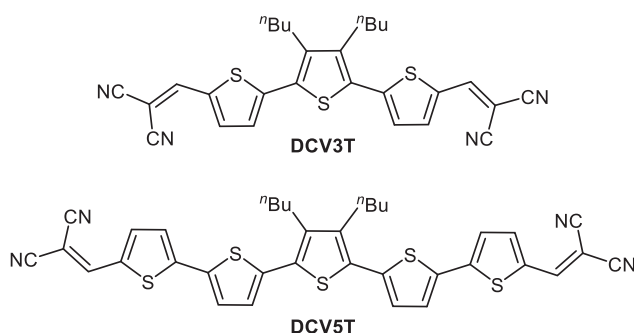
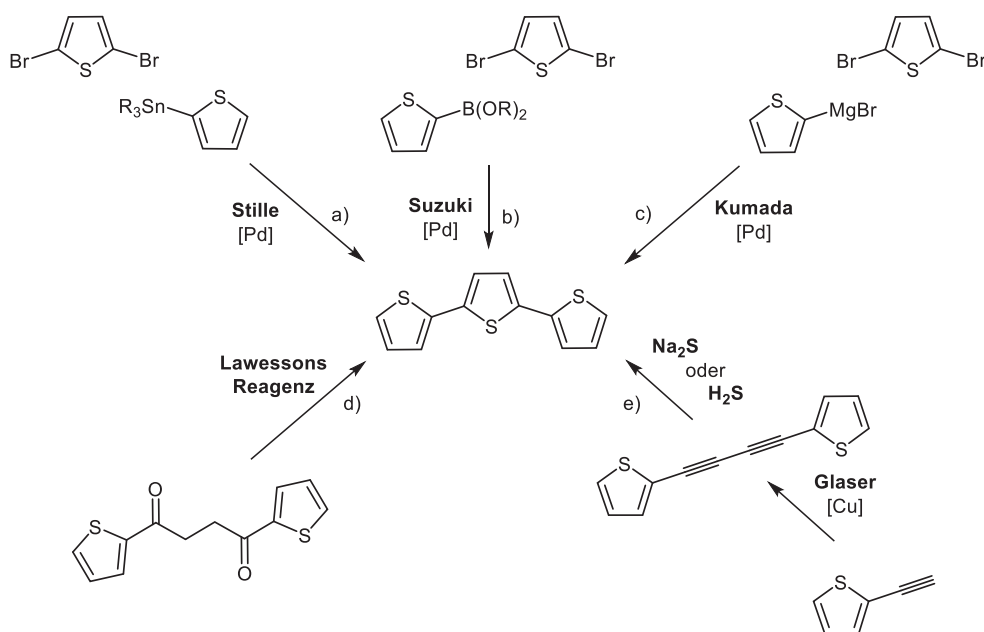


Abbildung 74: Dicyanovinylsubstituierte Oligothiophene DCV3T und DCV5T zum Einsatz in organischen Solarzellen.

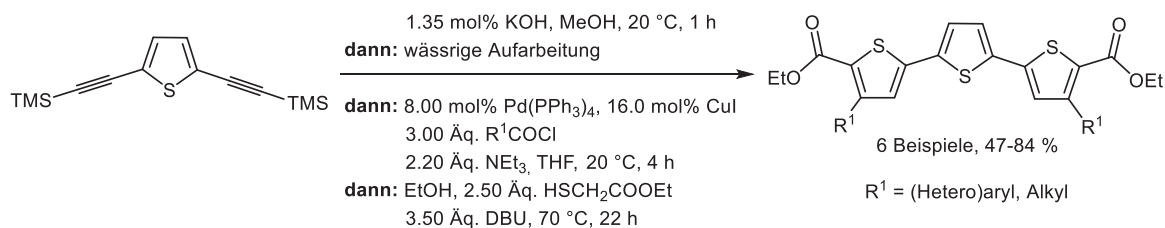
Terthiophene lassen sich auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, entweder durch eine C-C-Verknüpfungsreaktion zwischen den einzelnen Thiopheneinheiten oder durch den Ringschluss von acyclischen Vorstufen.^[148] Für die Knüpfung von C-C-Bindungen eignen sich

vor allem übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen. Als Übergangsmetall lässt sich unter anderem Palladium einsetzen. Halogenierte Thiopheneinheiten lassen sich entweder mit Stannanen in einer palladiumkatalysierten Stille-Kupplung^[149] (Schema 90a) oder mit Boranaten in einer Suzuki-Kupplung^[150] (Schema 90b) zu dem entsprechenden Terthiophen umsetzen. Neben Palladium lässt sich auch Nickel in einer Kumada-Kupplung^[151] (Schema 90c) einsetzen. Hierbei werden halogenierte Thiopheneinheiten mit Grignard-Reagenzien umgesetzt. Für den Ringschluss von acyclischen Verbindungen zum Terthiophen werden vor allem 1,4-Diketone und Diacetylene als Ausgangsverbindungen verwendet. 1,4-Diketone lassen sich mit Lawessons-Reagenz^[152] umsetzen (Schema 90d). Hierbei handelt es sich um ein Reagenz, dass zur Thionierung von Carbonylverbindungen verwendet wird. Diacetylene lassen sich zunächst ausgehend von 2-Ethynylthiophenderivaten in einer kupferkatalysierten Glaser-Kupplung darstellen. Anschließend lassen sich die Diacetylene mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid in einer Cyclisierungsreaktion zu den entsprechenden Terthiophenen umsetzen (Schema 90e).^[153]



Schema 90: Synthesemöglichkeiten von unsubstituierten 2,2'-5',2''-Terthiophenen.

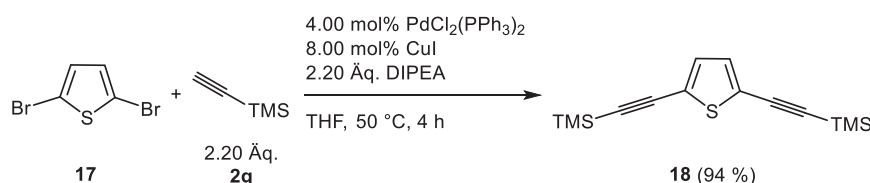
Im Arbeitskreis Müller wurde von Teiber eine neue Synthese für den Aufbau von Terthiophenen in einer Ein-Topf-Reaktion entwickelt (Schema 91).^[21] Ausgehend vom frisch geschütztem 2,5-Diethynylthiophen wird in einer Sonogashira-Reaktion mit einem Säurechlorid zunächst *in situ* ein Alkinon generiert, dass anschließend in einer Fiessemann-Reaktion mit Ethylmercaptoacetat zu dem entsprechenden Terthiophen umgesetzt werden kann. Durch die Wahl des Säurechlorids kann mit dieser *Pseudo*-Fünfkompontensynthese vor allem die 4,4'-Positionen variiert werden.



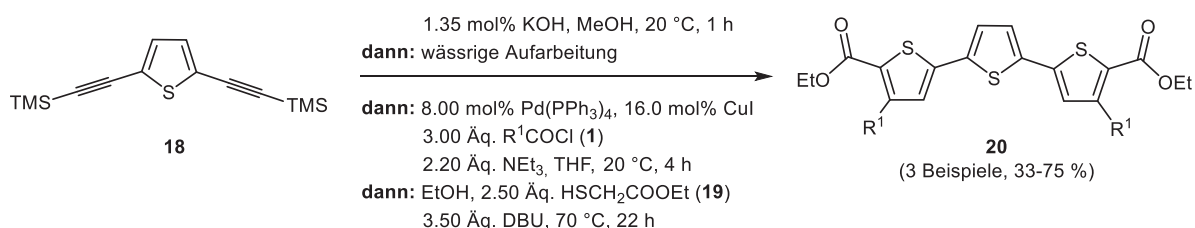
Schema 91: Synthese von Terthiophen-5,5'-diethylestern nach Teiber.

5.11.2. *Pseudo*-FünfkompONENTENSynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5'-diethylester **20** und 5,5'-Dicyanoterthiophen **22**

Die *Pseudo*-FünfkompONENTENSynthese von acceptorsubstituierten Terthiophenen geht von 2,5-Diethynylthiophen aus. Dieses ist jedoch instabil und zersetzt sich selbst unter Licht- und Luftausschluss innerhalb kürzester Zeit, so dass es nicht gelagert werden kann. Aus diesem Grund musste zuvor das TMS-geschützte 2,5-Diethynylthiophen **18** dargestellt werden. Die Synthese erfolgte in einer Sonogashira-Reaktion zwischen 2,5-Dibromthiophen (**17**) und TMSA **2g**. Das TMS-geschützte 2,5-Diethynylthiophen **18** konnte in 94 % Ausbeute isoliert werden (Schema 92).^[154]

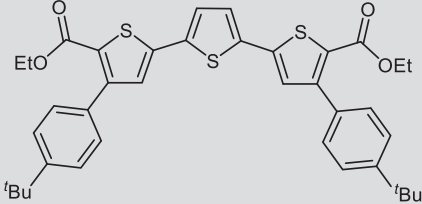
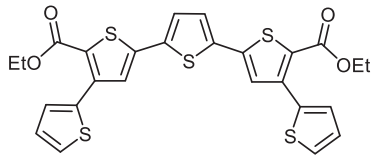
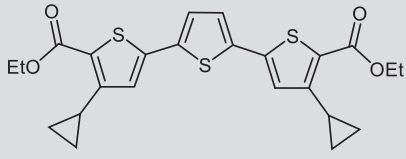
Schema 92: Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von TMS-geschützten 2,5-Diethynylthiophen **18**.

Ausgehend von dem TMS-geschützten 2,5-Diethynylthiophen **18** konnten in einer *Pseudo*-FünfkompONENTENSynthese erfolgreich drei Terthiophen-5,5'-diethylesterderivate **20** dargestellt werden (Schema 93).^[155]

Schema 93: *Pseudo*-FünfkompONENTENSynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5'-diethylester **20**.

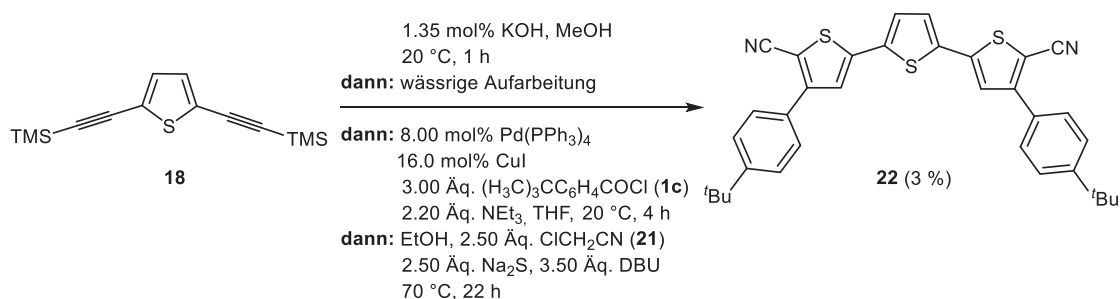
Durch die Variation des Säurechlorids **1** konnten folgende Terthiophen-5,5'-diethylester **20** dargestellt werden:

Tabelle 34: Synthetisierte Derivate der Terthiophen-5,5"-diethylester **20**.

Eintrag	Säurechlorid 1	Terthiophen-5,5"-diethylester 20 (Ausbeute)
1	R ¹ = 4-(<i>tert</i> -Butyl)phenyl 1c	 20a (75 %)
2	R ¹ = 2-Thienyl 1i	 20b (67 %)
3	R ¹ = Cyclopropyl 1j	 20c (33 %)

Neben dem 4-(*tert*-Butyl)benzoylchlorid (**1c**) ließ sich auch ein Säurechlorid mit einem Thiophensubstituenten (**1b**) erfolgreich in der Synthese einsetzen. Mit Cyclopropylcarbonylchlorid (**1j**) konnte der Terthiophen-5,5"-diethylester **20c** in 33 % Ausbeute isoliert werden.

Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde durch Variation des Ethylmercaptoacetats (**19**) zu *in situ* generiertem Mercaptoacetonitril auch das Dicyano-5,5"-terthiophen **22** dargestellt (Schema 94).^[154] Aufgrund von schlechter Löslichkeit und einer schwierigen Trennung bei der Säulenchromatographie konnte das Dicyano-5,5"-terthiophen **22** nur in 3 % Ausbeute isoliert werden.



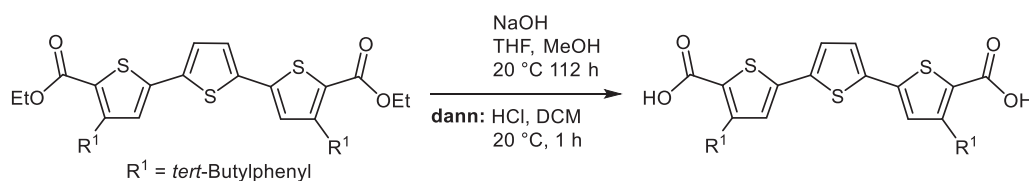
Schema 94: *Pseudo*-FünfkompONENTENSynthese zur Darstellung von Dicyano-5,5"-terthiophen **22** (die Verbindung wurde im Rahmen der Masterarbeit synthetisiert).^[154]

Mercaptoacetonitril wurde aufgrund seiner Instabilität *in situ* hergestellt, da es leicht zerfällt und stark exotherm reagiert.^[156] Zusätzlich kann als unerwünschte Nebenreaktion auch eine

Dimerbildung statt finden. Daher wurden für die Synthese von Dicyano-5,5"-terthiophen **22** Chloracetonitril (**21**) und Natriumsulfid verwendet.

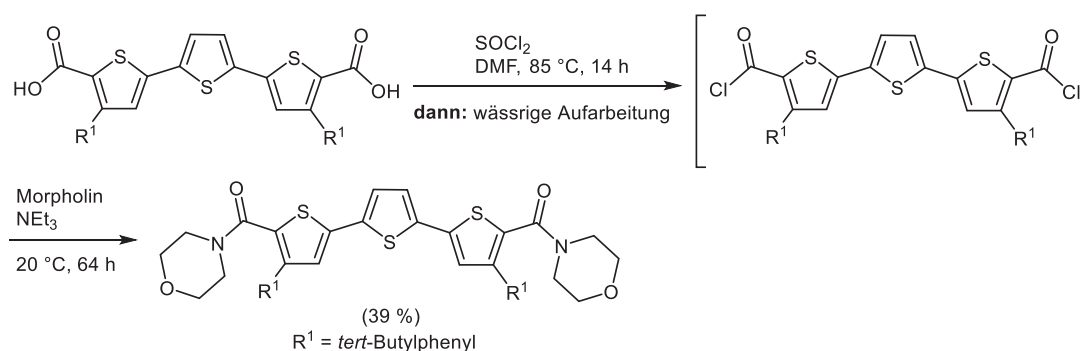
5.11.3. Amidierungsreaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-diamiden **23**

Terthiophen-5,5"-diethylester **20** lassen sich in Terthiophen-5,5"-diamide **23** überführen. Hierzu lässt sich eine dreistufige Syntheseroute über die Carbonsäure und das Säurechlorid durchführen (Schema 95).^[154] Dabei wird zunächst der Ester mithilfe von Hydroxid als Base und anschließender Zugabe einer Säure zur Carbonsäure hydrolysiert.^[53b, 154]



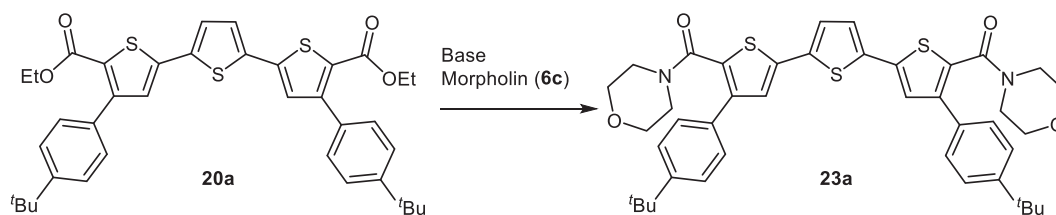
Schema 95: Synthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-dicarbonsäuren.^[154]

Die direkte Umsetzung von der Carbonsäure zum Amid ist im Prinzip möglich, jedoch werden für die Kondensationsreaktion hohe Temperaturen benötigt.^[157] Hierdurch können andere Funktionalitäten beeinträchtigt werden. Daher ist es sinnvoll die Carbonsäure vorher durch Anbringen einer Abgangsgruppe zu aktivieren. Mithilfe von Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid lässt sich die Carbonsäure in das entsprechende Säurechlorid überführen. Das Säurechlorid kann schließlich mit einem Amin und einer Base zum gewünschten Amid umgesetzt werden.^[158] Im Rahmen der Masterarbeit wurde die Terthiophen-5,5"-dicarbonsäure mithilfe von Thionylchlorid in einer Ein-Topf-Reaktion zum Säurechlorid umgesetzt. Ohne weitere Aufarbeitung wurde dieses Produkt mit Morpholin und Triethylamin zu dem entsprechenden Terthiophen-5,5"-dimorpholinamid umgesetzt, welches in 39 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 96).^[154]



Schema 96: Synthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-dimorpholinamid über das Säurechlorid.^[154]

Eine schnellere und effektivere Methode ist jedoch die direkte Transformation vom Ester zum Amid. Hierzu lassen sich unter anderem Basen verwenden. Als Modellsystem wurde hierbei der Terthiophen-5,5"-diethylester **20a** und Morpholin (**6c**) verwendet.

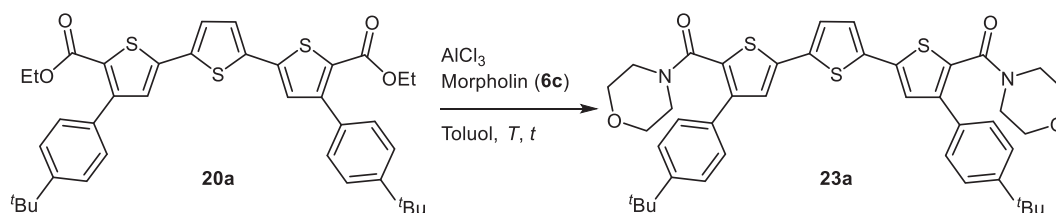


Schema 97: Synthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5'-diamid **23a** mithilfe von Basen.

Jedoch konnte bei dem Einsatz von verschiedenen Basen, wie zum Beispiel Kalium-*tert*-butalolat, Natriummethanolat und Kaliumphosphat, nur Spuren des gewünschten Produktes isoliert werden.

5.11.3.1. Optimierungsstudie der Amidierungsreaktion mit Aluminiumtrichlorid

Neben Basen lassen sich auch Lewis-Säuren zur direkten Transformation von Estern zu Amiden einsetzen. Als aktivierende Lewis-Säure wurde Aluminiumtrichlorid verwendet (Schema 98).



Schema 98: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Amidierungsreaktion ausgehend von Terthiophen-5,5'-diethylester **20a**.

Terthiophen-5,5'-dimorpholinamid **23a** konnte mit Aluminiumtrichlorid erfolgreich dargestellt werden, jedoch sollten aufgrund der langen Reaktionszeit und hohen Menge an Amin und Aluminiumtrichlorid die Reaktionsbedingungen optimiert werden (Tabelle 35).

Tabelle 35: Optimierungsstudie zur Darstellung von Terthiophen-5,5'-diamid **23a**.

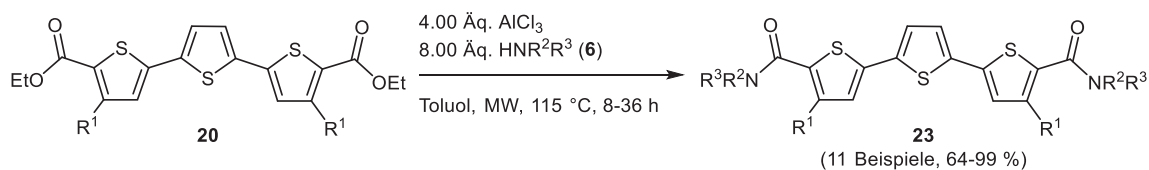
Eintrag	Morpholin (6c)	AlCl ₃	Toluol	T	t	Heizmethode	Ausbeute 23a ^[a]
1	24.0 Äq.	12.0 Äq.	0.0200 M	80 °C	120 h	konventionell	59 %
2	24.0 Äq.	12.0 Äq.	0.0200 M	115 °C	64 h	konventionell	90 %
3	24.0 Äq.	12.0 Äq.	0.0400 M	115 °C	41 h	konventionell	97 %
4	24.0 Äq.	12.0 Äq.	0.0800 M	115 °C	41 h	konventionell	88 %
5	8.00 Äq.	4.00 Äq.	0.0800 M	115 °C	45 h	konventionell	88 %
6	8.00 Äq.	4.00 Äq.	0.130 M	115 °C	45 h	konventionell	90 %
7	8.00 Äq.	4.00 Äq.	0.130 M	115 °C	16 h	Mikrowelle	85 %

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Reaktionszeit halbiert werden und das Terthiophen-5,5"-diamid **23a** in 90 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 35, Eintrag 2). Bei der Verwendung von weniger Lösungsmittel konnte ebenfalls die Reaktionszeit um 23 h reduziert werden (Eintrag 3). Eine weitere Erhöhung der Konzentration führte zu keiner verkürzten Reaktionszeit (Eintrag 4). Durch die Reduzierung der Äquivalenten an Morpholin (**6c**) und Aluminiumtrichlorid konnte das Produkt noch in 88 % Ausbeute isoliert werden (Eintrag 5). Dadurch war eine weitere Verminderung der Lösungsmittelmenge möglich (Eintrag 6). Deutlich verkürzen ließ sich die Reaktionszeit durch dielektrisches Heizen im Mikrowellenreaktor. Die Reaktionszeit wurde von 45 h auf 16 h reduziert und das Produkt konnte in 85 % Ausbeute isoliert (Eintrag 7).

5.11.3.2. Synthese der Terthiophen-5,5"-diamidderivate **23**

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten elf Terthiophen-5,5"-diamide **23** in guten bis exzellenten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 99).^[155] Dabei wurden die Terthiophen-5,5"-diethylester **20a-c** mit verschiedenen primären und sekundären Aminen **6** umgesetzt.



Schema 99: Amidierungsreaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5"-diamid **23**.

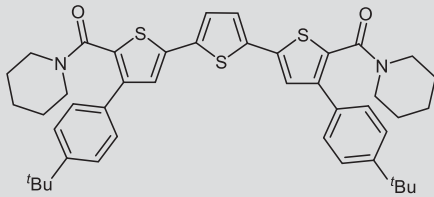
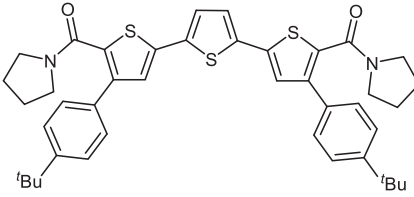
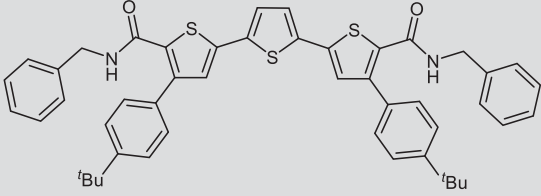
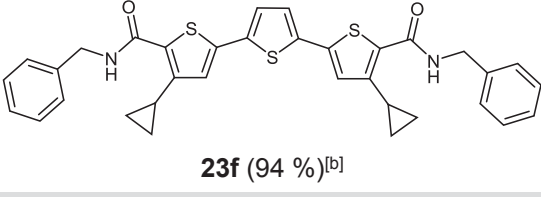
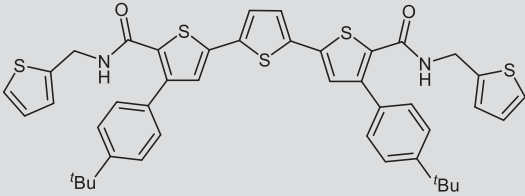
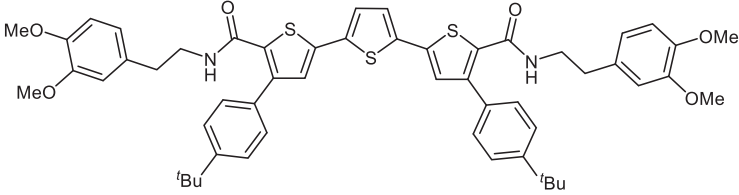
Durch die Kombination der Terthiophen-5,5"-diethylester **20** und der Amine **6** konnten erfolgreich folgende Terthiophen-5,5"-diamide **23** dargestellt werden:

Tabelle 36: Synthetisierte Derivate der Terthiophen-5,5"-diamide **23**.

Eintrag	Diester 20	Amin 6	Terthiophen-5,5"-diamide 23 (Ausbeute)
1	R ¹ = 4-(<i>tert</i> -Butyl)-phenyl 20a	Morpholin 6c	 23a (85 %) ^[a]
2	R ¹ = 2-Thienyl 20b	6c	 23b (88 %) ^[a]

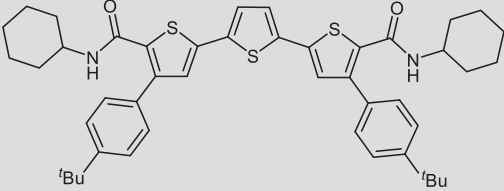
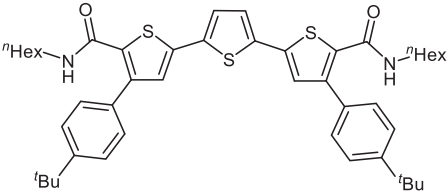
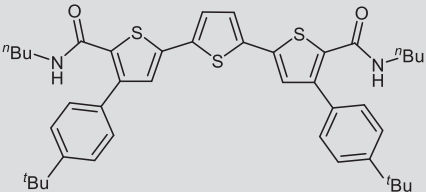
[a] Reaktionszeit: 16 h.

Fortsetzung von Tabelle 36: Synthetisierte Derivate der Terthiophen-5,5"-diamide **23**.

Eintrag	Diester 20	Amin 6	Terthiophen-5,5"-diamide 23 (Ausbeute)
3	20a	Piperidin 6d	 <p>23c (99 %)^[a]</p>
4	20a	Pyrrolidin 6e	 <p>23d (82 %)^[a]</p>
5	20a	Benzylamin 6f	 <p>23e (93 %)^[b]</p>
6	R ¹ = Cyclopropyl 20c	6f	 <p>23f (94 %)^[b]</p>
7	20a	(2-Thiophen)- methylamin 6g	 <p>23g (93 %)^[c]</p>
8	20a	2-(3,4-Di- methoxy- phenyl)- ethanamin 6h	 <p>23h (64 %)^[a]</p>

[a] Reaktionszeit: 16 h; [b] Reaktionszeit 8 h; [c] Reaktionszeit 3 x 12 h.

Fortsetzung von Tabelle 36: Synthetisierte Derivate der Terthiophen-5,5''-diamide **23**.

Eintrag	Diester 20	Amin 6	Terthiophen-5,5''-diamide 23 (Ausbeute)
9	20a	Cyclohexylamin 6i	 23i (74 %) ^[a]
10	20a	<i>n</i> -Hexylamin 6b	 23j (86 %) ^[b]
11	20a	<i>n</i> -Butylamin 6j	 23k (73 %) ^[b]
12	20a	Piperazin 6k	– ^[d]

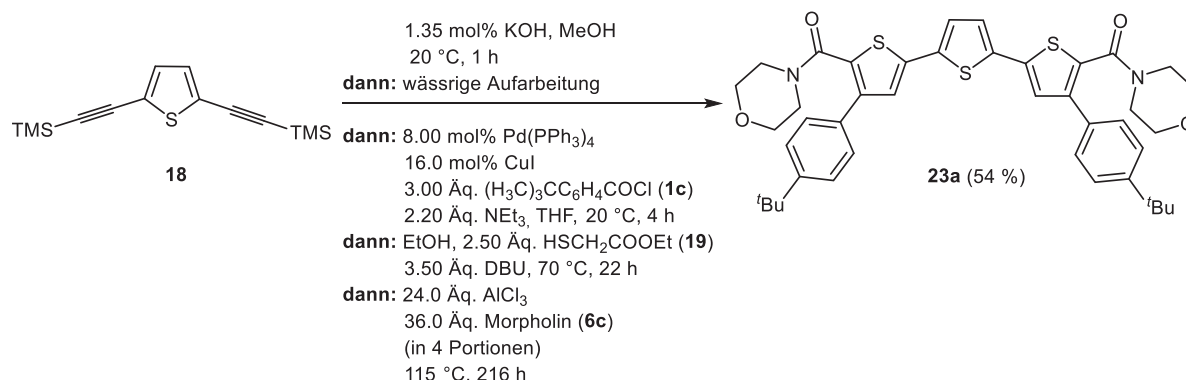
[a] Reaktionszeit: 16 h; [b] Reaktionszeit 8 h; [c] Reaktionszeit 3 x 12 h.

Es konnten erfolgreich verschiedene sekundäre Amine **6c-e** eingesetzt werden. Durch den Einsatz von aliphatischen, primären Aminen **6** konnten bei Benzylamin (**6f**), *n*-Hexylamin (**6b**) und *n*-Butylamin (**6j**) die Reaktionszeit auf 8 h reduziert werden. Bei der Verwendung von (2-Thiophen)methylamin (**6g**) musste die Reaktionszeit jedoch auf dreimal 12 h verlängert werden. Auch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanamin (**6h**) konnten erfolgreich eingesetzt werden. Nur bei dem Einsatz von Piperazin (**6k**) konnte kein Umsatz zum Terthiophen-5,5''-diamid **23** beobachtet werden.

5.11.4. *Pseudo*-Siebenkomponentensynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5''-dimorpholinamid **23a**

Zusätzlich kann die Synthese von Terthiophen-5,5''-dimorpholinamid **23a** auch ausgehend vom TMS-geschützten 2,5-Diethynylthiophen **18** im Rahmen einer Ein-Topf-Synthese durchgeführt werden.^[155] Jedoch musste hierbei aufgrund der Durchmischbarkeit der Reaktionslösung wieder auf konventionelles Heizen zurückgegriffen werden. Zusätzlich

mussten die Mengen an Morpholin (**6c**) und Aluminiumtrichlorid, sowie die Reaktionszeit deutlich erhöht werden.



Schema 100: *Pseudo*-Siebenkomponentensynthese zur Darstellung von Terthiophen-5,5'-dimorpholinamid **23a**.

Das Terthiophen-5,5'-dimorpholinamid **23a** konnte am Ende in 54 % Ausbeute isoliert werden, im Vergleich zu 64 % über die zweistufige Synthese. Hierbei musste jedoch nur einmal aufgearbeitet werden.

5.11.5. Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der Terthiophen-5,5'-diamide **23** erfolgte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Das ¹H-NMR-Spektrum wird beispielhaft anhand von Terthiophen-5,5'-dimorpholinamid **23a** diskutiert (Abbildung 75).

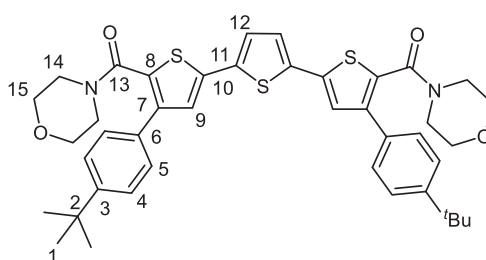


Abbildung 75: ¹H- und ¹³C-NMR-Lokantensatz von Terthiophen-5,5'-dimorpholinamid **23a**.

Im aliphatischen Bereich weist das ¹H-NMR-Spektrum des Terthiophen-5,5'-dimorpholinamids **23a** für die Protonen H^1 der *tert*-Butylsubstituenten ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.35 auf. Die Protonen des Morpholinsubstituenten H^{14} und H^{15} ergeben ein breites Dublett bei δ 3.30. Bei chemischen Verschiebungen von δ 7.16 und 7.18 finden sich zwei Singuletts für die Protonen H^9 und H^{12} der drei Thiophene des Terthiophens. Die Protonen der beiden Phenylsubstituenten H^4 und H^5 zeigen ein Multiplett bei δ 7.35-7.48.

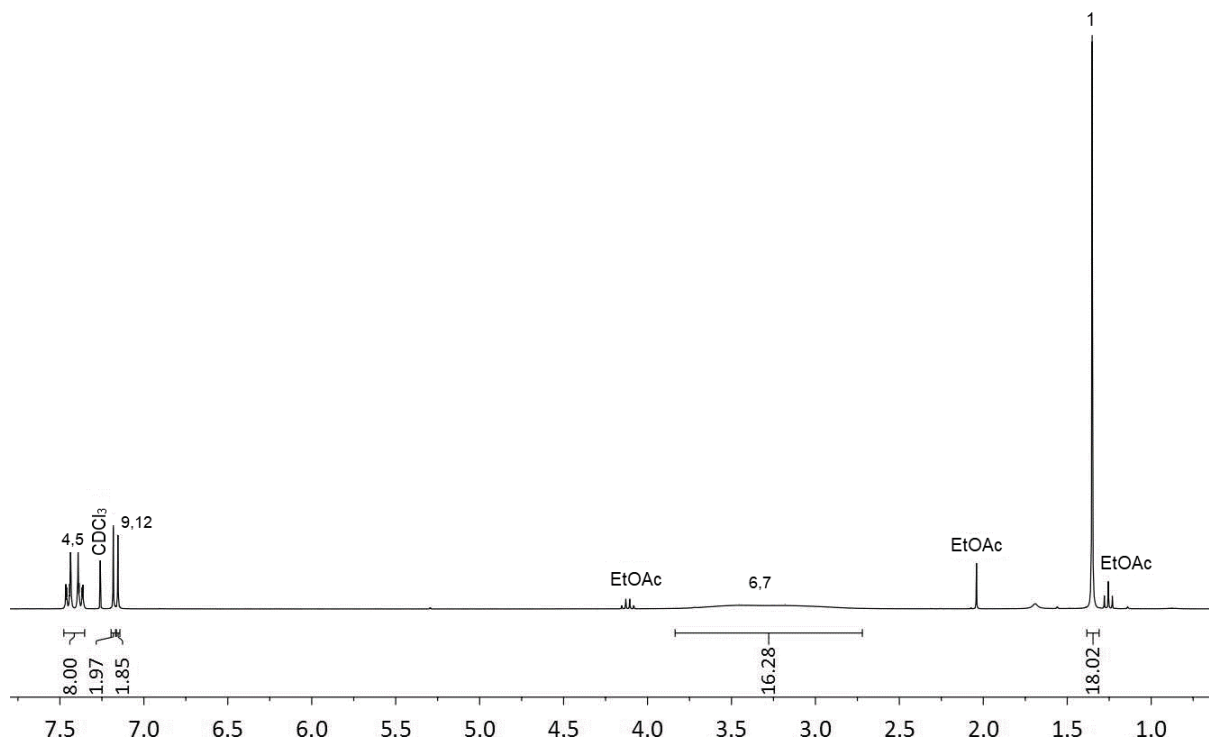


Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektrum von Terthiophen-5,5'-dimorpholinamid **23a** (aufgenommen in CDCl_3 , 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum wird ebenfalls beispielhaft anhand von Terthiophen-5,5'-dimorpholinamid **23a** diskutiert (Abbildung 75). Die charakteristischen Signale der primären Kohlenstoffkerne des *tert*-Butylsubstituenten C^1 finden sich bei einer chemischen Verschiebung von δ 31.5 und die der quartären Kohlenstoffkerne C^2 bei δ 34.9. Die vier sekundären Kohlenstoffkerne des Morpholinsubstituenten zeigen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 66.1. Die tertiären Kohlenstoffkerne der Thiophene und Phenylsubstituenten weisen Signale bei δ 124.6, 125.6, 125.9 und 127.9 auf. Diese Signale, sowie die der restlichen quartären Kohlenstoffkerne lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

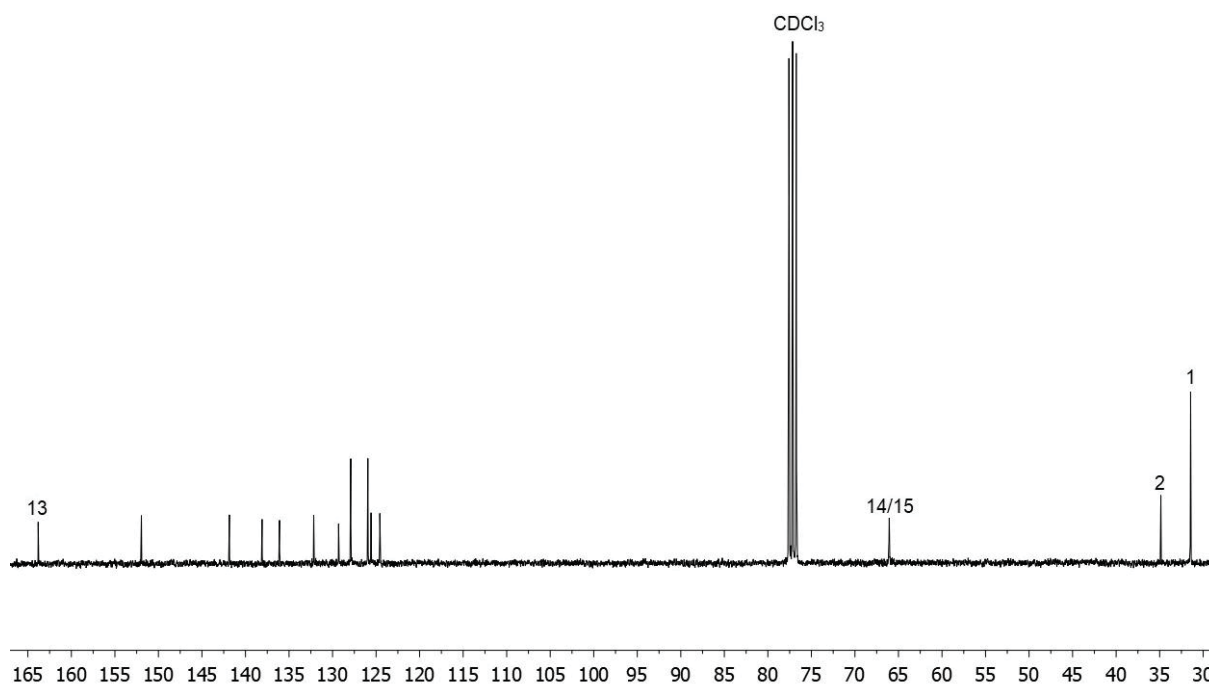


Abbildung 77: ^{13}C -NMR-Spektrum von Terthiophen-5,5''-dimorpholinamid **23a** (aufgenommen in CDCl_3 , 75 MHz, 293 K).

Im folgendem werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von ausgewählten acceptor-substituierten Terthiophenen **20**, **22** und **23** anhand der Signale der Protonen H^4 und H^5 am Terthiophen verglichen (Abbildung 78 und Tabelle 37).

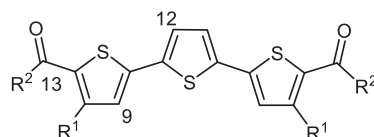


Abbildung 78: Partieller ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz von acceptorsubstituierten Terthiophenen **20**, **22** und **23**.

Die beiden charakteristischen Signale der Protonen H^9 und H^{12} werden von den Substituenten R^1 und R^2 beeinflusst. Durch den Austausch des *tert*-Butylphenylsubstituenten (**20a**) gegen ein Cyclopropylsubstituenten (**20c**) werden die Signale der Protonen H^9 und H^{12} hochfeldverschoben. Durch das Einführen eines stark elektronenziehenden Substituenten (**22**) in 5,5''-Position werden die Signale der Protonen H^9 und H^{12} tieffeldverschoben. Die Amidsubstituenten (**23**) zeigen nur einen geringen Einfluss. Sekundäre Amide (**23i**, **23j**) zeigen eine leichte Verschiebung ins Hochfeld im Vergleich zu dem tertiären Amid (**23a**). Sowohl die Terthiophen-5,5''-diethylester **20**, als auch die Terthiophen-5,5''-diamide **23** besitzen Carbonylgruppen. Das Signal der quartären Kohlenstoffkerne C^{13} ist von den Substituenten R^1 und R^2 beeinflusst. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 161.9 befindet sich das Signal des Terthiophen-5,5''-diethylesters mit einem *tert*-Butylphenylsubstituenten (**20a**). Durch den Austausch gegen einen Cyclopropylsubstituenten (**20c**) wird das Signal tieffeldverschoben.

Das Signal des tertiären Amides (**23a**) ist dagegen hochfeldverschoben. Wird jedoch ein Alkylsubstituent (**23i**, **23j**) am Amid eingeführt, so ist das Signal der Carbonylgruppen hochfeldverschoben.

Tabelle 37: Chemische Verschiebung δ der charakteristischen Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der ausgewählten acceptorsubstituierten Terthiophenen **20**, **22** und **23** (aufgenommen in CDCl_3 bei 300 MHz, 293 K).

Verbindung	R ¹	R ²	H ⁹ (Mult.)	H ¹² (Mult.)	C ¹³
20a	<i>tert</i> -Butylphenyl	Ethylester	7.16 (s)	7.24 (s)	161.9
20c	Cyclopropyl	Ethylester	6.59 (s)	7.13 (s)	162.9
22	<i>tert</i> -Butylphenyl	Cyano ^[a]	7.27 (s)	7.34 (s)	-
23a	<i>tert</i> -Butylphenyl	Morpholinamid	7.16 (s)	7.18 (s)	163.8
23i	<i>tert</i> -Butylphenyl	Cyclohexylamid	7.06 (s)	7.19 (s)	160.9
23j	<i>tert</i> -Butylphenyl	<i>n</i> -Hexylamid	7.05 (s)	7.19 (s)	161.8

[a] Direkt in 5,5“-Position an das Terthiophen gebunden.

5.11.6. Elektrochemische Eigenschaften

Der elektronische Grundzustand wird am besten von dem Redoxpotential des erweiterten π -Elektronensystems widergespiegelt. Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** cyclovoltammetrisch untersucht.

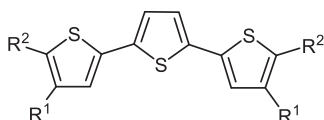


Abbildung 79: Allgemeine Strukturformel der acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23**.

Fast alle Terthiophene zeigen ein reversibles Oxidationspotential. In Abbildung 80 ist das Cyclovoltammogramm des Terthiophen-5,5“-dimorpholinamides **23a** beispielhaft dargestellt.

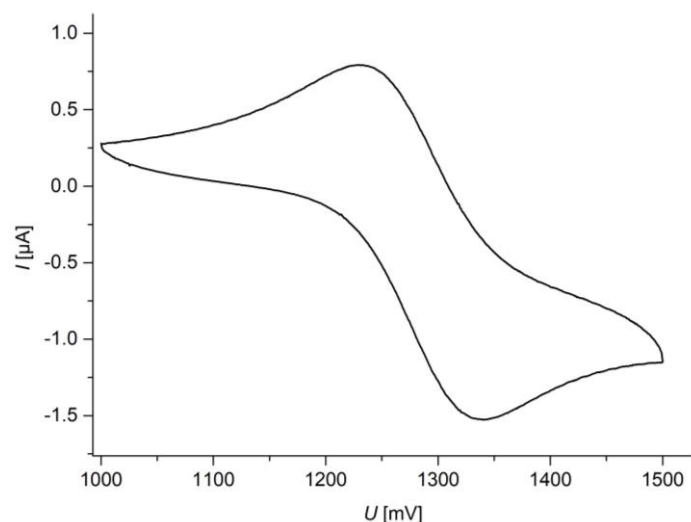


Abbildung 80: Cyclovoltammogramm von **23a** in einer 0.1 M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in CH_2Cl_2 als Elektrolyt, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei 100 mV/s, 293 K.

Die Oxidationspotentiale aller Terthiophene **20**, **22** und **23** sind in Tabelle 38 aufgelistet.

Tabelle 38: Elektrochemische Eigenschaften der acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23**.

Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [mV]	$E_0^{+1/+2}$ [mV]
20a	<i>tert</i> -Butylphenyl	Ethylester	1430	1460 ^[b,c]
20b	Thiophen	Ethylester	300	450 ^[e]
20c	Cyclopropyl	Ethylester	1360	-
22	<i>tert</i> -Butylphenyl	Cyano	1550	-
23a	<i>tert</i> -Butylphenyl	Morpholinamid	1270	1760 ^[b]
23b	Thiophen	Morpholinamid	1330 ^[b,c]	-
23c	<i>tert</i> -Butylphenyl	Piperidinamid	1220	1640 ^[b]
23d	<i>tert</i> -Butylphenyl	Pyrrolidinamid	1310	-
23e	<i>tert</i> -Butylphenyl	Benzylamid	1320	1700 ^[b,c]
23f	Cyclopropyl	Benzylamid	1260	-
23g	<i>tert</i> -Butylphenyl	(2-Thiophen)methylamid	1350	-
23h	<i>tert</i> -Butylphenyl	2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanamid	1440 ^[b]	1560 ^[b]
23i	<i>tert</i> -Butylphenyl	Cyclohexylamid	1320	-
23j	<i>tert</i> -Butylphenyl	<i>n</i> -Hexylamid	1310	-
23k	<i>tert</i> -Butylphenyl	<i>n</i> -Butylamid	1330	-

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293$ K, Elektrolyt: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]/[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ ($E_0^{0/+1} = +450$ mV) als interner Standard; [b] Irreversibles Oxidationpotential; [c] Das irreversible Oxidationspotential verschwindet nach der Zugabe von Ferrocen. [d] $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]/[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+$ ($E_0^{0/+1} = -95$ mV) als interner Standard. [e] Die Verbindung besitzt ein zusätzliches irreversibles Oxidationpotential bei 1520 mV.

Die Oxidationspotentiale der acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** liegen im Bereich von 1220 bis 1550 mV. Der Terthiophen-5,5"-diethylester **20b** und das Terthiophen-5,5"-dimorpholinamid **23b** stellen eigentlich ein Quinquethiophen dar. Aufgrund des elektronenreichen Charakters des Terthiophen-5,5"-diethylesters **20b** kommt es zu einer stufenweisen Oxidation, so dass zwei relativ niedrige reversible Oxidationspotentiale bei 300 mV und 450 mV entstehen. Das Terthiophen-5,5"-dimorpholinamid **23b** zeigt hingegen nur ein irreversibles Oxidationspotential bei 1330 mV, welches in den Bereich der anderen Amidderivate fällt. Wahrscheinlich ist diese Verschiebung auf die 4,4"-Thiophensubstituenten zurückzuführen, die sich aus der Ebene herausdrehen, wodurch nur der Terthiophenteil für das Oxidationspotential verantwortlich ist. Das erste reversible Oxidationspotential ist vor allem von der Substitution in der 5,5"-Position abhängig. Während der Terthiophen-5,5"-diethylester **20a** ein Oxidationspotential bei 1430 mV besitzt, ist das des Terthiophen-5,5"-dimorpholinamides **23a** kathodisch zu 1220 mV verschoben. Das Oxidationspotential des Dicyano-5,5"-terthiophens **22** ist hingegen anodisch zu 1550 mV verschoben und ist damit ähnlich dem unsubstituierten, literaturbekannten Dicyano-5,5"-terthiophenderivat ($E_o^{0/+1} = 1500 \text{ mV}$).^[159] Die Terthiophen-5,5"-diamide untereinander zeigen hingegen relativ ähnliche Oxidationspotentiale zwischen 1220 und 1330 mV. Einige der Ester- (**20a**, **20b**) und Amidderivate (**23a**, **23c**, **23e**, **23h**) besitzen ein zusätzliches zweites irreversibles Oxidationspotential, welches zwischen 1460 und 1760 mV liegt.

5.11.7. Photophysikalische Eigenschaften

Bei den bekannten Terthiophen-5,5"-diethylestern konnte bereits gezeigt werden, dass der Substituent R^1 in der 4,4"-Position keinen signifikanten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Terthiophene besitzt.^[21] Daher wurden hier die Eigenschaften in Bezug auf die Substituenten R^2 in der 5,5"-Position untersucht.

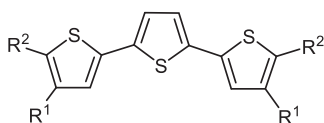


Abbildung 81: Allgemeine Strukturformel der acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23**.

Alle acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** sind augenscheinlich gelb und zeigen Fluoreszenz in Lösung. Die photophysikalischen Eigenschaften aller Terthiophene sind in Tabelle 39 aufgelistet.

Tabelle 39: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23**.

Verbind- ung	R ¹	R ²	Absorption ^[a] $\lambda_{max,abs}$ [nm] (Extinktions- koeffizient ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	Emission ^[b] $\lambda_{max,em}$ [nm] (Quanten- ausbeuten Φ_f) ^[c]	Stokes- Verschieb- ung ^[d] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
20a	<i>tert</i> -Butylphenyl	Ethylester	397 (39200)	453, 476 (0.15)	4200
20b	Thiophen	Ethylester	398 (35000)	455, 477 (0.18)	4200
20c	Cyclopropyl	Ethylester	395 (35400)	448, 472 (0.21)	4200
22	<i>tert</i> -Butylphenyl	Cyano	392 (34800)	443, 469 (0.17)	4200
23a	<i>tert</i> -Butylphenyl	Morpholinamid	377 (32300)	464 (0.26)	5000
23b	Thiophen	Morpholinamid	379 (29600)	465 (0.14)	4900
23c	<i>tert</i> -Butylphenyl	Piperidinamid	378 (32000)	461 (0.25)	4800
23d	<i>tert</i> -Butylphenyl	Pyrrolidinamid	378 (30800)	461 (0.25)	4800
23e	<i>tert</i> -Butylphenyl	Benzylamid	394 (35500)	449, 473 (0.33)	4200
23f	Cyclopropyl	Benzylamid	393 (38000)	448, 473 (0.21)	4300
23g	<i>tert</i> -Butylphenyl	(2-Thiophen)- methylamid	394 (35000)	450, 474 (0.33)	4300
23h	<i>tert</i> -Butylphenyl	2-(3,4-Dimethoxy- phenyl)ethanamid	392 (32400)	449, 473 (0.27)	4400
23i	<i>tert</i> -Butylphenyl	Cyclohexylamid	394 (37900)	448, 473 (0.21)	4200
23j	<i>tert</i> -Butylphenyl	<i>n</i> -Hexylamid	392 (36600)	448, 472 (0.31)	4300
23k	<i>tert</i> -Butylphenyl	<i>n</i> -Butylamid	392 (35000)	448, 472 (0.32)	4300

[a] Absorption gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o = 10^{-4}$ M; [b] Emission ($\lambda_{exc} = 360$ nm) gemessen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c_o = 10^{-6}$ M; [c] Quantenausbeuten gemessen relativ zu Coumarin 1 ($\Phi_f = 0.73$) als Standard in Ethanol;^[160] [d] Stokes-Verschiebung errechnet mit: $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{max,abs} - 1/\lambda_{max,em}$.

Alle acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** besitzen ein Absorptionsmaximum in einem Bereich zwischen 377 und 398 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten zwischen 39200 und 29600 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Die Substitution in der 4,4“-Position hat wie bereits beschrieben nur einen minimalen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften. Während die Ester- **20**, Cyano- **22** und sekundären Amidderivate **23e-k** der Terthiophene ein relativ ähnliches Absorptionmaximum von 392 bis 398 nm besitzen, ist das Absorptionsmaximum der tertiären Amidderivate hypsochrom zu etwa 377 nm verschoben (**23a-d**). Die nur sehr geringe Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums mit Erhöhung der Acceptorstärke von dem Amid- **23** über den Ester- **20** zu dem Cyanosubstituenten **22** zeigt, dass sich die Acceptorsubstituenten vermutlich aufgrund der sterischen Hinderung der benachbarten Substituenten in der 4,4“-Position aus der Ebene herausdrehen. Die elektronischen Effekte

dieser drei Acceptorsubstituenten unterscheiden sich jedoch erheblich. Der sterisch wenig anspruchsvolle Cyanosubstituent besitzt auch bei Anwesenheit von sterisch anspruchsvollen Substituenten einen Resonanzeffekt, wohingegen die Ester und sekundäre Amide mit vergleichbaren sterischen Anspruch aufgrund von Torsionsspannung einen induktiven Effekt ausüben. Die tertiären Amide sind dagegen die schwächsten Acceptoren in dieser Reihe und besitzen sowohl in Hinblick auf den induktiven, als auch auf den resonanten Effekt den geringsten Einfluss. Gründe hierfür sind sowohl die Amidbindung, als auch die heterocyclischen Einheiten, welche den größten sterischen Anspruch besitzen. Insgesamt gesehen hat der sterische beeinflusste Acceptorcharakter der elektronenziehenden Substituenten, aufgrund der schwachen „push-pull“-Polarisierung vom Terthiophendonator zum terminalen Acceptor, im elektronischen Grundzustand nur einen geringfügigen Einfluss auf das Absorptionsspektrum.

Ein ähnlicher Trend kann bei dem angeregten Zustand beobachtet werden, bei dem die Emission nach der Anregung des längstwelligen Absorptionsmaximums erfolgt. Alle acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** zeigen augenscheinlich eine blaue Fluoreszenz in Lösung (Abbildung 82).



Abbildung 82: Augenscheinliche Fluoreszenz der acceptorsubstituierten Terthiophene **20a**, **22** und **23a** (von links nach rechts) in Dichlormethan ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $c(\text{Terthiophen}) = 10^{-6} \text{ M}$).

Die Ähnlichkeit der Substituenten der Terthiophen-5,5“-diamide (**20a-c**), des Dicyano-5,5“-terthiophens **22** und der sekundären Terthiophen-5,5“-diamide (**23e-k**) zeigt sich auch in der Position und Struktur der Emissionbande, mit einer Schulter (bzw. Maximum) bei etwa 450 nm und einem Maximum bei etwa 472 nm. Die tertiären Terthiophen-5,5“-diamide hingegen zeigen nur ein hypsochrom verschobenes Emissionsmaximum bei etwa 465 nm. Alle acceptorsubstituierten Terthiophene besitzen jedoch relativ große Stokes-Verschiebungen zwischen 4000 und 5000 cm^{-1} , beachtliche Quantenausbeuten zwischen 14 und 33 % und einen nur geringfügigen Substituenteneinfluss.

In Abbildung 83 sind die Absorptions- und Emissionsmaxima von ausgewählten acceptorsubstituierten Terthiophenen **20a**, **22** und **23a** dargestellt.

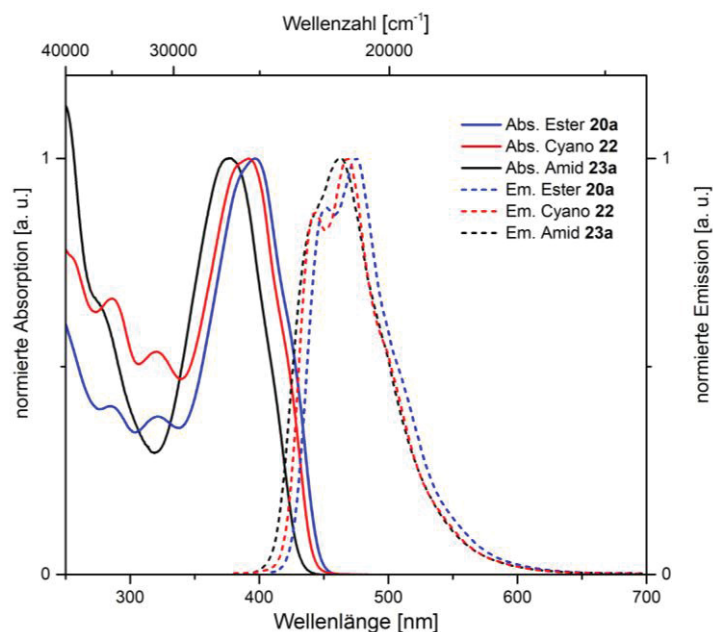


Abbildung 83: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) ausgewählter acceptorsubstituierter Terthiophene **20**, **22** und **23**, angeregt bei $\lambda_{exc} = 360$ nm (gemessen in CH_2Cl_2 , $T = 293$ K).

In Abbildung 84 sind die Absorptions- und Emissionsmaxima von ausgewählten Terthiophen-5,5"-diamiden **23** dargestellt.

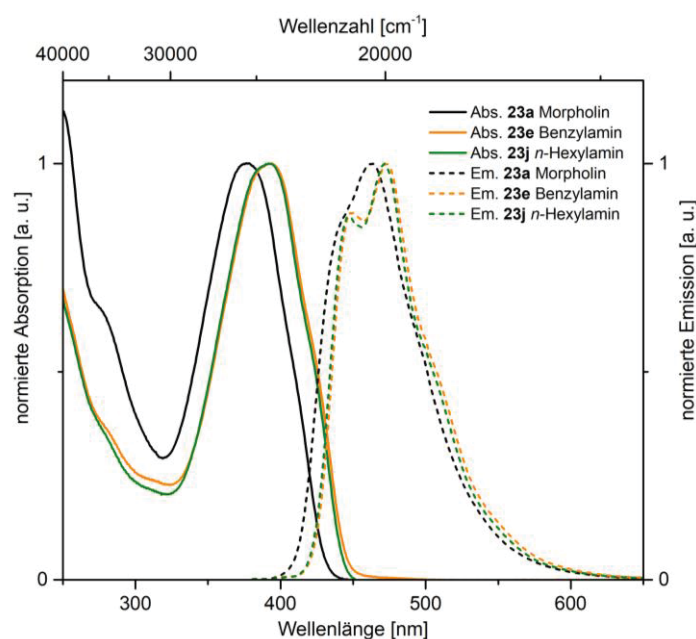


Abbildung 84: Normierte Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), sowie normierte Emissionsspektren (gestrichelte Linien) ausgewählter Terthiophene-5,5"-diamide **23**, angeregt bei $\lambda_{exc} = 360$ nm (gemessen in CH_2Cl_2 , $T = 293$ K).

Das literaturbekannte 5,5"-Dicyanoterthiophen (Abbildung 85) zeigt ähnliche Absorptions- und Emissionsmaxima sowie vergleichbare Quantenausbeuten wie das synthetisierte 5,5"-Dicyanoterthiophen **22**.^[159, 161]

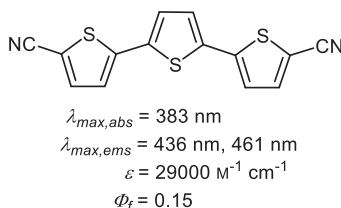


Abbildung 85: Struktur und photophysikalische Eigenschaften des literaturbekannten 5,5'-Dicyano-terthiophens.

5.11.8. Fazit

Die Terthiophen-5,5'-diethylester **20** konnten erfolgreich in einer Amidierungsreaktion mithilfe von Aluminiumtrichlorid und dielektrischem Heizen in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Terthiophen-5,5'-diamiden **23** umgesetzt werden. Die verschiedenen acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** wurden auf ihre elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen. Die elektrochemischen Eigenschaften zeigen, dass die Terthiophene ein reversibles Oxidationspotential zwischen 300 und 1550 mV besitzen und somit als potentielle redoxschaltbare Systeme einsetzbar sind. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften zeigen, dass alle acceptorsubstituierten Terthiophene **20**, **22** und **23** intensiv blau luminiszierende Lösungsemitter darstellen. Sie besitzen ein Absorptionsmaximum bei etwa 385 nm und zwei Emissionsmaxima bei 450 und 470 nm, beziehungsweise im Fall der tertiären Terthiophen-5,5'-diamide bei 460 nm. Der Einfluss der Substituenten auf die Intensität und die Position des Absorptions- und Emissionsbanden ist nur sehr gering. Die Quantenausbeuten hingegen liegen zwischen 14 und 33 % und sind vor allem von der Art des Amids abhängig. Alles in allem sind die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften unabhängig von der Länge der Alkylsubstituenten am Amid und deren elektronischen Eigenschaften. Somit lassen sich die Terthiophen-5,5'-diamide potentiell anwendungsorientiert substituieren und auf Oberflächen anbringen.

6. Experimenteller Teil

6.1. Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und analytischen Methoden

Alle durchgeführten Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenkrohren oder -kolben mittels Septum- und Sprizentechnik unter Stickstoffatmosphäre. Alle mikrowellengestützten Reaktionen wurden in einem single-mode Mikrowellenreaktor der Firma *CEM GmbH* (Discovery-Serie) (Kamp-Lintfort, Deutschland) mit einer kontinuierlichen Mikrowellenbestrahlung von 2.45 GHz durchgeführt. Die trockenen Lösungsmittel (1,4-Dioxan und THF) wurden einer Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma *MBraun* (Garching, Deutschland) entnommen. THF und Toluol wurde nach Standardvorschrift unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium und Benzophenon getrocknet und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.^[162] Alle anderen Lösungsmittel wurden in analytischer Qualität verwendet. Kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien wurden von den Firmen *ABCR GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland), *Acros Organics* (Geel, Belgien), *Alfa-Aesar GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland), *Carl Roth GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland), *J&K Scientific GmbH* (Beijing, China), *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland), *Riedel-de Haën* (Seelze, Deutschland), *Sigma-Aldrich Co. LLC.* (St. Louis, USA) und *Tokyo Chemical Industry Co., LTD.* (Tokio, Japan) bezogen. Alle Ausgangsmaterialien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, dabei wurde die vom Hersteller angegebene Reinheit bei der Berechnung der Ansatzgröße mit einbezogen. Die Reaktionskontrolle wurde mittels Dünnschichtchromatographie durchgeführt, hierbei wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfertigfolien (Kieselgel 60, F₂₅₄) der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland), versetzt mit einem UV-Indikator, verwendet. Zur Auswertung wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 und 365 nm bestrahlt. Die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte entweder mittels Flash-Technik bei einem Überdruck von 2 bar oder mithilfe einer Flash-Chromatographieanlage *SP4* der Firma *Biotage* (Uppsala, Schweden). Es wurde Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.0400-0.0630 mm der Firma *Macherey Nagel* (Düren, Deutschland) oder vorgepackte Säulen (54.0 µm, sphärisches Kieselgel) der Firma *Interchim* (Montluçon, Frankreich) verwendet. Die Reaktionsprodukte wurden vorher an Celite® 545 der Firma *Carl-Roth* (Karlsruhe, Deutschland) adsorbiert. Als Elutionsmittel wurden destillierte Lösungsmittel, wie *n*-Hexan, Ethylacetat, THF, Aceton und Dichlormethan verwendet.

¹H-, ¹³C-, 135-DEPT- und 2D-NMR-Spektren wurden auf den Geräten *Bruker Avance III - 300* und *Avance III - 600* der Firma Bruker (Karlsruhe, Deutschland) gemessen. Als deuterierte Lösungsmittel wurden CDCl₃, CD₂Cl₂ und DMSO-d₆ verwendet. Die Resonanz der

Lösungsmittel wurde als interner Standard verwendet (CDCl_3 : $^1\text{H-NMR}$ δ 7.26, $^{13}\text{C-NMR}$ δ 77.2; CD_2Cl_2 : $^1\text{H-NMR}$ δ 5.32, $^{13}\text{C-NMR}$ δ 54.0, DMSO-d_6 : $^1\text{H-NMR}$ δ 2.50, $^{13}\text{C-NMR}$ δ 39.5). Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; dd: Dublett eines Dubletts; ddd: Dublett eines Dubletts eines Dubletts; dt: Dublett eines Triplets; dq: Dublett eines Quartetts; tt: Triplett eines Triplets; bs: breites Singulett und m: Multipllett. Zur Beschreibung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren werden primäre Kohlenstoffkerne mit CH_3 , sekundäre Kohlenstoffkerne mit CH_2 , tertiäre Kohlenstoffkerne mit CH und quartäre Kohlenstoffkerne mit C_{quart} bezeichnet. Die Zuordnung erfolgte mithilfe von DEPT-13-NMR-Spektren.

Massenspektrometrische Messungen wurden am Analytik-Zentrum der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* (HHUCeMSA) aufgenommen. EI-Massenspektren wurden auf einem *Triple-Quadrupol Massenspektrometer TSQ 7000 (Finnigan MAT)*, MALDI-TOF-Massenspektren auf einem *MALDI-TOF/TOF UltrafleXtreme (Bruker Daltonik)* und ESI-HRMS-Massenspektren auf einem *UHR-QTOF maXis 4G (Bruker Daltonics)* gemessen.

IR-Spektren wurden unter Anwendung der abgeschwächten Totalreflektion (ATR) auf einem *IR-Affinity-1* der Firma *Shimadzu* (Kyoto, Japan) aufgenommen. Die Intensitäten der Banden sind mit vs (very strong; sehr stark), s (strong, stark), m (medium; mittel) und w (weak; schwach) abgekürzt.

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor mit einem Gerät *Series II Analyser 2400* der Firma *Perkin Elmer* (Waltham, USA) am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* durchgeführt.

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem *Reichert Thermovar* Schmelzpunktbestimmungsmikroskop bestimmt.

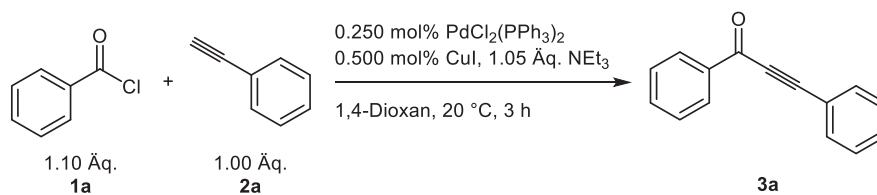
Absorptionsspektren wurden auf einem *UV/Vis/NIR Lambda 19 Spektrometer* der Firma *Perkin Elmer* (Waltham, USA) aufgenommen. Emissionsspektren wurden mit einem *F-7000 Fluoreszenzspektrometer* der Firma *Hitachi* (Tokio, Japan) aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mithilfe der Software *FL WinLab* der Firma *Perkin Elmer*. Die Quantenausbeuten in Lösung wurden nach der Relativmethode mit den jeweils angegebenen Standards bestimmt. Die verwendeten Lösungsmittel entsprachen den Reinheitsgraden UVASOL[®], CHROMASOLV[®] oder p. a.. Die Festkörperfluoreszenz und absolute Quantenausbeute von Verbindung **10c** wurde von *Arno Schneeweis* in Kooperation mit der Firma *Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH* (Herrsching am Ammersee, Deutschland) auf einem *Quantaaurus-QY Plus UV-NIR absolute PL quantum yield spectrometer* aufgenommen.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme wurde in einer Zelle mit einem Volumen von 4.00 mL mit einer Dreielektrodenanordnung unter Argonatmosphäre in trockenem und

entgastem Dichlormethan durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine mit Glas ummantelter Platindraht ($A = 0.0314159 \text{ cm}^2$ oder $A = 0.00785398 \text{ cm}^2$), als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Als Leitsalz wurde eine Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung in Dichlormethan (0.100 M) verwendet. Als interner Standard diente Ferrocen ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV}$)^[163] oder Decamethylferrocen ($E_0^{0/+1} = -95.0 \text{ mV}$). Das absolute Potential von Decamethylferrocen wurde gegen Ferrocen bestimmt. Es wurde mit einem *Potentiostat/Galvanostat 263A E&G Princeton Applied Research* gemessen und mit der Software *Power Suite Revision 2.12.1* ausgewertet.

Die Kristallstrukturanalysen wurden von *Dipl.-Wirtchem. Irina Gruber* im Arbeitskreis von *Prof. Dr. C. Janiak* am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität durchgeführt.

6.2. Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von 1,3-Diphenylprop-2-in-1-on (**3a**)^[19-20]



In einem Schlenkrohr wurden PdCl₂(PPh₃)₂ (17.5 mg, 25.0 µmol, 0.250 mol%) und CuI (9.50 mg, 50.0 µmol, 0.500 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in 1,4-Dioxan (10.0 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Benzoylchlorid **1a** (1.56 g, 11.0 mmol, 1.10 Äq.), Phenylacetylen **2a** (1.03 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (1.03 g, 10.5 mmol, 1.05 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 3 h lang gerührt (DC Kontrolle). Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan) und 1.84 g (8.93 mmol, 89 %) des gewünschten Produktes wurden in Form eines orangen Öls gewonnen.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.47.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.35-7.56 (m, 5 H), 7.58-7.75 (m, 3 H), 8.18-8.27 (m, 2 H).

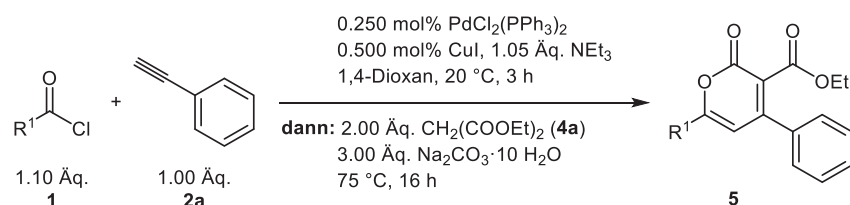
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 87.0 (C_{quart}), 93.2 (C_{quart}), 120.3 (C_{quart}), 128.75 (CH), 128.81 (CH), 129.7 (CH), 130.9 (CH), 133.2 (CH), 134.2 (CH), 137.0 (C_{quart}), 178.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 206 ([M]⁺, 48), 178 ([M-CO]⁺, 100), 129 ([M-C₆H₅]⁺, 73), 105 ([M-C₈H₅]⁺, 4), 101 ([M-C₇H₅O]⁺, 9), 89 ([M-C₈H₆O]⁺, 6), 77 ([M-C₉H₅O]⁺, 10).

6.3. Dreikomponentenreaktion zur Darstellung von α -Pyronen **5**

6.3.1. Variation des Säurechlorids **1**

6.3.1.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift I und experimentelle Details



In einem Schlenkrohr wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.50 mg, 5.00 μmol , 0.250 mol%) und CuI (1.90 mg, 10.0 μmol , 0.500 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in 1,4-Dioxan (2.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Säurechlorid **1** (2.20 mmol, 1.10 Äq.), Phenylacetylen (**2a**) (206 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (212 mg, 2.10 mmol, 1.05 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 3 h lang gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat Decahydrat (1.72 g, 6.00 mmol, 3.00 Äq.) und Malonsäurediethylester (**4a**) (640 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch bei 75 °C weitere 16 h lang gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Die Reaktion wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2.00 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel ein Gemisch aus *n*-Hexan und EtOAc verwendet. Die experimentellen Details sind Tabelle 40 zu entnehmen.

Tabelle 40: Experimentelle Details der α -Pyrone **5**.

Eintrag	Säurechlorid 1 Einwaage	Phenylacetylen (2a) Einwaage	Malonsäurediethylester (4a) Einwaage	α -Pyrone 5 (Ausbeute)
1	Benzoylchlorid (1a)			5a
	313 mg (2.20 mmol)	209 mg (2.03 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	519 mg (1.62 mmol, 78 %)
2	4-Methoxybenzoylchlorid (1b)			5b
	344 mg (2.00 mmol)	209 mg (2.03 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	199 mg (570 μmol , 2 %)

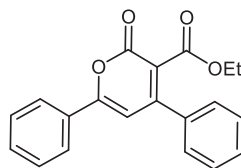
Fortsetzung von Tabelle 40: Experimentelle Details der α -Pyron 5.

Eintrag	Säurechlorid 1 Einwaage	Phenylacetylen (2a) Einwaage	Malonsäuredi- ethylester (4a) Einwaage	α -Pyron 5 Ausbeute
3	4-(<i>tert</i> -Butyl)benzoylchlorid (1c) 439 mg (2.19 mmol)	210 mg (2.03 mmol)	642 mg (4.01 mmol)	5c 437 mg (1.16 mmol, 58 %)
4	4-Methylbenzoylchlorid (1d) 347 mg (2.20 mmol)	208 mg (2.02 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	5d 435 mg (1.30 mmol, 65 %)
5	4-Fluorbenzoylchlorid (1e) 355 mg (2.19 mmol)	206 mg (2.00 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	5e 509 mg (1.50 mmol, 75 %)
6	2-Chlorbenzoylchlorid (1f) 400 mg (2.22 mmol)	206 mg (2.00 mmol)	645 mg (4.03 mmol)	5f 568 mg (1.60 mmol, 80 %)
7	4-Cyanobenzoylchlorid (1g) 374 mg (2.21 mmol)	208 mg (2.02 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	5g 344 mg (1.00 mmol, 50 %)
8	2-Furancarboxylchlorid (1h) 295 mg (2.21 mmol)	206 mg (2.00 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	5h 392 mg (1.26 mmol, 63 %)
9	2-Thiophencarboxylchlorid (1i) 329 mg (2.20 mmol)	208 mg (2.02 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	5i 416 mg (1.27 mmol, 64 %)

[a] Die analytischen Daten wurde teilweise in Zusammenarbeit mit Alexander Orlow im Rahmen seiner Bachelorarbeit generiert.

Ethyl-2-oxo-4,6-diphenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5a)

Laborjournal: NB430/NB294/NB232



$C_{20}H_{16}O_4$
320.34 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 519 mg (1.62 mmol, 78 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 112 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.28.

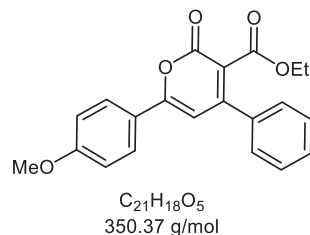
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.05 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.78 (s, 1 H), 7.40-7.56 (m, 8 H), 7.82-7.94 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 61.9 (CH₂), 103.6 (CH), 116.8 (C_{quart}), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 130.3 (CH), 130.9 (C_{quart}), 131.7 (CH), 136.5 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 164.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 320 ([M]⁺, 43), 292 ([M-C₂H₅]⁺, 63), 276 ([M-CO₂]⁺, 5), 275 ([M-C₂H₅O]⁺, 23), 247 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 11), 220 (100), 191 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 34), 165 ([M-C₁₂H₉]⁺, 7), 129 ([M-C₁₅H₁₁]⁺, 3), 77 ([M-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 24).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3061 (w), 3005 (w), 2984 (w), 2938 (w), 1728 (m), 1715 (w), 1674 (m), 1622 (m), 1578 (w), 1530 (s), 1495 (m), 1466 (w), 1451 (m), 1439 (w), 1379 (m), 1258 (m), 1188 (w), 1121 (s), 1092 (m), 1080 (m), 1053 (w), 1024 (s), 995 (w), 949 (w), 939 (w), 845 (w), 835 (w), 762 (s), 750 (m), 710 (s), 689 (s), 667 (w), 637 (m).

EA für C₂₀H₁₆O₄ [320.1]: ber.: C: 74.99, H: 5.03; gef.: C: 75.14, H: 5.23.

Ethyl-6-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5b)**Laborjournal: NB356/AO41**

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 12:1 *n*-Hexan/EtOAc) 199 mg (570 μmol, 29 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 99-100 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.12.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.03 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 4.14 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.66 (s, 1 H), 6.92-7.01 (m, 2 H), 7.41-7.50 (m, 5 H), 7.79-7.87 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 55.7 (CH₃), 61.8 (CH₂), 102.2 (CH), 114.6 (CH), 115.4 (C_{quart}), 123.4 (C_{quart}), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 130.1 (CH), 136.9 (C_{quart}), 156.1 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 165.1 (C_{quart}).

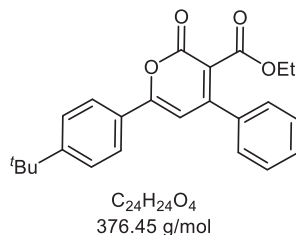
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 351 ([M+H]⁺, 23), 350 ([M]⁺, 99), 323 (21), 322 ([M-CO]⁺, 100), 305 ([M-C₂H₅O]⁺, 26), 294 ([M-C₃H₄O]⁺, 18), 277 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 11), 251 (20), 250 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 96), 221 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 30), 178 (15), 152 (15), 135 ([M-C₁₃H₁₁O₃]⁺, 81), 77 ([M-C₁₅H₁₃O₅]⁺, 16).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3011 (w), 2980 (w), 2940 (w), 2901 (w), 2845 (w), 1728 (s), 1688 (s), 1618 (m), 1605 (m), 1576 (w), 1530 (m), 1504 (vs), 1445 (m), 1425 (m), 1381 (w), 1369 (w), 1300 (m), 1260 (s), 1240 (m), 1182 (s), 1119 (m), 1090 (m), 1078 (m), 1057 (m), 1026 (s), 1001 (m), 949 (w), 928 (w), 856 (m), 827 (s), 814 (m), 768 (s), 748 (m), 700 (m), 652 (m).

EA für C₂₁H₁₈O₅ [350.1]: ber.: C: 71.99, H: 5.18; gef.: C: 72.07, H: 5.27.

Ethyl-6-[4-(*tert*-butyl)phenyl]-2-oxo-4-phenyl-2*H*-pyran-3-carboxylat (5c)

Laborjournal: NB439/AO22



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 437 mg (1.16 mmol, 58 %) des gewünschten Produktes in Form eines braunen Harzes gewonnen.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.25.

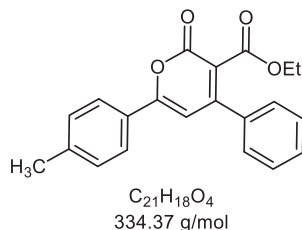
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.05 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.35 (s, 9 H), 4.15 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.74 (s, 1 H), 7.43-7.52 (m, 7 H), 7.78-7.84 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 13.8 (CH_3), 31.2 (CH_3), 35.2 (C_{quart}), 61.9 (CH_2), 103.1 (CH), 116.3 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.2 (CH), 136.7 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 161.1 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 377 ($[M+H]^+$, 11), 376 ($[M]^+$, 43), 349 (15), 348 ($[M-CO]^+$, 57), 334 (25), 333 ($[M-C_2H_3O]^+$, 100), 331 ($[M-C_2H_5O]^+$, 14), 291 (16), 276 ($[M-C_4H_6O_3]^+$, 10), 161 ($[M-C_{13}H_{11}O_3]^+$, 28), 144 (10), 77 ($[M-C_{18}H_{19}O_4]^+$, 3), 57 ($[M-C_{20}H_{15}O_4]^+$, 7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3088 (w), 3061 (w), 3030 (w), 2963 (w), 2905 (w), 2870 (w), 1709 (vs), 1622 (m), 1578 (w), 1530 (s), 1512 (s), 1464 (w), 1445 (w), 1414 (w), 1377 (m), 1346 (w), 1260 (s), 1200 (w), 1186 (m), 1117 (s), 1078 (w), 1047 (m), 1022 (m), 1015 (m), 945 (w), 827 (m), 787 (w), 768 (s), 743 (m), 698 (s), 640 (m), 613 (w).

EA für $C_{24}H_{24}O_4$ [376.2]: ber.: C: 76.51, H: 6.93; gef.: C: 76.32, H: 6.64.

Ethyl-2-oxo-4-phenyl-6-(4-tolyl)-2H-pyran-3-carboxylat (5d)**Laborjournal: NB332/AO30**

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 435 mg (1.30 mmol, 65 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.27.

Smb.: 80-89 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.04 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.73 (s, 1 H), 7.23-7.32 (m, 2 H), 7.42-7.50 (m, 5 H), 7.74-7.81 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 61.8 (CH₂), 103.0 (CH), 116.2 (C_{quart}), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 136.7 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}).

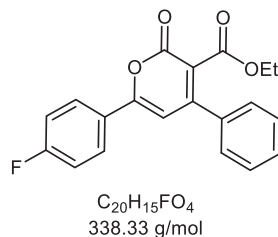
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 335 ([M+H]⁺, 12), 334 ([M]⁺, 51), 307 (16), 306 ([M-CO]⁺, 71), 289 ([M-C₂H₅O]⁺, 23), 278 ([M-C₃H₄O]⁺, 13), 261 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 10), 235 (19), 234 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 100), 205 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 26), 119 ([M-C₁₃H₁₁O₃]⁺, 44), 91 ([M-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 24), 77 ([M-C₁₅H₁₃O₄]⁺, 4).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3055 (w), 2980 (w), 2864 (w), 2729 (w), 1730 (m), 1691 (m), 1622 (m), 1580 (w), 1530 (s), 1510 (m), 1462 (w), 1443 (w), 1414 (w), 1375 (m), 1260 (m), 1244 (m), 1190 (m), 1115 (m), 1107 (m), 1018 (m), 1001 (w), 949 (w), 928 (w), 851 (w), 820 (s), 766 (s), 746 (m), 700 (s), 650 (w), 637 (m), 617 (m).

EA für C₂₁H₁₈O₄ [334.1]: ber.: C: 75.43, H: 5.43; gef.: C: 75.17, H: 5.72.

Ethyl-6-(4-fluorphenyl)-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5e)

Laborjournal: NB345/AO24



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 509 mg (1.50 mmol, 75 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 143 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.19.

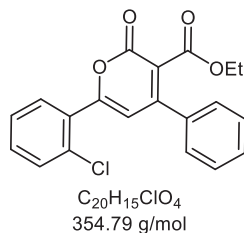
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.05 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.71 (s, 1 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.43-7.49 (m, 5 H), 7.84-7.90 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 61.9 (CH₂), 103.4 (CH), 116.5 (d, *J*_{C-F} = 22.2 Hz, CH), 127.2 (d, *J*_{C-F} = 3.3 Hz, C_{quart}), 127.3 (CH), 128.4 (d, *J*_{C-F} = 8.8 Hz, CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 136.4 (C_{quart}), 155.6 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}), 164.76 (d, *J*_{C-F} = 254 Hz, C_{quart}), 164.82 (C_{quart}), 166.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 339 ([M+H]⁺, 12), 338 ([M]⁺, 49), 311 (15), 310 ([M-C₂H₄]⁺, 72), 293 ([M-C₂H₅O]⁺, 29), 282 ([M-C₃H₄O]⁺, 15), 265 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 15), 239 (19), 238 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 100), 210 (11), 209 (15), 207 ([M-C₅H₇O₄]⁺, 33), 123 ([M-C₁₃H₁₁O₃]⁺, 59), 95 ([M-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 25), 77 ([M-C₁₄H₁₀FO₄]⁺, 3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3152 (w), 3094 (w), 3057 (w), 2988 (w), 2967 (w), 2899 (w), 1730 (m), 1688 (s), 1624 (m), 1599 (w), 1578 (w), 1533 (m), 1506 (s), 1464 (w), 1443 (w), 1418 (m), 1379 (m), 1301 (w), 1260 (m), 1233 (m), 1163 (m), 1121 (m), 1092 (m), 1078 (m), 1053 (w), 1024 (m), 1011 (m), 999 (m), 949 (m), 930 (m), 835 (s), 814 (w), 797 (w), 785 (w), 768 (vs), 748 (m), 702 (s), 631 (w).

EA für C₂₀H₁₅FO₄ [338.1]: ber.: C: 71.00, H: 4.47; gef.: C: 70.94, H: 4.56.

Ethyl-6-(2-chlorphenyl)-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5f)**Laborjournal: NB440/AO28**

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 568 mg (1.60 mmol, 80 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 94-98 °C.**R_f** (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.23.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.09 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.19 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 7.34-7.53 (m, 8 H), 7.65-7.80 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.9 (CH₃), 62.1 (CH₂), 109.4 (CH), 117.7 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 129.1 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (C_{quart}), 130.9 (CH), 131.1 (CH), 131.9 (CH), 132.5 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 154.6 (C_{quart}), 158.3 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}), 164.8 (C_{quart}).

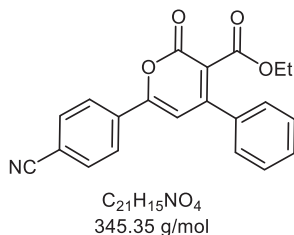
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 356 ([M(³⁷Cl)]⁺, 14), 354 ([M(³⁵Cl)]⁺, 38), 328 ([M(³⁷Cl)-C₂H₄]⁺, 28), 326 ([M(³⁵Cl)-C₂H₄]⁺, 77), 311 ([M(³⁷Cl)-C₂H₅O]⁺, 11), 309 ([M(³⁵Cl)-C₂H₅O]⁺, 30), 300 ([M(³⁷Cl)-C₃H₄O]⁺, 4), 298 ([M(³⁵Cl)-C₃H₄O]⁺, 13), 283 ([M(³⁷Cl)-C₃H₅O₂]⁺, 6), 281 ([M(³⁵Cl)-C₃H₅O₂]⁺, 18), 256 ([M(³⁷Cl)-C₄H₄O₃]⁺, 34), 254 ([M(³⁵Cl)-C₄H₄O₃]⁺, 100), 227 ([M(³⁷Cl)-C₅H₅O₄]⁺, 8), 225 ([M(³⁵Cl)-C₅H₅O₄]⁺, 24), 191 (16), 189 (29), 141 ([M(³⁷Cl)-C₇H₄ClO₄]⁺, 16), 139 ([M(³⁵Cl)-C₇H₄ClO₄]⁺, 47), 111 ([M(³⁵Cl)-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 19), 77 ([M-C₁₄H₁₀ClO₄]⁺, 3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3073 (w), 2984 (w), 2936 (w), 2868 (w), 2849 (w), 1738 (s), 1699 (s), 1674 (w), 1632 (m), 1616 (w), 1589 (w), 1545 (m), 1493 (w), 1470 (w), 1441 (w), 1377 (m), 1348 (w), 1271 (m), 1250 (m), 1192 (m), 1180 (w), 1121 (m), 1111 (m), 1099 (w), 1072 (w), 1020 (m), 999 (w), 980 (w), 949 (w), 922 (w), 849 (w), 841 (m), 827 (w), 766 (vs), 748 (m), 700 (vs), 685 (w), 654 (w), 638 (w).

EA für C₂₀H₁₅ClO₄ [354.1]: ber.: C: 67.71, H: 4.26; gef.: C: 67.88, H: 4.34.

Ethyl-6-(4-cyanophenyl)-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5g)

Laborjournal: NB351/AO31



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 8:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (4.00 mL) 344 mg (1.00 mmol, 50 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 150-159 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.27.

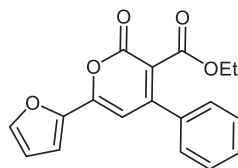
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.07 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.17 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.42-7.55 (m, 5 H), 7.73-8.02 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 62.1 (CH₂), 105.0 (CH), 114.8 (C_{quart}), 118.0 (C_{quart}), 118.5 (C_{quart}), 126.5 (CH), 127.3 (CH), 129.2 (CH), 130.6 (CH), 132.9 (CH), 134.7 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 154.7 (C_{quart}), 158.0 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 164.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 345 ([M]⁺, 7), 317 ([M-CO]⁺, 14), 272 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 4), 245 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 24), 216 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 6), 130 ([M-C₁₃H₁₁O₃]⁺, 14), 113 (11), 102 ([M-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 7), 77 ([M-C₁₅H₁₀NO₄]⁺, 2), 71 (15), 70 (11), 57 (20), 43 (13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3103 (w), 3084 (w), 2957 (w), 2857 (w), 2226 (w), 1730 (m), 1692 (s), 1624 (m), 1607 (w), 1533 (m), 1503 (m), 1412 (m), 1373 (m), 1346 (w), 1287 (w), 1273 (w), 1248 (m), 1198 (m), 1111 (m), 1080 (m), 1063 (m), 1016 (m), 999 (w), 843 (s), 829 (m), 768 (s), 748 (m), 700 (s), 613 (m).

EA für C₂₁H₁₅NO₄ [345.1]: ber.: C: 73.04, H: 4.38, N: 4.06; gef.: C: 73.05, H: 4.68, N: 3.87.

Ethyl-6-(furan-2-yl)-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5h)**Laborjournal: NB339/AO25**

$C_{18}H_{14}O_5$
310.30 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 392 mg (1.26 mmol, 63 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 111-121 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.15.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.04 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.14 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.58 (dd, *J* = 3.6, 1.8 Hz, 1 H), 6.69 (s, 1 H), 7.09-7.13 (m, 1 H), 7.45 (d, *J* = 2.4 Hz, 5 H), 7.54 (dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 61.9 (CH₂), 101.8 (CH), 112.9 (CH), 113.6 (CH), 116.1 (C_{quart}), 127.3 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 136.4 (C_{quart}), 145.7 (CH), 146.2 (C_{quart}), 152.4 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 164.9 (C_{quart}).

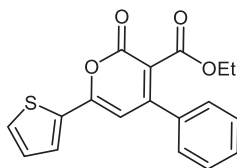
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 311 ([M+H]⁺, 18), 310 ([M]⁺, 88), 283 (19), 282 ([M-CO]⁺, 94), 265 ([M-C₂H₅O]⁺, 36), 254 (20), 237 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 12), 211 (15), 210 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 100), 197 ([M-C₅H₅O₃]⁺, 14), 181 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 31), 153 (14), 152.0 (31), 95 ([M-C₁₃H₁₁O₃]⁺, 54), 77 ([M-C₁₂H₉O₅]⁺, 5), 67 ([M-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3146 (w), 3117 (w), 3003 (w), 2978 (w), 2963 (w), 2934 (w), 2897 (w), 2870 (w), 1724 (m), 1705 (s), 1628 (m), 1580 (w), 1562 (w), 1518 (m), 1491 (w), 1476 (m), 1464 (m), 1443 (w), 1404 (w), 1371 (m), 1346 (w), 1300 (w), 1265 (m), 1240 (m), 1231 (m), 1188 (m), 1163 (w), 1109 (s), 1080 (m), 1063 (m), 1018 (m), 1001 (m), 953 (w), 925 (w), 883 (m), 827 (m), 785 (s), 766 (s), 737 (m), 700 (s), 665 (w), 648 (w), 629 (w).

EA für C₁₈H₁₄O₅ [310.1]: ber.: C: 69.67, H: 4.55; gef.: C: 69.65, H: 4.76.

Ethyl-2-oxo-4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)-2H-pyran-3-carboxylat (5i)

Laborjournal: NB335/AO23



C₁₈H₁₄O₄S
326.37 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 416 mg (1.27 mmol, 64 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 90-97 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.17.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.03 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.14 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.59 (s, 1 H), 7.14 (dd, *J* = 5.0, 3.8 Hz, 1 H), 7.40-7.49 (m, 5 H), 7.52 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.69 (dd, *J* = 3.8, 1.2 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 61.9 (CH₂), 102.6 (CH), 115.9 (C_{quart}), 127.3 (CH), 128.75 (CH), 128.77 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 134.6 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 155.9 (C_{quart}), 156.4 (C_{quart}), 158.8 (C_{quart}), 164.8 (C_{quart}).

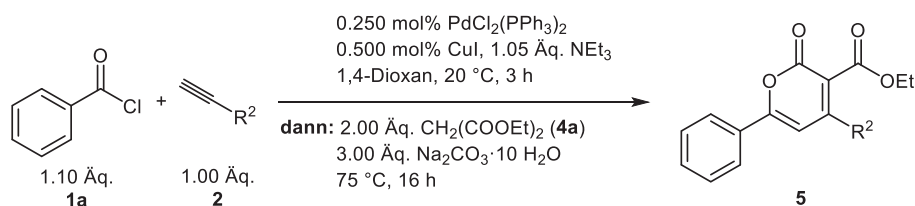
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 327 ([M+H]⁺, 17), 326 ([M]⁺, 80), 299 (18), 298 ([M-CO]⁺, 87), 281 ([M-C₂H₅O]⁺, 32), 270 ([M-C₃H₄O]⁺, 17), 253 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 10), 241 ([M-C₄H₅O₂]⁺, 10), 227 (17), 226 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 100), 198 (11), 197 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 40), 111 ([M-C₁₃H₁₁O₃]⁺, 63), 83 ([M-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 6), 77 ([M-C₁₂H₉O₄S]⁺, 3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3115 (w), 3090 (w), 2976 (w), 2953 (w), 1709 (s), 1614 (m), 1578 (w), 1526 (m), 1514 (m), 1506 (m), 1489 (m), 1441 (m), 1425 (m), 1377 (m), 1335 (w), 1298 (w), 1256 (m), 1238 (m), 1182 (m), 1107 (s), 1076 (m), 1061 (w), 1032 (m), 1013 (m), 922 (w), 860 (m), 849 (m), 818 (m), 804 (w), 768 (m), 735 (vs), 698 (s), 681 (w), 648 (m), 613 (m).

EA für C₁₈H₁₄O₄S [326.1]: ber.: C: 76.57, H: 6.93; gef.: C: 76.32, H: 6.64.

6.3.2. Variation des terminalen Alkins 2

6.3.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift II und experimentelle Details



In einem Schlenkrohr wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.50 mg, 5.00 μmol , 0.250 mol%) und CuI (1.90 mg, 10.0 μmol , 0.500 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in 1,4-Dioxan (2.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Benzoylchlorid (**1a**) (312 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äq.), des terminalen Alkins **2** (2.00 mmol, 1.10 Äq.) und Triethylamin (212 mg, 2.10 mmol, 1.05 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 3 h lang gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat Decahydrat (1.72 g, 6.00 mmol, 3.00 Äq.) und Malonsäurediethylester (**4a**) (640 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch bei 75 °C weitere 16 h lang gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Die Reaktion wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2.00 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel ein Gemisch aus *n*-Hexan und EtOAc verwendet. Die experimentellen Details sind Tabelle 41 zu entnehmen.

Tabelle 41: Experimentelle Details der α -Pyrone **5**.

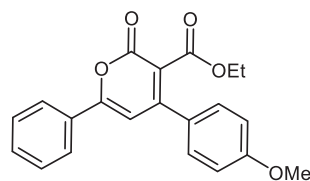
Eintrag	Benzoylchlorid (1a) Einwaage	terminales Alkin 2 Einwaage	Malonsäurediethylester (4a) Einwaage	α -Pyrone 5 (Ausbeute)
1	312 mg (2.20 mmol)	4-Methoxyphenylacetylen (2b) 264 mg (2.00 mmol)	642 mg (4.00 mmol)	5j 455 mg (1.30 mmol, 65 %)
2	314 mg (2.21 mmol)	4-Tolylacetylen (2c) 235 mg (1.98 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	5k 359 mg (1.07 mmol, 54 %)
3	310 mg (2.18 mmol)	4-Chlorphenylacetylen (2d) 273 mg (2.00 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	5l 302 mg (850 μmol , 43 %)

Experimenteller Teil

Fortsetzung von Tabelle 41: Experimentelle Details der α -Pyrone 5.

Eintrag	Benzoylchlorid (1a) Einwaage	terminales Alkin 2 Einwaage	Malonsäuredi- ethylester (4a) Einwaage	α -Pyrone 5 Ausbeute
		4-Cyanophenylacetylen (2e)		5m
4	315 mg (2.21 mmol)	260 mg (2.00 mmol)	640 mg (4.01 mmol)	250 mg (730 μ mol, 37 %)
		1-Hexin (2f)		5n
5	316 mg (2.22 mmol)	168 mg (2.00 mmol)	640 mg (4.00 mmol)	286 mg (950 μ mol, 48 %)

[a] Die analytischen Daten wurde teilweise in Zusammenarbeit mit Alexander Orlow im Rahmen seiner Bachelorarbeit generiert.

Ethyl-4-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5j)**Laborjournal: NB533/AO38**

$C_{21}H_{18}O_5$
350.37 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift II wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 12:1 *n*-Hexan/EtOAc) 455 mg (1.30 mmol, 65 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 101-108 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.14.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.14 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 6.93-7.01 (m, 2 H), 7.40-7.52 (m, 5 H), 7.83-7.92 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (CH₃), 55.6 (CH₃), 61.9 (CH₂), 103.6 (CH), 114.5 (CH), 116.0 (C_{quart}), 126.1 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 131.5 (C_{quart}), 154.8 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 165.4 (C_{quart}).

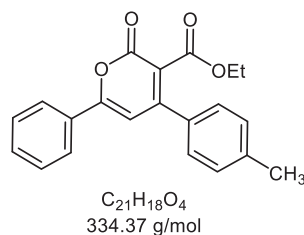
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 350 ([M]⁺, 38), 323 (20), 322 ([M-C₂H₄]⁺, 85), 305 ([M-C₂H₅O]⁺, 22), 294 ([M-C₃H₄O]⁺, 14), 277 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 13), 251 (19), 250 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 100), 221 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 20), 178 (11), 135 (10), 105 ([M-C₁₄H₁₃O₄]⁺, 43), 77 ([M-C₁₅H₁₃O₅]⁺, 25).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2980 (w), 2972 (w), 2930 (w), 2901 (w), 1705 (vs), 1622 (m), 1605 (m), 1576 (w), 1533 (s), 1510 (m), 1493 (m), 1441 (m), 1381 (m), 1350 (w), 1296 (m), 1258 (s), 1246 (m), 1196 (m), 1179 (m), 1155 (w), 1179 (m), 1123 (m), 1113 (s), 1092 (m), 1074 (m), 1038 (s), 1018 (m), 964 (w), 824 (m), 797 (m), 768 (s), 689 (s), 677 (w), 648 (m).

EA für C₂₁H₁₈O₅ [350.1]: ber.: C: 71.99, H: 5.18; gef.: C: 71.96, H: 5.25.

Ethyl-2-oxo-6-phenyl-4-(4-tolyl)-2H-pyran-3-carboxylat (5k)

Laborjournal: NB353/AO40



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift II wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 359 mg (1.07 mmol, 54 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 116-120 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.26.

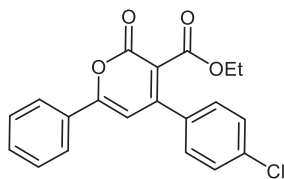
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.11 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.20 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 7.24-7.30 (m, 2 H), 7.34-7.40 (m, 2 H), 7.42-7.54 (m, 3 H), 7.82-7.92 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.9 (CH₃), 21.5 (CH₃), 61.9 (CH₂), 103.7 (CH), 116.5 (C_{quart}), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 131.0 (CH), 131.6 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 155.4 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}), 165.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 335 ([M+H]⁺, 10), 334 ([M]⁺, 43), 307 (16), 306 ([M-CO]⁺, 72), 289 ([M-C₂H₅O]⁺, 25), 278 ([M-C₃H₄O]⁺, 12), 261 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 10), 235 (20), 234 ([M-C₄H₄O₃]⁺, 100), 205 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 21), 105 ([M-C₁₄H₁₃O₃]⁺, 33), 91 ([M-C₁₄H₁₁O₄]⁺, 2), 77 ([M-C₁₅H₁₃O₄]⁺, 22).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3030 (w), 2982 (w), 2953 (w), 2934 (w), 1730 (s), 1690 (s), 1618 (m), 1609 (m), 1568 (w), 1526 (m), 1512 (m), 1495 (m), 1470 (w), 1449 (m), 1441 (w), 1375 (m), 1348 (m), 1294 (w), 1252 (m), 1186 (m), 1113 (m), 1099 (m), 1051 (w), 1016 (m), 1001 (m), 982 (w), 945 (w), 837 (w), 818 (m), 785 (m), 766 (vs), 746 (m), 687 (s), 673 (w), 646 (m), 602 (m).

EA für C₂₁H₁₈O₄ [334.1]: ber.: C: 75.43, H: 5.43; gef.: C: 75.18, H: 5.58.

Ethyl-4-(4-chlorphenyl)-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5I)**Laborjournal: NB333/AO36**

$C_{20}H_{15}ClO_4$
354.79 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift II wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 302 mg (850 μ mol, 43 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 95-100 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.27.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.12 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.19 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.72 (s, 1 H), 7.38-7.53 (m, 7 H), 7.83-7.91 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.9 (CH₃), 62.1 (CH₂), 103.2 (CH), 116.9 (C_{quart}), 126.2 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 130.7 (C_{quart}), 131.8 (CH), 134.9 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 154.2 (C_{quart}), 159.2 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 164.7 (C_{quart}).

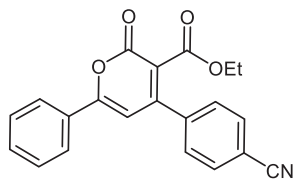
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 356 ([M(³⁷Cl)]⁺, 15), 354 ([M(³⁵Cl)]⁺, 41), 328 ([M(³⁷Cl)-C₂H₄]⁺, 25), 326 ([M(³⁵Cl)-C₂H₄]⁺, 71), 311 ([M(³⁷Cl)-C₂H₄O]⁺, 10), 309 ([M(³⁵Cl)-C₂H₄O]⁺, 25), 300 ([M(³⁷Cl)-C₃H₄O]⁺, 5), 298 ([M(³⁵Cl)-C₃H₄O]⁺, 16), 283 ([M(³⁷Cl)-C₃H₅O₂]⁺, 7), 281 ([M(³⁵Cl)-C₃H₅O₂]⁺, 13), 256 ([M(³⁷Cl)-C₄H₄O₃]⁺, 33), 254 ([M(³⁵Cl)-C₄H₄O₃]⁺, 100), 227 ([M(³⁷Cl)-C₅H₅O₄]⁺, 7), 225 ([M(³⁵Cl)-C₅H₅O₄]⁺, 21), 191 (12), 189 (24), 105 ([M-C₁₃H₁₀O₃Cl]⁺, 59), 77 ([M-C₁₄H₁₀ClO₄]⁺, 33).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2978 (m), 2936 (w), 2901 (m), 2824 (w), 2336 (w), 1732 (s), 1694 (m), 1616 (m), 1593 (w), 1568 (w), 1558 (w), 1522 (m), 1491 (m), 1443 (m), 1402 (m), 1393 (w), 1379 (m), 1325 (w), 1294 (w), 1256 (m), 1186 (m), 1125 (m), 1107 (m), 1090 (vs), 1078 (m), 1049 (m), 1015 (s), 951 (w), 860 (w), 829 (m), 768 (s), 710 (w), 691 (s), 644 (w), 629 (w).

EA für C₂₀H₁₅ClO₄ [354.1]: ber.: C: 67.71, H: 4.26; gef.: C: 67.45, H: 4.47.

Ethyl-4-(4-cyanophenyl)-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-3-carboxylat (5m)

Laborjournal: NB442/AO39



$C_{21}H_{15}NO_4$
345.35 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift II wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (6.00 mL) 250 mg (730 μ mol, 37 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 100-119 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.12.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.08 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.70 (s, 1 H), 7.40-7.73 (m, 5 H), 7.73-7.80 (m, 2 H), 7.83-7.90 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.9 (CH₃), 62.2 (CH₂), 102.7 (CH), 114.0 (C_{quart}), 117.2 (C_{quart}), 118.0 (C_{quart}), 126.2 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 130.5 (C_{quart}), 132.1 (CH), 132.7 (CH), 141.0 (C_{quart}), 153.8 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 164.1 (C_{quart}).

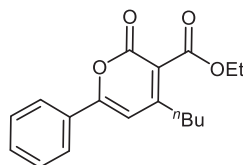
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 346 ([M+H]⁺, 11), 345 ([M]⁺, 47), 317 ([M-CO]⁺, 83), 300 ([M-C₂H₅O]⁺, 26), 289 ([M-C₃H₄O]⁺, 24), 272 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 15), 261 (17), 260 (38), 245 ([M-C₄H₅O₃]⁺, 100), 217 (13), 216 ([M-C₅H₅O₄]⁺, 31), 214 (12), 105 ([M-C₁₄H₁₀NO₃]⁺, 78), 77 ([M-C₁₅H₁₀NO₄]⁺, 38).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2986 (w), 2972 (w), 2943 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2230 (w), 1740 (vs), 1705 (s), 1626 (m), 1607 (w), 1558 (w), 1533 (m), 1506 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1381 (w), 1350 (w), 1263 (m), 1242 (m), 1125 (m), 1113 (m), 1078 (m), 1051 (m), 1016 (s), 1001 (m), 949 (w), 868 (w), 854 (m), 833 (m), 806 (w), 783 (m), 772 (s), 760 (m), 731 (w), 692 (s).

EA für C₂₁H₁₅NO₄ [345.1]: ber.: C: 73.04, H: 4.38, N: 4.06; gef.: C: 73.18, H: 4.51, N: 4.21.

Ethyl-4-butyl-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-3-carboxylate (5n)

Laborjournal: NB355/AO33



$C_{18}H_{20}O_4$
300.35 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift II wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 286 mg (950 μ mol, 48 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Öls gewonnen.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.30.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.95 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.33-1.50 (m, 5 H), 1.56-1.69 (m, 2 H), 2.51-2.63 (m, 2 H), 4.40 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 6.58 (s, 1 H), 7.41-7.52 (m, 3 H), 7.75-7.91 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 13.9 (CH₃), 14.3 (CH₃), 22.8 (CH₂), 31.4 (CH₂), 33.8 (CH₂), 61.9 (CH₂), 103.6 (CH), 117.0 (C_{quart}), 126.1 (CH), 129.1 (CH), 130.9 (C_{quart}), 131.5 (CH), 159.4 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 300 ([M]⁺, 39), 272 ([M-CO]⁺, 4), 259 (11), 258 ([M-C₂H₃O]⁺, 65), 255 ([M-C₂H₅O]⁺, 45), 254 (30), 231 (10), 230 (65), 227 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 8), 226 ([M-C₄H₁₀O]⁺, 22), 225 (93), 213 (12), 212 ([M-C₄H₈O₂]⁺, 82), 197 (11), 186 (10), 158 (25), 157 (29), 141 (10), 129 ([M-C₁₃H₁₅]⁺, 16), 128 (15), 105 ([M-C₁₁H₁₅O₃]⁺, 100), 77 ([M-C₁₂H₁₅O₄]⁺, 42).

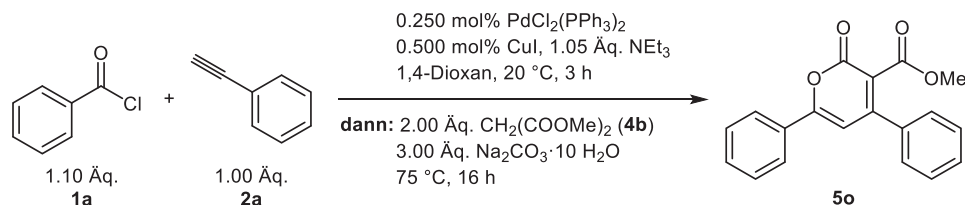
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3065 (w), 2959 (w), 2932 (w), 2872 (w), 2359 (w), 1709 (vs), 1630 (m), 1599 (w), 1580 (w), 1541 (s), 1495 (m), 1466 (w), 1450 (m), 1377 (w), 1366 (w), 1348 (w), 1288 (w), 1260 (s), 1188 (w), 1173 (w), 1142 (m), 1078 (m), 1038 (s), 1015 (w), 1001 (w), 968 (w), 930 (w), 907 (w), 860 (w), 829 (w), 768 (s), 689 (s), 644 (w), 625 (w).

EA für $C_{18}H_{20}O_4$ [300.1]: ber.: C: 71.98, H: 6.71; gef.: C: 71.79, H: 6.84.

6.3.3. Variation des Malonsäureesters 4

Methyl-2-oxo-4,6-diphenyl-2H-pyran-3-carboxylat (**5o**)

Laborjournal: NB441



In einem Schlenkrohr wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.50 mg, 5.00 μmol , 0.250 mol%) und CuI (1.90 mg, 10.0 μmol , 0.500 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in 1,4-Dioxan (2.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Benzoylchlorid (**1a**) (312 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äq.), Phenylacetylen (**2a**) (206 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (212 mg, 2.10 mmol, 1.05 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 3 h lang gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat Decahydrat (1.72 g, 6.00 mmol, 3.00 Äq.) und Malonsäuredimethylester (**4b**) (539 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ weitere 16 h lang gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Die Reaktion wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2.00 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 20:1 \rightarrow 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) und 316 mg (1.03 mmol, 52 %) des gewünschten Produktes wurden in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 124-126 $^\circ\text{C}$.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.19.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.69 (s, 3 H), 6.79 (s, 1 H), 7.43-7.53 (m, 8 H), 7.85-7.91 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 52.7 (CH₃), 103.6 (CH), 116.4 (C_{quart}), 126.2 (CH), 127.3 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.7 (CH), 136.4 (C_{quart}), 155.7 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 165.5 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 307 ([M+H]⁺, 9), 306 ([M]⁺, 41), 279 (21), 278 ([M-CO]⁺, 100), 275 ([M-CH₃O]⁺, 18), 247 ([M-C₂H₃O₂]⁺, 35), 220 (47), 191 ([M-C₄H₃O₄]⁺, 28), 189 (14), 105 ([M-C₁₂H₉O₃]⁺, 37), 77 ([M-C₁₃H₉O₄]⁺, 26).

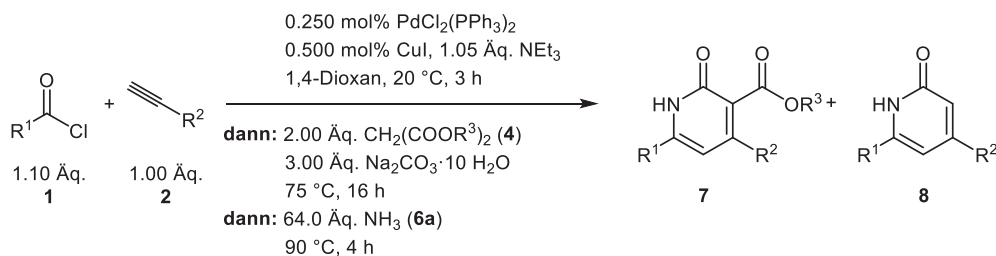
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3098 (w), 3065 (w), 2997 (w), 2990 (w), 2949 (w), 2901 (w), 2887 (w), 1732 (s), 1694 (s), 1674 (m), 1624 (m), 1578 (m), 1530 (s), 1495 (m), 1443 (m), 1431 (m),

1381 (m), 1352 (m), 1323 (w), 1290 (w), 1263 (m), 1246 (m), 1196 (m), 1161 (w), 1123 (m), 1101 (w), 1078 (m), 1055 (m), 1020 (s), 1001 (m), 962 (w), 920 (m), 837 (m), 804 (m), 762 (s), 748 (m), 704 (s), 687 (s), 667 (m), 635 (m), 613 (m).

EA für C₁₉H₁₄O₄ [306.1]: ber.: C: 74.50, H: 4.61; gef.: C: 74.41, H: 4.71.

6.4. Vierkomponentenreaktion zur Darstellung von α -Pyridonen 7 und 8

6.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift III und experimentelle Details



In einem Schlenkrohr wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.50 mg, 5.00 μmol , 0.250 mol%) und CuI (1.90 mg, 10.0 μmol , 0.500 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in 1,4-Dioxan (2.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Säurechlorid **1** (2.20 mmol, 1.10 Äq.), terminalen Alkin **2** (2.00 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (212 mg, 2.10 mmol, 1.05 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 3 h lang gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat Decahydrat (1.72 g, 6.00 mmol, 3.00 Äq.) und Malonsäureester **4** (4.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch bei 75 °C weitere 16 h lang gerührt. Anschließend wurde wässriges Ammoniak (**6a**) (2.40 mL, 64.0 mmol) zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 90 °C 4 h lang gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Die Reaktion wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2.00 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel ein Gemisch aus *n*-Hexan, Aceton und Dichlormethan verwendet. Die experimentellen Details sind Tabelle 42 zu entnehmen.

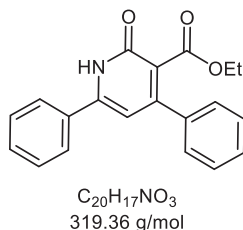
Tabelle 42: Experimentelle Details der α -Pyridone **7** und **8**.

Eintrag	Säurechlorid 1 Einwaage	terminales Alkin 2 Einwaage	Malonsäure- ester 4 Einwaage	α -Pyridon 7 (Ausbeute)	α -Pyridon 8 (Ausbeute)
1	Benzoylchlorid (1a) 313 mg (2.20 mmol)	Phenyl- acetylene (2a) 206 mg (2.00 mmol)	Malonsäure- diethylester (4a) 640 mg (4.00 mmol)	7a 103 mg (320 μ mol, 16 %)	8a 280 mg (1.13 mmol, 57 %)
2	4-Methoxy- benzoylchlorid (1b) 344 mg (2.20 mmol)	2a 206 mg (2.00 mmol)	4a 640 mg (4.00 mmol)	-	8b 104 mg (370 μ mol, 19 %)
3	4-(Trifluor- methyl)- benzoylchlorid (1k) 379 mg (2.20 mmol)	2a 206 mg (2.00 mmol)	4a 640 mg (4.00 mmol)	-	8c 191 mg (610 μ mol, 30 %) ^[a]
4	1a 313 mg (2.20 mmol)	4-Methoxy- phenylacetylen (2b) 264 mg (2.00 mmol)	4a 640 mg (4.00 mmol)	-	8d 131 mg (470 μ mol, 24 %)
5	1a 313 mg (2.20 mmol)	2a 206 mg (2.00 mmol)	Malonsäure- dimethylester (4b) 539 mg (4.00 mmol)	7b ^[b] 18.0 mg (60.0 μ mol, 3 %)	8a ^[b] 156 mg (630 μ mol, 31 %)

[a] Die analytischen Daten wurde teilweise in Zusammenarbeit mit Selcuk Hasan Fazlaoglu im Rahmen seiner Bachelorarbeit generiert; [b] Massenanteil und Ausbeuten wurden durch Korrelation der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

Ethyl 2-oxo-4,6-diphenyl-1,2-dihydropyridin-3-carboxylat (7a)

Laborjournal: NB446-1/NB334-1



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift III wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 3:1 *n*-Hexan/Aceton) 103 mg (320 μ mol, 16 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 200 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1) = 0.53.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.03 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.63 (s, 1 H), 7.43 (m, 3 H), 7.48 (s, 5 H), 7.83-7.86 (m, 2 H), 12.77 (bs, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 13.9 (CH₃), 61.4 (CH₂), 107.2 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.7 (CH), 133.1 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 162.71 (C_{quart}), 162.74 (C_{quart}), 166.6 (C_{quart}).

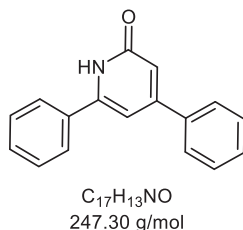
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 320 ([M+H]⁺, 23), 319 ([M]⁺, 100), 275 (15), 274 ([M-C₂H₅O]⁺, 65), 273 (10), 248 (11), 247 (61), 246 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 26), 245 (89), 224 (19), 219 (12), 218 (10), 217 ([M-C₈H₆]⁺, 42), 216 (19), 202 (16), 189 ([M-C₅H₈NO₃]⁺, 12), 105 (17), 77 ([M-C₁₄H₁₂NO₃]⁺, 15).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3057 (w), 3032 (w), 2914 (w), 2895 (w), 2849 (w), 1721 (m), 1614 (s), 1597 (m), 1574 (m), 1559 (s), 1541 (w), 1501 (w), 1474 (w), 1441 (w), 1292 (w), 1252 (m), 1227 (w), 1138 (w), 1111 (m), 1061 (m), 1001 (w), 918 (w), 858 (w), 850 (w), 779 (w), 760 (s), 692 (s), 667 (m), 652 (w), 637 (w), 608 (w).

EA für C₂₀H₁₇NO₃ [319.1]: ber.: C: 75.22, H: 5.37; N: 4.39; gef.: C: 75.18, H: 5.39, N: 4.37.

4,6-Diphenylpyridin-2(1H)-on (8a)

Laborjournal: NB446-3/NB334-3



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift III wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 3:1 *n*-Hexan/Aceton) 280 mg (1.13 mmol, 57 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 206 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1) = 0.41.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.65 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 7.46-7.55 (m, 6 H), 7.79-7.83 (m, 2 H), 7.86-7.92 (m, 2 H), 11.71 (bs, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 104.6 (CH), 112.6 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 134.5 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 151.8 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}).

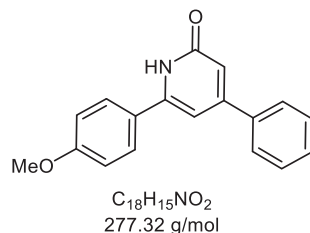
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 247 ([M]⁺, 100), 219 ([M-CO]⁺, 13), 199 (25), 183 (16), 152 (30), 121 (22), 105 (31), 77 ([M-C₁₁H₈NO]⁺, 29).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3138 (w), 3075 (w), 2920 (w), 2849 (w), 2826 (w), 2758 (w), 2727 (w), 1645 (s), 1634 (s), 1609 (s), 1597 (s), 1574 (s), 1531 (w), 1504 (s), 1470 (w), 1452 (m), 1431 (w), 1402 (w), 1281 (w), 1231 (w), 1155 (w), 991 (m), 924 (w), 876 (w), 858 (m), 843 (m), 820 (w), 752 (s), 719 (m), 677 (s), 665 (m), 652 (m), 621 (w).

EA für C₁₇H₁₃NO [247.1]: ber.: C: 82.57, H: 5.30, N: 5.66; gef.: C: 82.34, H: 5.30, N: 5.51.

6-(4-Methoxyphenyl)-4-phenylpyridin-2(1H)-on (8b)

Laborjournal: NB517-3



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift III wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 3:1 → 1:1 → 0:1 *n*-Hexan/Aceton) 104 mg (370 μmol, 19 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 250-253 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1) = 0.25.

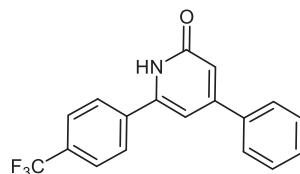
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.82 (s, 3 H), 6.57 (s, 1 H), 6.90 (s, 1 H), 6.99-7.09 (m, 2 H), 7.44-7.56 (m, 3 H), 7.77-7.82 (m, 2 H), 7.83-7.90 (m, 2 H), 11.65 (bs, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 55.0 (CH₃), 103.4 (CH), 111.1 (CH), 113.9 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 137.5 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 278 ([M+H]⁺, 20), 277 ([M]⁺, 100), 276 ([M-H]⁺, 20), 249 ([M-CO]⁺, 17), 235 ([M-CNO]⁺, 7), 234 ([M-CHNO]⁺, 39), 206 (8), 204 ([M-C₂H₃NO₂]⁺, 9), 178 (8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3078 (w), 2999 (w), 2938 (w), 2911 (w), 2899 (w), 1632 (s), 1605 (s), 1570 (m), 1530 (m), 1508 (s), 1499 (m), 1456 (m), 1439 (m), 1422 (m), 1402 (w), 1358 (w), 1293 (w), 1250 (s), 1119 (w), 1107 (w), 1078 (w), 1059 (w), 1030 (m), 989 (m), 978 (m), 943 (m), 910 (m), 853 (m), 820 (s), 770 (s), 704 (m), 644 (m), 615 (m).

EA für C₁₈H₁₅NO₂ [277.1]: ber.: C: 77.96, H: 5.45, N: 5.05; gef.: C: 77.73, H: 5.43, N: 4.92.

4-Phenyl-6-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin-2(1H)-on (8c)**Laborjournal: NB551/SF16-3**

$C_{18}H_{12}F_3NO$
315.30 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift III wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 3:1 → 1:1 → 0:1 *n*-Hexan/Aceton) 191 mg (610 μmol, 30 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 260-262 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1) = 0.50.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.75-6.82 (m, 1 H), 7.30 (s, 1 H), 7.46-7.56 (m, 3 H), 7.81-7.89 (m, 4 H), 8.19 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 11.63 (bs, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 106.4 (CH), 116.0 (CH), 123.9 (q, *J*_{C-F} = 272.9 Hz, C_{quart}), 126.4 (q, *J*_{C-F} = 3.8 Hz, CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 130.8 (q, *J*_{C-F} = 392.4 Hz, C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 154.3 (C_{quart}), 165.4 (C_{quart}).

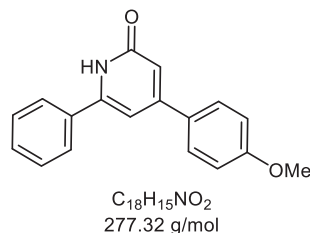
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 315 ([M]⁺, 100), 314 ([M-H]⁺, 39), 287 ([M-CO]⁺, 60), 217 (10), 115 ([M-C₉H₅F₃NO]⁺, 16).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3125 (w), 3082 (w), 3022 (w), 2886 (w), 2847 (w), 2802 (w), 1630 (s), 1601 (s), 1530 (m), 1462 (m), 1422 (w), 1395 (w), 1321 (m), 1314 (m), 1287 (w), 1265 (w), 1240 (w), 1190 (w), 1159 (m), 1124 (s), 1113 (s), 1067 (s), 1018 (m), 991 (m), 976 (m), 945 (w), 918 (m), 868 (m), 824 (s), 764 (s), 733 (w), 694 (s), 681 (m), 623 (m), 606 (m).

EA für C₁₈H₁₂F₃NO [315.1]: ber.: C: 65.12, H: 4.16, N: 3.62; gef.: C: 65.42, H: 4.46, N: 3.39.

4-(4-Methoxyphenyl)-6-phenylpyridin-2(1H)-on (8d)

Laborjournal: NB549



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift III wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 3:1 → 1:1 → 0:1 *n*-Hexan/Aceton → CH₂Cl₂) 131 mg (470 μmol, 24 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 197-220 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1) = 0.21.

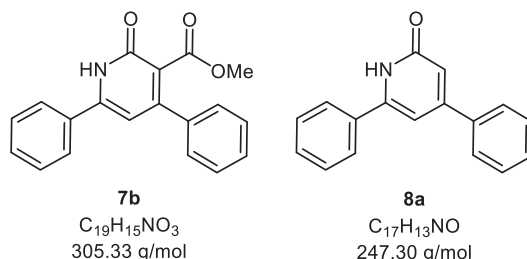
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.82 (s, 3 H), 6.60 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.96 (s, 1 H), 7.00-7.12 (m, 2 H), 7.38-7.57 (m, 3 H), 7.74-7.81 (m, 2 H), 7.84-7.91 (m, 2 H), 11.61 (bs, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 55.0 (CH₃), 104.2 (CH), 110.8 (CH), 114.6 (CH), 126.5 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 278 ([M+H]⁺, 20), 277 ([M]⁺, 100), 276 ([M-H]⁺, 45), 249 ([M-CO]⁺, 20), 234 ([M-CHNO]⁺, 38), 233 ([M-CH₂NO]⁺, 8), 206 (11), 204 ([M-C₂H₃NO₂]⁺, 8), 178 (9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3086 (w), 2955 (w), 2909 (w), 2835 (w), 1636 (s), 1609 (m), 1578 (m), 1530 (m), 1516 (m), 1498 (m), 1464 (m), 1439 (m), 1400 (w), 1362 (w), 1296 (m), 1250 (m), 1236 (m), 1171 (m), 1096 (w), 1028 (m), 991 (m), 935 (w), 903 (m), 853 (m), 829 (s), 773 (m), 760 (s), 731 (w), 683 (m), 673 (m), 650 (m), 638 (m), 617 (m).

EA für C₁₈H₁₅NO₂ [277.1]: ber.: C: 77.96, H: 5.45, N: 5.05; gef.: C: 77.66, H: 5.55, N: 4.92.

Methyl-2-oxo-4,6-diphenyl-1,2-dihydropyridin-3-carboxylat (7b) und 4,6-Diphenylpyridin-2(1H)-on (8a)
Laborjournal: NB464


Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift III wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 4:1 *n*-Hexan/Aceton) ein Gemisch aus 18.0 mg (60.0 μ mol, 3 %) des Methyl-2-oxo-4,6-diphenyl-1,2-dihydropyridin-3-carboxylat (**7b**) und 15.0 mg (60.0 μ mol, 3 %) des 4,6-Diphenylpyridin-2(1H)-on (**8a**) in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1) = 0.30 (**7b**) und 0.46 (**8a**).

1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 3.32 (s, 6 H), 3.59 (s, 3 H), 6.65 (d, J = 1.6 Hz, 1 H), 6.71 (s, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 7.47-7.53 (m, 14 H), 7.79-7.91 (m, 6 H), 12.05 (bs, 2 H).

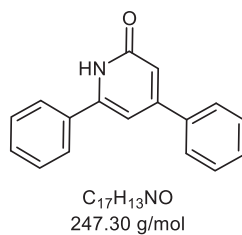
EI-MS (70 eV, m/z (%)) (7a): 305 ($[M]^+$, 100), 274 ($[M-OCH_3]^+$, 76), 247 ($[M-C_2H_2O_2]^+$, 26), 246 ($[M-C_2H_3O_2]^+$, 16), 245 ($[M-C_2H_4O_2]^+$, 69), 217 (37), 216 (18), 202 ($[M-C_3H_5NO_3]^+$, 15), 189 ($[M-C_4H_6NO_3]^+$, 15), 94 (13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3142 (w), 3053 (w), 3030 (w), 2916 (w), 1620 (s), 1608 (s), 1595 (s), 1574 (m), 1531 (m), 1497 (m), 1470 (w), 1449 (m), 1393 (w), 1265 (m), 1254 (m), 1229 (m), 1188 (w), 1140 (w), 1115 (m), 1065 (m), 995 (m), 926 (w), 855 (w), 833 (w), 806 (w), 791 (w), 758 (s), 689 (s), 667 (m), 635 (w).

HRMS (ESI): m/z (7b) ($C_{19}H_{16}NO_3^+$): ber.: 306.1130; gef.: 306.1128, **m/z (8a) ($C_{17}H_{14}NO^+$):** ber.: 248.1075; gef.: 248.1072.

4,6-Diphenylpyridin-2(1H)-on (8a)

Laborjournal: NB446-3/NB334-3

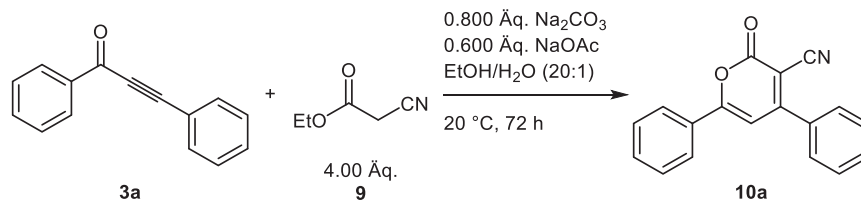


Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift III wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 3:1 *n*-Hexan/Aceton) 141 mg (570 μ mol, 28 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Analytische Daten siehe Kapitel 6.4.1, Seite 164.

6.5. Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion zur Darstellung von 3-Cyano- α -pyron 10a

Laborjournal: NB300/NB475/NB481



In einem Schlenkrohr wurde Alkinon **3a** (103 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in Ethanol (1.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Natriumcarbonat (43.0 mg, 400 μmol , 0.800 Äq.), Natriumacetat (25.0 mg, 300 μmol , 0.600 Äq.), Wasser (50.0 μL , 2.80 mmol, 5.60 Äq.) und Ethylcyanoacetat (**9**) (231 mg, 2.00 mmol, 4.00 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 72 h lang gerührt. Es wurden Dichlormethan (5.00 mL) und Natronlauge/Eisensulfat-Lösung (5.00 mL) hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite[®] adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 5:1 \rightarrow 1:1 *n*-Hexan/EtOAc), Das Rohprodukt wurde mit heißem Ethanol (2.00 mL) gewaschen und 107 mg (0.390 mmol, 78 %) des gewünschten Produktes wurden in Form eines hellgelben Feststoffes gewonnen.

Smp.: 194 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.19.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.94 (s, 1 H), 7.44-7.66 (m, 6 H), 7.69-7.77 (m, 2 H), 7.89-7.97 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 95.7 (C_{quart}), 103.3 (CH), 114.6 (C_{quart}), 126.7 (CH), 128.1 (CH), 129.48 (CH), 129.50 (CH), 130.1 (C_{quart}), 132.2 (CH), 132.9 (CH), 134.4 (C_{quart}), 159.2 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 164.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 273 ($[\text{M}]^+$, 100), 246 (19), 245 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 100), 191 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{NO}_2]^+$, 4), 140 ($[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 17), 105 ($[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO}]^+$, 32), 77 ($[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_6\text{NO}_2]^+$, 29).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3061 (w), 3038 (w), 2228 (w), 1722 (s), 1721 (s), 1684 (m), 1607 (m), 1578 (m), 1558 (w), 1508 (s), 1493 (s), 1452 (m), 1381 (m), 1350 (m), 1342 (m), 1292 (w), 1240 (m), 1209 (w), 1190 (w), 1155 (w), 1101 (w), 1076 (w), 1053 (m), 1015 (w), 947 (m), 924 (w), 833 (m), 777 (m), 758 (s), 698 (s), 685 (s), 667 (m), 640 (m).

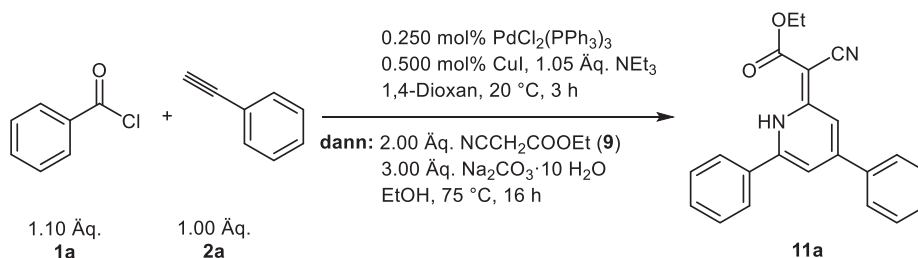
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 258 (15300), 311 (12800), 381 (18000).

Emission (Festkörper): λ_{max} [nm] = 499.

EA für C₁₈H₁₁NO₂ [273.1]: ber.: C: 79.11, H: 4.06, N: 5.13; gef.: C: 79.12, H: 3.89, N: 5.02.

6.6. Pseudo-Vierkomponentenreaktion zur Darstellung von Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-(4,6-diphenyl-1H-pyridin-2-yliden)acetat (**11a**)

Laborjournal: NB309-2/NB452



In einem Schlenkrohr wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.50 mg, 5.00 μmol , 0.250 mol%) und CuI (1.90 mg, 10.0 μmol , 0.500 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in 1,4-Dioxan (2.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Benzoylchlorid (**1a**) (312 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äq.), Phenylacetylen (**2a**) (206 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (212 mg, 2.10 mmol, 1.05 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 3 h lang gerührt. Es erfolgte die Zugabe von Ethanol (2.00 mL), Natriumcarbonat Decahydrat (1.72 g, 6.00 mmol, 3.00 Äq.) und Ethylcyanoacetat (**9**) (914 mg, 8.00 mmol, 4.00 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 75 °C 16 h lang gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Es wurden Dichlormethan (5.00 mL) und Natronlauge/Eisensulfat-Lösung (5.00 mL) hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 25:1 → 5:1 → 1:1 *n*-Hexan/EtOAc). Das Rohprodukt wurde mit heißem Ethanol (2.00 mL) gewaschen und 207 mg (0.600 mmol, 30 %) des 1H-Pyridins **11a** wurden in Form eines gelben Feststoffes gewonnen.

Smb.: 178-180 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.17.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.37 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 4.29 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.17 (dd, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.45 (dd, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.48-7.54 (m, 3 H), 7.55-7.61 (m, 3 H), 7.66-7.74 (m, 2 H), 7.77-7.84 (m, 2 H), 14.50 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.8 (CH₃), 60.4 (CH₂), 62.8 (C_{quart}), 109.6 (CH), 115.4 (CH), 119.9 (C_{quart}), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 130.6 (CH), 131.4 (CH), 132.5 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 152.8 (C_{quart}), 155.9 (C_{quart}), 171.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 342 ([M]⁺, 100), 297 ([M-C₂H₅O]⁺, 12), 273 ([M-C₃H₇NO]⁺, 97), 270 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 35), 245 ([M-C₄H₅NO₂]⁺, 100), 231 ([M-C₅H₅NO₂]⁺, 2), 217 ([M-C₅H₆N₂O₂]⁺, 11),

191 ($[M-C_7H_7N_2O_2]^+$, 33), 140 ($[M-C_{16}H_{12}]^+$, 17), 105 ($[M-C_{15}H_{12}NO_2]^+$, 32), 77 ($[M-C_{16}H_{13}N_2O_2]^+$, 30).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3059 (w), 2984 (w), 2951 (w), 2903 (w), 2195 (m), 1624 (s), 1605 (m), 1593 (m), 1578 (m), 1481 (w), 1458 (w), 1439 (w), 1420 (w), 1395 (w), 1368 (m), 1308 (m), 1279 (s), 1256 (m), 1167 (m), 1157 (m), 1094 (s), 1049 (m), 1028 (w), 982 (m), 968 (w), 882 (m), 856 (s), 828 (w), 762 (s), 733 (w), 696 (s), 635 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) = 281 (26100), 319 (17400), 418 (9800).

Emission (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm^{-1}]) = 545 (5600).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH_2Cl_2): $\Phi_f = 0.02$.

Emission (Festkörper): λ_{max} [nm] = 540.

EA für $C_{22}H_{18}N_2O_2$ [342.1]: ber.: C: 77.17, H: 5.30, N: 8.18; gef.: C: 76.88, H: 5.24, N: 8.13.

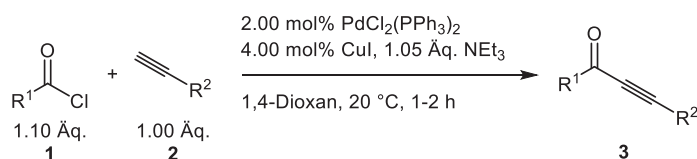
Röntgenstrukturanalyse:

Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	
Molare Masse [g/mol]	342.38	
Kristallhabitus, -farbe	Gelbe Kristalle	
Kristallabmessungen [mm]	0.02 × 0.02 × 0.02 mm ³	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 12.2031(6) Å	α = 90.00°
	b = 20.7530(11) Å	β = 106.948(3)°
	c = 7.1994(4) Å	γ = 90.00°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1744.07(16)	
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.304	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II CCD area detector	
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, λ = 0.71073	
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.084	
F (000)	720	
Messbereich θ [°]	2.625 - 32.440	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15	
	-25 ≤ k ≤ 25	
	-8 ≤ l ≤ 8	
Gemessene Reflexe	33791	
Unabhängige Reflexe	3470	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3012	
Verfeinerungsmethode	multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)	
Daten / restraints / Parameter	3470 / 0 / 240	
Max. shift/standard uncertainty (s. u.)	0.001	
Endgültige R – Werte [I > 2σ(I)] ^[a,b]	R ₁ = 0.0338, wR ₂ = 0.0939	
Endgültige R – Werte [all data]	R ₁ = 0.0403, wR ₂ = 0.0894	
GooF ^[c]	1.034	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.266, -0.219	
Vollständigkeit [%]	99.9 %	

[a] $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; [b] $wR_2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \}^{0.5}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$, $P = [\max(0, F_0^2) + 2F_c^2] / 3$; [c] $GooF = S = \{ [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (m - n) \}^{0.5}$; $m =$ Anzahl der Reflexe, $n =$ Anzahl der Parameter.

6.7. Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen **3**^[19, 26]

6.7.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift IV und experimentelle Details



In einem Schlenkrohr wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.00 mol%) und CuI (4.00 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in 1,4-Dioxan (1.00 M) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Säurechlorid **1** (1.10 Äq.), terminalen Alkin **2** (1.00 Äq.) und Triethylamin (1.05 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 2 h lang gerührt (DC Kontrolle). Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel ein Gemisch aus *n*-Hexan und EtOAc verwendet. Die experimentellen Details sind Tabelle 43 zu entnehmen.

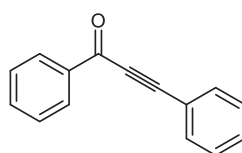
Tabelle 43: Experimentelle Details der Alkinone **3** ausgehend von Säurechloriden **1** und terminalen Alkinen **2**.

Eintrag	Säurechlorid 1 Einwaage	terminales Alkin 2 Einwaage	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ / CuI Einwaage	Triethylamin Einwaage	Alkinon 3 (Ausbeute)
1	Benzoylchlorid (1a) 1.26 g (8.87 mmol)	Phenyl- acetylen (2a) 830 mg (8.04 mmol)	112 mg (160 μmol) / 61.0 mg (320 μmol)	848 mg (8.40 mmol)	3a 1.53 g (7.41 mmol, 93 %)
2	4-Methoxy- benzoylchlorid (1b) 569 mg (3.30 mmol)	2a 310 mg (3.00 mmol)	42.0 mg (60.0 μmol) / 22.8 mg (120 μmol)	318 mg (3.15 mmol)	3b 655 mg (2.80 mmol, 92 %)
3	4-Dimethylamino- benzoylchlorid (1l) 418 mg (2.21 mmol)	2a 207 mg (2.01 mmol)	28.0 mg (40.0 μmol) / 15.2 mg (80.0 μmol)	212 mg (2.10 mmol)	3c 116 mg (470 μmol , 23 %)
4	4-(Trifluormethyl)- benzoylchlorid (1k) 470 mg (2.21 mmol)	2a 208 mg (2.02 mmol)	28.0 mg (40.0 μmol) / 15.2 mg (80.0 μmol)	212 mg (2.10 mmol)	3d 490 mg (1.79 mmol, 89 %)
5	4-Cyano- benzoylchlorid (1g) 372 mg (2.20 mmol)	2a 209 mg (2.03 mmol)	28.0 mg (40.0 μmol) / 15.2 mg (80.0 μmol)	212 mg (2.10 mmol)	3e 297 mg (1.29 mmol, 64 %)

Fortsetzung von Tabelle 43: Experimentelle Details der Alkinone **3** ausgehend von Säurechloriden **1** und terminalen Alkinen **2**.

Eintrag	Säurechlorid 1 Einwaage	terminales Alkin 2 Einwaage	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ / CuI Einwaage	Triethylamin Einwaage	Alkinon 3 Ausbeute
6	2-Thiophen-carbonylchlorid (1i) 331 mg (2.21 mmol)	2a 208 mg (2.02 mmol)	28.0 mg (40.0 μmol) / 15.2 mg (80.0 μmol)	212 mg (2.10 mmol)	3f 338 mg (1.59 mmol, 80 %)
7	1a 470 mg (3.31 mmol)	4-Ethynyl-benzonitril (2e) 393 mg (3.00 mmol)	42.0 mg (60.0 μmol) / 22.8 mg (120 μmol)	318 mg (3.15 mmol)	3g 547 mg (2.37 mmol, 79 %)

1,3-Diphenylprop-2-in-1-on (**3a**)^[20]

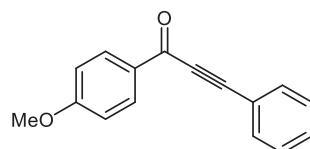


C₁₅H₁₀O
206.24 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IV wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 40:1 *n*-Hexan/EtOAc) 1.53 g (7.41 mmol, 93 %) des gewünschten Produktes in Form eines orangen Öls gewonnen.

Analytische Daten siehe Kapitel 6.2, Seite 143.

1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylprop-2-in-1-on (**3b**)^[20]



C₁₆H₁₂O₂
236.27 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IV wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) 655 mg (2.80 mmol, 92 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 225-230 °C.

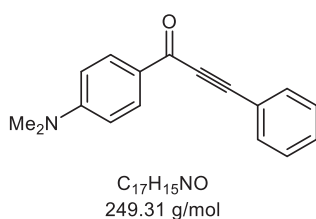
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.12.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.90 (s, 3 H), 6.94-7.02 (m, 2 H), 7.36-7.52 (m, 3 H), 7.62-7.71 (m, 2 H), 8.16-8.24 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 55.7 (CH₃), 87.1 (C_{quart}), 92.4 (C_{quart}), 114.0 (CH), 120.5 (C_{quart}), 128.8 (CH), 130.5 (C_{quart}), 130.7 (CH), 132.1 (CH), 133.1 (CH), 164.6 (C_{quart}), 176.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 237 ([M+H]⁺, 15), 236 ([M]⁺, 89), 209 (16), 208 ([M-CO]⁺, 100), 194 (13), 193 ([M-C₂H₃O]⁺, 86), 165 (47), 164 (13), 163 (8), 135 ([M-C₈H₅]⁺, 8), 129 (46), 101 ([M-C₈H₇O₂]⁺, 8), 77 ([M-C₁₀H₇O₂]⁺, 9).

1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3-phenylprop-2-in-1-on (3c)^[164]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IV wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 3:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Umkristallisation aus Ethanol (26.0 mL) 50.0 mg (470 μ mol, 23 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

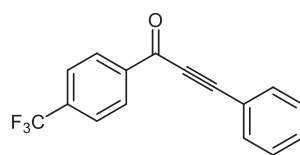
Smp.: 153 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.21.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.09 (s, 6 H), 6.64-6.74 (m, 2 H), 7.36-7.47 (m, 3 H), 7.62-7.68 (m, 2 H), 8.08-8.14 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 40.2 (CH₃), 87.5 (C_{quart}), 91.2 (C_{quart}), 110.8 (CH), 121.0 (C_{quart}), 125.7 (C_{quart}), 128.7 (CH), 130.3 (CH), 132.1 (CH), 132.9 (CH), 154.2 (C_{quart}), 176.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 249 ([M]⁺, 100), 221 ([M-CO]⁺, 72), 220 (67), 205 ([M-C₂H₆N]⁺, 18), 178 (10), 176 (10), 129 (M-C₉H₅O]⁺, 28), 110 (23).

3-Phenyl-1-[4-(trifluoromethyl)phenyl]prop-2-in-1-on (3d)^[165]

C₁₆H₉F₃O
274.24 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IV wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 490 mg (1.79 mmol, 89 %) des gewünschten Produktes in Form eines hellbraunen Feststoffs gewonnen.

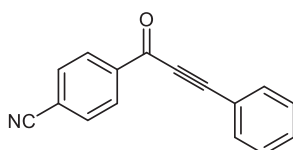
Smp.: 87 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.11.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40-7.57 (m, 3 H), 7.66-7.74 (m, 2 H), 7.75-7.82 (m, 2 H), 8.28-8.36 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 86.7 (C_{quart}), 94.6 (C_{quart}), 119.8 (C_{quart}), 123.7 (q, J_{C-F} = 272.8 Hz, C_{quart}), 125.9 (q, J_{C-F} = 3.8 Hz, CH), 129.0 (CH), 130.0 (CH), 131.4 (CH), 133.4 (CH), 135.3 (q, J_{C-F} = 32.8 Hz, C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 176.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 275 ([M+H]⁺, 9), 274 ([M]⁺, 55), 247 (11), 246 ([M-CO]⁺, 71), 145 ([M-C₉H₅O]⁺, 5), 130 (10), 129 ([M-C₇H₄F₃]⁺, 100), 101 ([M-C₈H₄F₃O]⁺, 9), 98 (10), 75 ([M-C₁₀H₆F₃O]⁺, 11).

4-(3-Phenylpropioloyl)benzonitril (3e)^[166]

C₁₆H₉NO
231.25 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IV wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) 297 mg (1.29 mmol, 64 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 133 °C.

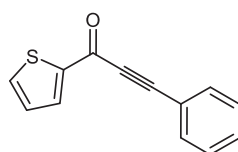
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.38.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.41-7.58 (m, 3 H), 7.66-7.73 (m, 2 H), 7.79-7.87 (m, 2 H), 8.26-8.34 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 86.6 (C_{quart}), 95.3 (C_{quart}), 117.3 (C_{quart}), 118.0 (C_{quart}), 119.6 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 131.5 (CH), 132.6 (CH), 133.4 (CH), 139.8 (C_{quart}), 176.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 231 ($[\text{M}]^+$, 48), 204 (10), 203 ($[\text{M-CO}]^+$, 63), 130 (10), 129 ($[\text{M-C}_7\text{H}_4\text{N}]^+$, 100), 101 ($[\text{M-C}_8\text{H}_4\text{NO}]^+$, 15), 75 ($[\text{M-C}_{10}\text{H}_6\text{ON}]^+$, 14).

3-Phenyl-1-(thiophen-2-yl)prop-2-in-1-on (3f)^[164]



$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}$
212.27 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IV wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 40:1 *n*-Hexan/EtOAc) 338 mg (1.59 mmol, 80 %) des gewünschten Produktes in Form eines hellorange Feststoffs gewonnen.

Smp.: 56 °C.

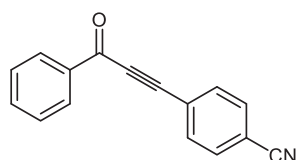
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.18.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.19 (dd, $J = 4.9, 3.8$ Hz, 1 H), 7.38-7.53 (m, 3 H), 7.63-7.70 (m, 2 H), 7.73 (dd, $J = 4.9, 1.2$ Hz, 1 H), 8.01 (dd, $J = 3.8, 1.2$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 86.6 (C_{quart}), 91.9 (C_{quart}), 120.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 131.0 (CH), 133.2 (CH), 135.2 (CH), 135.4 (CH), 145.1 (C_{quart}), 169.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 212 ($[\text{M}]^+$, 62), 185 (14), 184 ($[\text{M-CO}]^+$, 100), 152 (20), 139 (15), 129 ($[\text{M-C}_4\text{H}_3\text{S}]^+$, 41), 101 ($[\text{M-C}_5\text{H}_3\text{OS}]^+$, 7), 83 ($[\text{M-C}_9\text{H}_5\text{O}]^+$, 2), 75 (10).

4-(3-Oxo-3-phenylprop-1-in-1-yl)benzonnitril (3g)^[167]



$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}$
231.25 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IV wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Umkristallisation aus EtOAc

(12.0 mL) 547 mg (2.37 mmol, 79 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 145 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.26.

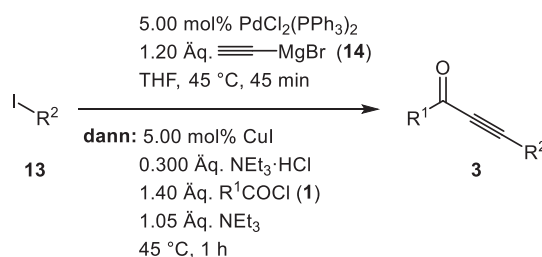
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.51-7.56 (m, 2 H), 7.65-7.69 (m, 1 H), 7.71-7.74 (m, 2 H), 7.75-7.79 (m, 2 H), 8.18-8.21 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 89.5 (C_{quart}), 89.8 (C_{quart}), 114.2 (C_{quart}), 118.0 (C_{quart}), 125.1 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 132.5 (CH), 133.4 (CH), 134.7 (CH), 136.6 (C_{quart}), 177.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 231 ([M]⁺, 37), 204 (16), 203 ([M-CO]⁺, 100), 154 ([M-C₆H₅]⁺, 51), 126 ([M-C₇H₅O]⁺, 6), 105 ([M-C₉H₄N]⁺, 8), 77 ([M-C₁₀H₄NO]⁺, 10).

6.8. Kumada-Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von Alkinonen **3**^[20]

6.8.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift V und experimentelle Details



In einem Schlenkrohr wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5.00 mol%) und, sofern fest, Aryliodid **13** (1.00 Äq.), vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre wurden Ethynylmagnesiumbromid (**14**) in THF (0.500 M, 1.20 Äq.) und, wenn flüssig, Aryliodid **13** (1.00 Äq.) hinzugegeben. Es wurde bei 45 °C 45 min lang gerührt (DC Kontrolle). Es erfolgte die Zugabe von Triethylaminhydrochlorid (0.300 Äq.). Nach fünf Minuten wurden Triethylamin (1.05 Äq.), Säurechlorid **1** (1.40 Äq.) und CuI (5.00 mol%) hinzugegeben und bei 45 °C 1 h lang gerührt. Die Reaktion wurde mit Natriumchlorid-Lösung (5.00 mL) abgebrochen und die wässrige Phase dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel ein Gemisch aus *n*-Hexan und EtOAc verwendet. Die experimentellen Details sind Tabelle 44 zu entnehmen.

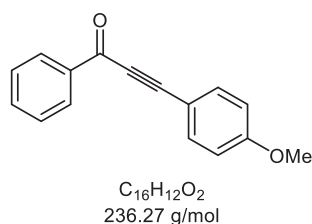
Tabelle 44: Experimentelle Details der Alkinone **3** ausgehend von Aryliodiden **13**.

Eintrag	Aryliodid 13 Einwaage	Ethynyl- magnesium bromid (14) Volumen	Säure- chlorid 1 Einwaage	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ / CuI Einwaage	$\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ / NEt_3 Einwaage	Alkinon 3 (Ausbeute)
1	4-Iodanisol (13a) 242 mg (1.01 mmol)	2.40 mL (1.20 mmol)	Benzoyl- chlorid (1a) 201 mg (1.42 mmol)	35.1 mg (50.0 μmol) / 9.50 mg (50.0 μmol)	43.1 mg (500 μmol) / 106 mg (1.05 mmol)	3h 205 mg (867 μmol , 87 %)
	<i>N,N</i> -Di- methyl-4- iodanilin (13b) 175 mg (710 μmol)		1a 143 mg (1.01 mmol)	25.0 mg (35.5 μmol) / 6.74 mg (35.5 μmol)	29.3 mg (210 μmol) / 75.0 mg (740 μmol)	3i 139 mg (560 μmol , 78 %)

Fortsetzung von Tabelle 44: Experimentelle Details der Alkinone **3** ausgehend von Aryliodiden **13**.

Eintrag	Aryliodid 13 Einwaage	Ethynyl- magnesium bromid (14) Volumen	Säure- chlorid 1 Einwaage	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ / CuI Einwaage	NEt ₃ ·HCl / NEt ₃ Einwaage	Alkinon 3 (Ausbeute)
3	4-Iod- benzotri- fluorid (13c) 279 mg (990 µmol)	2.40 mL (1.20 mmol)	1a 200 mg (1.41 mmol)	35.1 mg (50.0 µmol) / 9.50 mg (50.0 µmol)	43.1 mg (500 µmol) / 106 mg (1.05 mmol)	3j 130 mg (470 µmol, 47 %)
4	13a 1.40 g (6.00 mmol)	14.4 mL (7.20 mmol)	4-Methoxy- benzoyl- chlorid (1b) 1.45 g (8.40 mmol)	211 mg (300 µmol) / 57.0 mg (300 µmol)	248 mg (1.80 mmol) / 636 mg (6.30 mg)	3k 1.03 g (3.88 mmol, 65 %)
5	13c 840 mg (3.00 mmol)	7.20 mL (3.60 mmol)	1b 723 mg (4.20 mmol)	105 mg (150 µmol) / 28.5 mg (150 µmol)	124 mg (900 µmol) 318 mg (3.15 mmol)	3l 596 mg (1.96 mmol, 65 %)
6	13a 717 mg (3.00 mmol)	7.20 mL (3.60 mmol)	4-(Trifluor- methyl)- benzoyl- chlorid (1k) 894 mg (4.20 mmol)	105 mg (150 µmol) / 28.5 mg (150 µmol)	124 mg (900 µmol) 318 mg (3.15 mmol)	3m 598 mg (1.96 mmol, 66 %)
7	13b 247 mg (1.00 mmol)	2.40 mL (1.20 mmol)	1k 299 mg (1.40 mmol)	35.1 mg (50.0 µmol) / 9.50 mg (50.0 µmol)	43.1 mg (500 µmol) / 106 mg (1.05 mmol)	3n 273 mg (860 µmol, 86 %)

3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-in-1-on (3h)^[164]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) 205 mg (867 μmol, 87 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 72 °C.

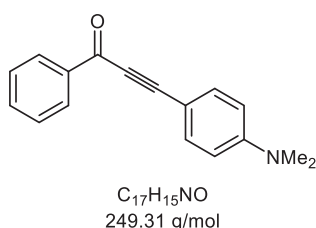
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.21.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.86 (s, 3 H), 6.89-6.97 (m, 2 H), 7.45-7.56 (m, 2 H), 7.59-7.68 (m, 3 H), 8.16-8.25 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 55.6 (CH₃), 87.0 (C_{quart}), 94.5 (C_{quart}), 112.1 (C_{quart}), 114.6 (CH), 128.7 (CH), 129.6 (CH), 134.0 (CH), 135.3 (CH), 137.2 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 178.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 237 ([M+H]⁺, 17), 236 ([M]⁺, 100), 209 (8), 208 ([M-CO]⁺, 51), 205 ([M-CH₃O]⁺, 5), 194 (9), 193 ([M-C₂H₃O]⁺, 62), 165 (44), 164 (11), 160 (10), 159 ([M-C₆H₅]⁺, 97), 144 ([M-C₇H₈]⁺, 16), 131 ([M-C₇H₅O]⁺, 5), 116 ([M-C₈H₈O]⁺, 15), 88 (12), 77 ([M-C₁₀H₇O₂]⁺, 16).

3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-1-phenylprop-2-in-1-on (3i)^[20]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Hilfe der Flash-Chromatographieanlage (Eluent: 19:1 *n*-Hexan/EtOAc) 139 mg (560 μmol, 78 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 124 °C.

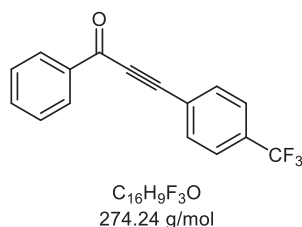
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.30.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.05 (s, 6 H), 6.63-6.71 (m, 2 H), 7.47-7.54 (m, 2 H), 7.54-7.64 (m, 3 H), 8.20-8.27 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 40.2 (CH_3), 88.0 (C_{quart}), 97.7 (C_{quart}), 105.8 (C_{quart}), 111.7 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 133.6 (CH), 135.3 (CH), 137.6 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 178.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 250 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 13), 249 ($[\text{M}]^+$, 71), 248 (22), 221 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 13), 205 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$, 11), 172 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 35), 167 (10), 166 (100), 165 (25), 144 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+$, 17), 120 ($[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_5\text{O}]^+$, 10), 119 (31), 118 (10), 105 ($[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 15), 104 (13), 91 (10), 77 ($[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}]^+$, 21), 42 ($[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}]^+$, 13).

1-Phenyl-3-[4-(trifluormethyl)phenyl]prop-2-in-1-on (3)^[168]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Umkristallisation aus *n*-Hexan (3.00 mL) 130 mg (470 μmol , 47 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 80 °C.

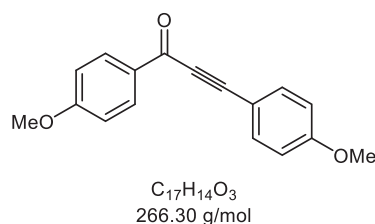
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.29.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.50-7.58 (m, 2 H), 7.62-7.73 (m, 3 H), 7.76-7.83 (m, 2 H), 8.18-8.25 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 88.2 (C_{quart}), 90.6 (C_{quart}), 123.7 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 272.6 Hz, C_{quart}), 124.1 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 1.8 Hz, C_{quart}), 125.8 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 3.8 Hz, CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 132.4 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 32.9 Hz, C_{quart}), 133.3 (CH), 134.6 (CH), 136.7 (C_{quart}), 177.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 275 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 8), 274 ($[\text{M}]^+$, 47), 247 (17), 246 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 100), 245 (7), 197 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 60), 98 (12), 77 ($[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_3\text{O}]^+$, 8).

1,3-Bis(4-methoxyphenyl)prop-2-in-1-on (3k)^[169]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 → 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Umkristallisation aus *n*-Hexan (12.0 mL) 1.03 g (3.88 mmol, 65 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 72 °C.

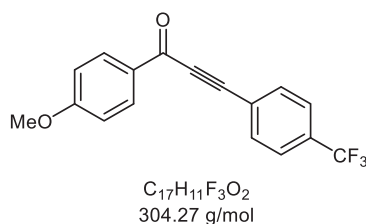
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.17.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.86 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 6.90-6.95 (m, 2 H), 6.96-7.01 (m, 2 H), 7.58-7.67 (m, 2 H), 8.15-8.25 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 55.6 (CH₃), 55.7 (CH₃), 86.9 (C_{quart}), 93.6 (C_{quart}), 112.3 (C_{quart}), 114.0 (CH), 114.5 (CH), 130.6 (C_{quart}), 132.0 (CH), 135.1 (CH), 161.7 (C_{quart}), 164.5 (C_{quart}), 176.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 267 ([M+H]⁺, 18), 266 ([M]⁺, 100), 238 ([M-CO]⁺, 56), 224 (11), 223 (63), 195 (13), 159 ([M-C₇H₇O]⁺, 41), 119 ([M-C₁₀H₉O₂]⁺, 14).

1-(4-Methoxyphenyl)-3-[4-(trifluormethyl)phenyl]prop-2-in-1-on (3l)^[170]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Umkristallisation aus *n*-Hexan (11.0 mL) 596 mg (1.96 mmol, 65 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 105 °C.

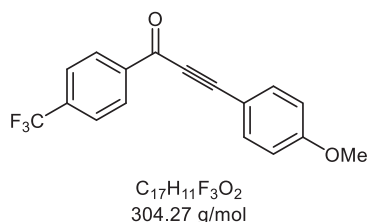
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.16.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.90 (s, 3 H), 6.94-7.01 (m, 2 H), 7.62-7.82 (m, 4 H), 8.11-8.22 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 55.8 (CH_3), 88.4 (C_{quart}), 89.9 (C_{quart}), 114.2 (CH), 121.9 (C_{quart}), 124.3 (C_{quart}), 125.7 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.8$ Hz, CH), 130.1 (C_{quart}), 132.2 (CH), 133.2 (CH), 164.9 (C_{quart}), 176.4 (C_{quart}). C_{quart} der CF_3 -Gruppe fehlt aufgrund von Signalüberlappungen.

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 305 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 13), 304 ($[\text{M}]^+$, 76), 277 (17), 276 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 100), 261 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, 60), 233 (40), 232 (14), 197 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]^+$, 48), 183 (13), 169 ($[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 7), 138 (11), 135 ($[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_4\text{F}_3]^+$, 31), 92 (14), 77 ($[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_3\text{O}_2]^+$, 13).

3-(4-Methoxyphenyl)-1-[4-(trifluormethyl)phenyl]prop-2-in-1-on (3m)^[170]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 10:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Umkristallisation aus *n*-Hexan (26.0 mL) 598 mg (1.97 mmol, 66 %) des gewünschten Produktes in Form eines beigen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 118-120 °C.

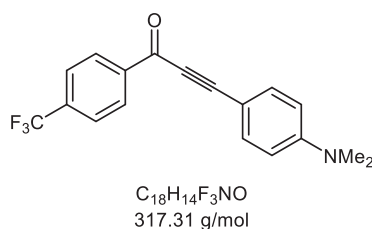
R_f (*n*-Hexan/EtOAc 20:1) = 0.27.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.87 (s, 3 H), 6.90-7.01 (m, 2 H), 7.61-7.70 (m, 2 H), 7.74-7.81 (m, 2 H), 8.32 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 55.6 (CH_3), 86.9 (C_{quart}), 96.0 (C_{quart}), 111.5 (C_{quart}), 114.7 (CH), 123.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 272.8$ Hz, C_{quart}), 125.8 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.8$ Hz, CH), 129.9 (CH), 135.1 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.7$ Hz, C_{quart}), 135.5 (CH), 139.7 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 176.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 305 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 12), 304 ($[\text{M}]^+$, 59), 276 (16), 261 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, 12), 159 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3]^+$, 100), 145 ($[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 7), 144 (12).

3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-1-[4-(trifluormethyl)phenyl]prop-2-in-1-on (3n)^[20]



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 20:1 *n*-Hexan/EtOAc) 273 mg (860 μ mol, 86 %) des gewünschten Produktes in Form eines roten Feststoffs gewonnen.

Smp.: 118 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.33.

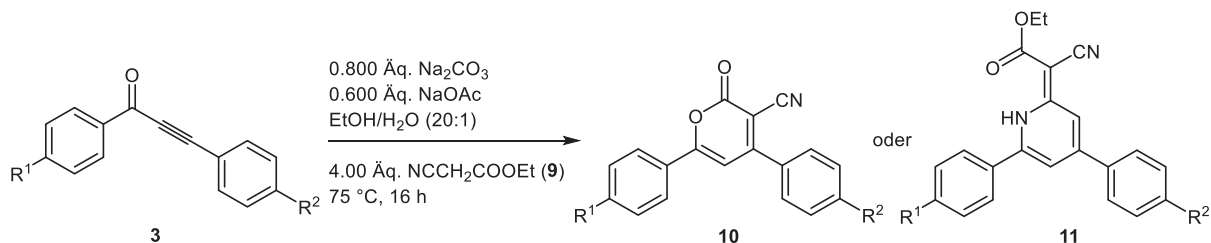
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.07 (s, 6 H), 6.63-6.71 (m, 2 H), 7.53-7.62 (m, 2 H), 7.72-7.82 (m, 2 H), 8.29-8.35 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 40.2 (CH₃), 88.2 (C_{quart}), 99.5 (C_{quart}), 105.2 (C_{quart}), 111.7 (CH), 125.7 (q, J_{C-F} = 3.8 Hz, CH), 129.7 (CH), 134.7 (q, J_{C-F} = 32.5 Hz, C_{quart}), 135.5 (CH), 140.2 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 176.6 (C_{quart}). Das C_{quart} der CF₃-Gruppe fehlt aufgrund von Signalüberlappungen.

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 317 ([M]⁺, 100), 316 (44), 289 ([M-CO]⁺, 13), 288 (27), 273 ([M-C₂H₆N]⁺, 10), 173 ([M-C₁₀H₁₀N]⁺, 12), 172 (54), 145 ([M-C₁₁H₁₀NO]⁺, 100), 144 (35).

6.9. Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion Darstellung von 3-Cyano- α -pyronen **10** und 1*H*-Pyridinen **11**

6.9.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift VI und experimentelle Details



In einem Schlenkrohr wurde Alkinon **3** (1.00 Äq) vorgelegt und in Ethanol (0.5 M) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Natriumcarbonat (0.800 Äq.), Natriumacetat (0.600 Äq.), Wasser (5.60 Äq.) und Ethylcyanoacetat (**9**) (4.00 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 75 °C 16 h lang gerührt. Es wurden Dichlormethan (5.00 mL) und Natronlauge/Eisensulfat-Lösung (5.00 mL) hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel ein Gemisch aus *n*-Hexan und EtOAc verwendet, und das Rohprodukt anschließend mit heißem Ethanol gewaschen. Die experimentellen Details sind Tabelle 45 zu entnehmen.

Tabelle 45: Experimentelle Details der 3-Cyano- α -pyrone **10** und 1*H*-Pyridine **11**.

Eintrag	Alkinon 3 Einwaage	Natriumcarbonat / Natriumacetat Einwaage	Ethylcyano- acetat (9) Einwaage	3-Cyano- α -pyron 10 (Ausbeute)	1 <i>H</i> -Pyridin 11 (Ausbeute)
1	3a R ¹ = H, R ² = H 103 mg (500 μ mol)	43.0 mg (400 μ mol) / 25.0 mg (300 μ mol)	231 mg (2.00 mmol)	-	11a 95.0 mg (278 μ mol, 56 %)
2	3b R ¹ = OMe, R ² = H 118 mg (500 μ mol)	43.0 mg (400 μ mol) / 25.0 mg (300 μ mol)	231 mg (2.00 mmol)	10b 106 mg (350 μ mol, 70 %)	-
3	3c R ¹ = NMe ₂ , R ² = H 249 mg (1.00 mmol)	86.0 mg (800 μ mol) / 50.0 mg (600 μ mol)	462 mg (4.00 mmol)	10c 37.0 mg (120 μ mol, 12 %)	-

Fortsetzung von Tabelle 45: Experimentelle Details der 3-Cyano- α -pyrone **10** und 1*H*-Pyridine **11**.

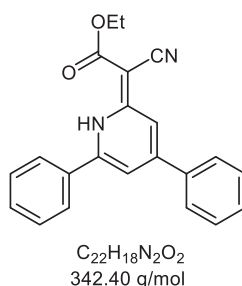
Eintrag	Alkinon 3 Einwaage	Natriumcarbonat / Natriumacetat Einwaage	Ethylcyano- acetat (9) Einwaage	3-Cyano- α -pyron 10 (Ausbeute)	1 <i>H</i> -Pyridin 11 (Ausbeute)
4	3d R ¹ = CF ₃ , R ² = H 823 mg (3.00 mmol)	254 mg (2.40 mmol) / 149 mg (1.80 mmol)	1.39 g (12.0 mmol)	-	11b 270 mg (660 μ mol, 22 %)
5	3e R ¹ = CN, R ² = H 463 mg (2.00 mmol)	172 mg (1.60 mmol) / 100 mg (1.20 mmol)	924 mg (8.00 mmol)	-	11c 147 mg (400 μ mol, 20 %)
6	3h R ¹ = H, R ² = OMe 945 mg (4.00 mmol)	344 mg (3.20 mmol) / 200 mg (2.40 mmol)	1.85 g (16.0 mmol)	10d 993 mg (3.27 mmol, 82 %)	-
7	3i R ¹ = H, R ² = NMe ₂ 324 mg (1.30 mmol)	112 mg (1.04 mmol) / 65.0 mg (780 μ mol)	600 mg (5.20 mmol)	10e 251 mg (810 μ mol, 62%)	-
8	3j R ¹ = H, R ² = CF ₃ 1.40 g (5.00 mmol)	430 mg (4.00 mmol) / 250 mg (3.00 mmol)	2.31 g (20.0 mmol)	-	11d 513 mg (1.25 mmol, 25 %)
9	3g R ¹ = H, R ² = CN 463 mg (2.00 mmol)	172 mg (1.60 mmol) / 100 mg (1.20 mmol)	924 mg (8.00 mmol)	-	11e 18.0 mg (50.0 μ mol, 2 %)
10	3k R ¹ = OMe, R ² = OMe 932 mg (3.50 mmol)	301 mg (2.80 mmol) / 175 mg (2.10 mmol)	1.62 g (14.0 mmol)	10f 530 mg (1.59 μ mol, 45 %)	-
11	3l R ¹ = OMe, R ² = CF ₃ 456 mg (1.50 mmol)	129 mg (1.20 mmol) / 75.0 mg (90.0 μ mol)	693 mg (6.00 mmol)	-	11f 242 mg (550 μ mol, 37 %)
12	3m R ¹ = CF ₃ , R ² = OMe 456 mg (1.50 mmol)	129 mg (1.20 mmol) / 75.0 mg (90.0 μ mol)	693 mg (6.00 mmol)	-	11g 263 mg (600 μ mol, 40 %)

Fortsetzung von Tabelle 45: Experimentelle Details der 3-Cyano- α -pyrone **10** und 1*H*-Pyridin **11**.

Eintrag	Alkinon 3 Einwaage	Natriumcarbonat / Natriumacetat Einwaage	Ethylcyano- acetat (9) Einwaage	3-Cyano- α -pyron 10 (Ausbeute)	1 <i>H</i> -Pyridin 11 (Ausbeute)
13	3n R ¹ = CF ₃ , R ² = NMe ₂ 69.0 mg (200 μ mol)	18.0 mg (160 μ mol) / 10.0 mg (120 μ mol)	93.0 mg (800 μ mol)	10g 54.6 mg (140 μ mol, 71 %)	-

Ethyl-(*Z*)-2-Cyano-2-(4,6-diphenyl-1*H*-pyridin-2-yliden)acetat (**11a**)

Laborjournal: NB309-2/NB452

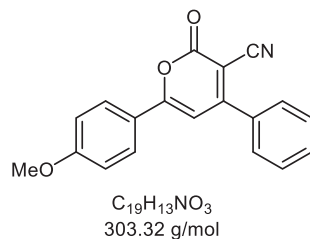


Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 \rightarrow 1:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (2.00 mL) 95.0 mg (560 μ mol, 56 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Analytische Daten siehe Kapitel 6.6, Seite 175.

6-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10b)

Laborjournal: NB362/NB474



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 3:1 → 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (10.0 mL) 106 mg (350 µmol, 70 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 225-230 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.11.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.90 (s, 3 H), 6.81 (s, 1 H), 6.97-7.04 (m, 2 H), 7.51-7.62 (m, 3 H), 7.69-7.75 (m, 2 H), 7.85-7.94 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 56.2 (CH₃), 94.5 (C_{quart}), 103.7 (CH), 115.2 (CH), 115.8 (C_{quart}), 126.9 (C_{quart}), 127.0 (CH), 129.8 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (C_{quart}), 133.1 (CH), 160.1 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 304 ([M+H]⁺, 19), 303 ([M]⁺, 82), 300 (17), 276 (20), 275 ([M-CO]⁺, 100), 260 ([M-CO₂]⁺, 20), 232 (19), 221 ([M-C₃NO₂]⁺, 14), 135 (36), 107 ([M-C₁₂H₆NO₂]⁺, 11), 77 ([M-C₁₃H₈NO₃]⁺, 15).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2965 (w), 2901 (w), 2839 (w), 2361 (w), 2311 (w), 2220 (w), 1717 (m), 1622 (w), 1603 (m), 1574 (m), 1522 (m), 1496 (m), 1494 (m), 1456 (m), 1423 (w), 1385 (w), 1352 (w), 1303 (m), 1261 (m), 1248 (m), 1190 (m), 1157 (m), 1123 (w), 1080 (m), 1055 (m), 1032 (m), 1016 (m), 947 (w), 835 (s), 775 (s), 745 (w), 692 (s).

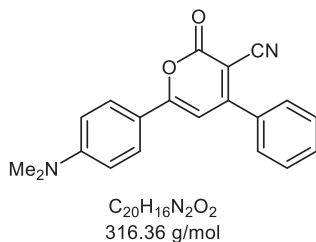
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 254 (10300), 271 (11500), 312 (9600), 404 (21900).

Emission (Festkörper): λ_{max} [nm] = 540.

EA für C₁₉H₁₃NO₃ [303.1]: ber.: C: 75.24, H: 4.32, N: 4.62; gef.: C: 75.29, H: 4.27, N: 4.59.

6-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10c)

Laborjournal: NB380-2/NB502



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 1:1 → 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (2.00 mL) 37.0 mg (120 μmol, 12 %) des gewünschten Produktes in Form eines violetten Feststoffs gewonnen.

Smb.: 224-253 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 1:1) = 0.35.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.10 (s, 6 H), 6.69 (s, 1 H), 6.69-6.75 (m, 2 H), 7.51-7.58 (m, 3 H), 7.67-7.73 (m, 2 H), 7.78-7.85 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 40.2 (CH_3), 91.1 (C_{quart}), 100.1 (CH), 111.8 (CH), 115.7 (C_{quart}), 116.5 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 131.6 (CH), 135.3 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}), 164.1 (C_{quart}), 164.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 317 ($[M+H]^+$, 15), 216 ($[M]^+$, 66), 293 (11), 289 ($[M-CN]^+$, 11), 288 ($[M-CO]^+$, 51), 287 (19), 167 ($[M-C_9H_{11}NO]^+$, 18), 150 (11), 149 ($[M-C_{11}H_5NO]^+$, 100), 148 (20), 144 (13), 127 ($[M-C_{11}H_{11}NO_2]^+$, 12), 85 (13), 71 (22), 57 (18), 43 ($[M-C_{18}H_{11}NO_2]^+$, 13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3092 (w), 2901 (w), 2864 (w), 2812 (w), 2212 (w), 1708 (m), 1706 (m), 1609 (m), 1589 (m), 1570 (m), 1530 (m), 1497 (m), 1491 (m), 1482 (m), 1478 (m), 1473 (m), 1467 (m), 1458 (m), 1433 (m), 1375 (m), 1252 (m), 1209 (m), 1171 (m), 1125 (m), 1082 (m), 1059 (m), 995 (m), 953 (m), 924 (w), 853 (m), 818 (s), 795 (m), 750 (m), 748 (m), 692 (s).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) = 294 (18800), 482 (47300).

Emission (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm^{-1}]) = 567 (3100).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH_2Cl_2): Φ_f = 0.99.

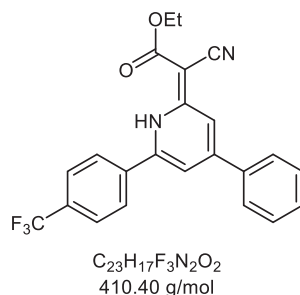
Emission (Festkörper): λ_{max} [nm] = 694.

Fluoreszenzquantenausbeute (Festkörper): Φ_f = 0.11.

EA für $C_{20}H_{16}N_2O_2$ [316.1]: ber.: C: 75.93, H: 5.10, N: 8.86; gef.: C: 75.74, H: 5.19, N: 8.56.

Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-{4-phenyl-6-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1H-pyridin-2-yliden}-acetat (11b)

Laborjournal: NB344-2/NB480



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 1:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (4.00 mL) 270 mg (660 μmol, 22 %) des gewünschten Produktes in Form eines hellorange n Feststoffs gewonnen.

Smp.: 170 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.14.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.29 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.18 (dd, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.49 (dd, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.51-7.57 (m, 3 H), 7.65-7.75 (m, 2 H), 7.81-7.88 (m, 2 H), 7.89-7.97 (m, 2 H), 14.62 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.7 (CH₃), 60.7 (CH₂), 63.4 (C_{quart}), 110.2 (CH), 116.3 (CH), 119.4 (C_{quart}), 123.6 (q, *J*_{C-F} = 273 Hz, C_{quart}), 126.6 (CH), 127.0 (q, *J*_{C-F} = 3.7 Hz, CH), 127.3 (CH), 129.5 (CH), 130.8 (CH), 133.1 (q, *J*_{C-F} = 33.0 Hz, C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 152.6 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}), 171.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 410 ([M]⁺, 8), 365 ([M-C₂H₅O]⁺, 3), 339 (22), 338 ([M-C₃H₄O₂]⁺, 100), 337 (17), 299 ([M-C₅H₅NO₂]⁺, 4), 149 ([M-C₁₆H₁₂F₃]⁺, 11), 77 ([M-C₁₇H₁₂F₃N₂O₂]⁺, 4).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3049 (w), 2994 (w), 2941 (w), 2203 (m), 1626 (m), 1599 (m), 1574 (m), 1504 (w), 1445 (w), 1395 (w), 1368 (m), 1321 (s), 1304 (s), 1283 (s), 1177 (m), 1126 (s), 1090 (m), 1074 (s), 1043 (m), 1030 (w), 1016 (m), 884 (m), 854 (m), 841 (m), 764 (s), 743 (w), 700 (m), 667 (w), 642 (w).

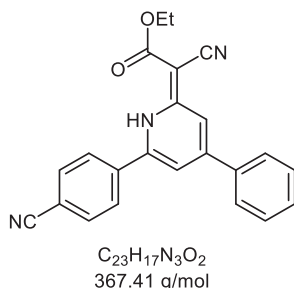
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 272 (27000), 326 (17500), 424 (8900).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 565 (5600).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.01.

Emission (Festkörper): λ_{max} [nm] = 604.

EA für C₂₃H₁₇F₃N₂O₂ [410.1]: ber.: C: 67.31, H: 4.18, N: 6.83; gef.: C: 67.39, H: 4.28, N: 6.66.

Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-[6-(4-cyanophenyl)-4-phenyl-1H-pyridin-2-yliden]acetat (11c)**Laborjournal: NB354/NB483**

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 1:1 *n*-Hexan/ EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (4.00 mL) 147 mg (400 μmol, 20 %) des gewünschten Produktes in Form eines orangen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 225-228 °C.**R_f** (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.36.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.18 (dd, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.51 (dd, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.52-7.57 (m, 3 H), 7.64-7.73 (m, 2 H), 7.84-7.97 (m, 4 H), 14.64 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.7 (CH₃), 60.8 (CH₂), 63.7 (C_{quart}), 110.5 (CH), 114.9 (C_{quart}), 116.8 (CH), 117.8 (C_{quart}), 119.2 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 129.6 (CH), 130.9 (CH), 133.7 (CH), 136.5 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 152.6 (C_{quart}), 156.2 (C_{quart}), 171.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 368 ([M+H]⁺, 10), 367 ([M]⁺, 36), 322 ([M-C₂H₅O]⁺, 12), 321 (15), 296 ([M-C₃H₅NO]⁺, 29), 295 (100), 294 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 14), 293 (13), 270 (11), 265 ([M-C₇H₄N]⁺, 8), 77 ([M-C₁₇H₁₂N₃O₂]⁺, 4).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3080 (w), 3003 (w), 2918 (w), 2189 (m), 1624 (m), 1589 (m), 1578 (m), 1510 (w), 1508 (m), 1489 (m), 1466 (w), 1439 (m), 1391 (w), 1371 (m), 1344 (w), 1312 (m), 1285 (s), 1219 (w), 1177 (m), 1136 (w), 1090 (m), 1082 (m), 1042 (m), 1016 (w), 980 (m), 949 (w), 920 (w), 862 (s), 841 (s), 760 (s), 758 (s), 712 (w), 692 (s), 638 (m), 625 (m), 615 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 280 (37600), 333 (17300), 431 (9500).

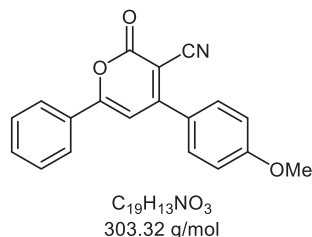
Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 585 (6100).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.01.

EA für C₂₃H₁₇N₃O₂ [367.1]: ber.: C: 75.19, H: 4.66, N: 11.44; gef.: C: 75.02, H: 4.64, N: 11.15.

4-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10d)

Laborjournal: NB363-2/NB490



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 0:1 *n*-Hexan/EtOAc → CH₂Cl₂) und Waschen mit heißem Ethanol (20.0 mL) 993 mg (3.72 mmol, 82 %) des gewünschten Produktes in Form eines hellgelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 227-238 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.36.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.91 (s, 3 H), 6.93 (s, 1 H), 7.04-7.10 (m, 2 H), 7.48-7.60 (m, 3 H), 7.74-7.79 (m, 2 H), 7.90-7.94 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 55.8 (CH₃), 94.1 (C_{quart}), 103.0 (CH), 114.9 (CH), 115.3 (C_{quart}), 126.4 (C_{quart}), 126.7 (CH), 129.5 (CH), 130.3 (CH), 132.7 (CH), 159.6 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}).

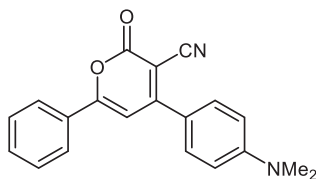
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 304 (22), 303 ([M]⁺, 83), 276 (22), 275 ([M-CO]⁺, 100), 232 (15), 221 ([M-C₃NO₂]⁺, 19), 204 (11), 170 (12), 127 (7), 105 (53), 77 ([M-C₁₃H₈NO₃]⁺, 34).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2988 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2220 (w), 1720 (m), 1717 (m), 1595 (m), 1580 (m), 1492 (s), 1489 (s), 1472 (m), 1456 (m), 1443 (m), 1408 (w), 1385 (m), 1356 (m), 1317 (m), 1304 (m), 1271 (s), 1246 (m), 1206 (m), 1184 (s), 1121 (m), 1076 (m), 1049 (m), 1022 (m), 999 (w), 839 (m), 826 (s), 758 (s), 731 (w), 692 (s), 673 (m), 642 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 258 (19700), 358 (30400).

Emission (Festkörper): λ_{max} [nm] = 489.

EA für C₁₉H₁₃NO₃ [303.1]: ber.: C: 75.24, H: 4.32, N: 4.62; gef.: C: 74.98, H: 4.29, N: 4.44.

4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10e)**Laborjournal: NB484**

$C_{20}H_{16}N_2O_2$
316.36 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 1:1 → 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (5.00 mL) 255 mg (810 μ mol, 62 %) des gewünschten Produktes in Form eines roten Feststoffs gewonnen.

Smb.: 190-200 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.23.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.11 (s, 6 H), 6.82-6.91 (m, 2 H), 6.95 (s, 1 H), 7.45-7.59 (m, 3 H), 7.76-7.84 (m, 2 H), 7.87-7.97 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 40.6 (CH_3), 91.4 (C_{quart}), 102.6 (CH), 112.5 (CH), 116.3 (C_{quart}), 121.4 (C_{quart}), 126.5 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (C_{quart}), 132.3 (CH), 152.7 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 317 ($[M+H]^+$, 22), 316 ($[M]^+$, 100), 215 (21), 288 ($[M-CO]^+$, 20), 287 (14), 144 (11), 105 (48), 77 ($[M-C_{14}H_{11}N_2O_2]^+$, 21).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3094 (w), 3061 (w), 2220 (m), 1717 (m), 1601 (m), 1576 (m), 1533 (m), 1493 (m), 1387 (m), 1373 (m), 1348 (m), 1238 (m), 1209 (m), 1157 (m), 1053 (w), 1016 (m), 995 (m), 941 (m), 824 (s), 806 (m), 773 (s), 764 (s), 691 (s), 665 (m).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) = 255 (25600), 289 (23300), 375 (39600), 453 (40600).

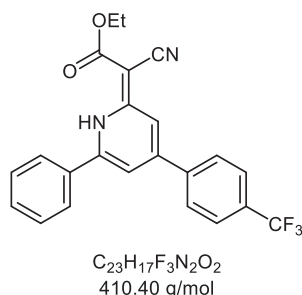
Emission (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm^{-1}]) = 634 (6300).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH_2Cl_2): Φ_f = 0.01.

EA für $C_{20}H_{16}N_2O_2$ [316.1]: ber.: C: 75.93, H: 5.10, N: 8.86; gef.: C: 76.08, H: 4.89, N: 8.56.

Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-{4-phenyl-6-[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyridin-2-yliden}-acetat (11d)

Laborjournal: NB368



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 12:1 → 5:1 → 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (5.00 mL) 513 mg (1.25 mmol, 25 %) des gewünschten Produktes in Form eines orangen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 223-233 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.51.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.12 (dd, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.44 (dd, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.56-7.63 (m, 3 H), 7.78-7.84 (m, 6 H), 14.57 (s, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 14.7 (CH₃), 60.6 (CH₂), 63.5 (C_{quart}), 109.2 (CH), 116.0 (CH), 119.5 (C_{quart}), 123.9 (q, *J*_{C-F} = 273 Hz, C_{quart}), 126.1 (CH), 126.2-126.7 (m, CH), 127.8 (CH), 130.1 (CH), 131.6 (CH), 132.3 (C_{quart}), 132.4 (q, *J*_{C-F} = 32.9 Hz, C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}), 171.0 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 411 ([M]⁺, 24), 366 (24), 365 ([M-C₂H₅O]⁺, 100), 339 (12), 338 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 53), 337 (38), 308 (8), 240 (23), 149 ([M-C₁₆H₁₂F₃]⁺, 11).

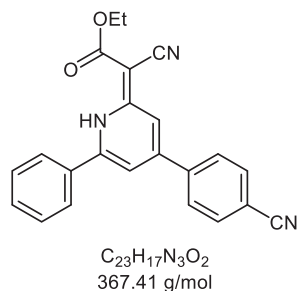
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3092 (w), 2992 (w), 2963 (w), 2193 (m), 1625 (m), 1620 (m), 1597 (m), 1577 (m), 1506 (w), 1466 (w), 1413 (w), 1396 (w), 1369 (w), 1308 (m), 1300 (m), 1283 (s), 1258 (m), 1165 (m), 1115 (s), 1092 (m), 1082 (m), 1071 (m), 1045 (s), 1030 (m), 1015 (m), 980 (m), 976 (m), 920 (w), 885 (w), 874 (w), 837 (s), 829 (m), 764 (s), 685 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 274 (32000), 321 (18100), 428 (10000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 565 (5700).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.01.

EA für C₂₃H₁₇F₃N₂O₂ [410.1]: ber.: C: 67.31, H: 4.18, N: 6.83; gef.: C: 67.50, H: 4.32, N: 6.70.

Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-[6-(4-cyanophenyl)-4-phenyl-1H-pyridin-2-yliden]acetat (11e)**Laborjournal: NB476**

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 1:1 → 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (2.00 mL) 18.0 mg (50.0 μmol, 2 %) des gewünschten Produktes in Form eines orangen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 230-234 °C.**R_f** (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.33.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.08 (dd, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.42 (dd, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.56-7.64 (m, 3 H), 7.76-7.85 (m, 6 H), 14.57 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.7 (CH₃), 60.7 (CH₂), 63.8 (C_{quart}), 108.8 (CH), 114.2 (C_{quart}), 116.2 (CH), 118.2 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 126.1 (CH), 128.0 (CH), 130.1 (CH), 131.7 (CH), 132.2 (C_{quart}), 133.2 (CH), 141.4 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}), 170.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 368 ([M+H]⁺, 12), 367 ([M]⁺, 48), 296 (28), 295 ([M-C₃H₄O₂]⁺, 294 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 293 (16), 270 (12), 265 ([M-C₇H₄N]⁺, 12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3092 (w), 3042 (w), 2988 (w), 2922 (w), 2851 (w), 2229 (w), 2210 (m), 2197(m), 1624 (m), 1597 (s), 1578 (m), 1501 (m), 1489 (m), 1462 (w), 1410 (m), 1393 (m), 1366 (m), 1310 (s), 1292 (s), 1281 (m), 1258 (m), 1173 (m), 1092 (m), 1078 (m), 1047 (m), 1032 (m), 1003 (m), 982 (m), 874 (m), 849 (m), 826 (m), 762 (s), 733 (w), 681 (m), 637 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 283 (36000), 322 (15600), 434 (8600).

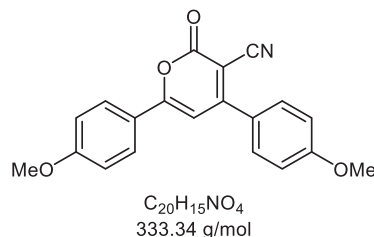
Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 579 (5800).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.01.

HRMS (ESI): *m/z* (C₂₃H₁₇N₃O₂⁺): ber.: 368.1399; gef.: 368.1399.

4,6-Bis(4-methoxyphenyl)-2-oxo-2H-pyran-3-carbonitril (10f)

Laborjournal: NB504-2



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 2:1 *n*-Hexan/EtOAc → 1:1 EtOAc/CH₂Cl₂) und Waschen mit heißem Ethanol (50.0 mL) 530 mg (1.59 mmol, 45 %) des gewünschten Produktes in Form eines hellgelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 236 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.30.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.89 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 6.81 (s, 1 H), 6.79 -7.03 (m, 2 H), 7.04-7.09 (m, 2 H), 7.71-7.78 (m, 2 H), 7.85-7.92 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 55.8 (CH₃), 92.7 (C_{quart}), 101.6 (CH), 114.85 (CH), 114.93 (CH), 115.5 (C_{quart}), 122.9 (C_{quart}), 126.7 (C_{quart}), 128.7 (CH), 130.2 (CH), 159.9 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 163.36 (C_{quart}), 163.44 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 334 ([M+H]⁺, 11), 333 ([M]⁺, 47), 306 (16), 305 ([M-CO]⁺, 77), 262 ([M-C₂HNO₂]⁺, 14), 135 ([M-C₁₂H₈NO₂]⁺, 100), 107 ([M-C₁₃H₈NO₃]⁺, 13), 92 ([M-C₁₄H₁₁NO₃]⁺, 21), 77 ([M-C₁₄H₁₀NO₄]⁺, 23).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3100 (w), 3080 (w), 2220 (w), 1720 (s), 1717 (s), 1597 (s), 1578 (m), 1495 (s), 1489 (s), 1449 (m), 1418 (m), 1391 (m), 1360 (m), 1319 (w), 1302 (m), 1271 (s), 1246 (s), 1209 (m), 1182 (s), 1126 (m), 1051 (w), 1032 (s), 945 (w), 843 (m), 822 (s), 766 (m), 735 (w), 695 (w), 675 (m).

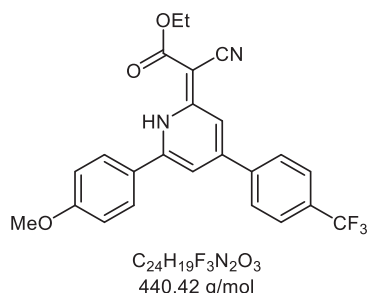
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 254 (15000), 364 (25600), 400 (25100).

Emission (Festkörper): λ_{max} [nm] = 526.

EA für C₂₀H₁₅NO₄ [333.1]: ber.: C: 72.06, H: 4.54, N: 4.20; gef.: C: 71.98, H: 4.57, N: 4.11.

Ethyl-(Z)-2-cyano-2-[6-(4-methoxyphenyl)-4-[4-(trifluoromethyl)phenyl]pyridin-2(1H)-yliden]acetat (11f)

Laborjournal: NB516



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 1:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (10.0 mL) 242 mg (550 μmol, 37 %) des gewünschten Produktes in Form eines hellgelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 214-226 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.15.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.06 (dd, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.07-7.17 (m, 2 H), 7.37 (dd, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.72-7.87 (m, 6 H), 14.52 (s, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.8 (CH₃), 55.8 (CH₃), 60.5 (CH₂), 63.1 (C_{quart}), 108.3 (CH), 115.0 (CH), 115.5 (CH), 119.7 (C_{quart}), 123.9 (q, *J*_{C-F} = 272.5 Hz, C_{quart}), 124.4 (C_{quart}), 126.4 (q, *J*_{C-F} = 3.5 Hz, CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 132.3 (q, *J*_{C-F} = 32.7 Hz, C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 146.4 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 171.0 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 441 ([M+H]⁺, 24), 440 ([M]⁺, 100), 417 (21), 406 (12), 395 ([M-C₂H₅O]⁺, 24), 394 (55), 372 (16), 369 (32), 368 ([M-C₃H₄O₂]⁺, 79), 351 (15), 345 ([M-C₃H₈O₂F]⁺, 28), 344 (11), 343 (36), 325 ([M-C₃H₆OF₃]⁺, 11), 323 (22).

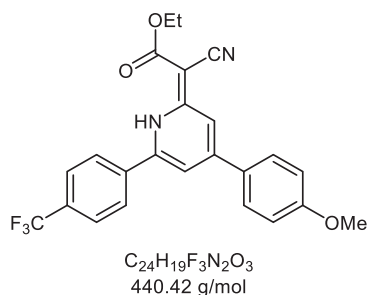
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3102 (w), 2986 (w), 2945 (w), 2193 (m), 1610 (m), 1597 (m), 1574 (m), 1518 (m), 1493 (w), 1416 (w), 1395 (w), 1368 (w), 1325 (m), 1310 (m), 1285 (s), 1261 (w), 1198 (m), 1171 (m), 1105 (s), 1096 (s), 1070 (s), 1043 (m), 1024 (m), 1015 (m), 988 (m), 878 (w), 831 (s), 826 (s), 800 (m), 764 (w), 638 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 261 (26200), 306 (28400), 429 (10400).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 557 (5400).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.02.

EA für C₂₄H₁₉F₃N₂O₃ [440.1]: ber.: C: 65.45, H: 4.35, N: 6.36; gef.: C: 65.41, H: 4.44, N: 6.00.

Ethyl-(Z)-2-cyano-2-{4-(4-methoxyphenyl)-6-[4-(trifluoromethyl)phenyl]pyridin-2(1H)-yliden}acetat (11g)**Laborjournal: NB510-2**

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 1:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (7.00 mL) 263 mg (600 μmol, 40 %) des gewünschten Produktes in Form eines hellgelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 200-202 °C.**R_f** (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.50.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 4.29 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.99-7.07 (m, 2 H), 7.16 (dd, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.45 (dd, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.64-7.71 (m, 2 H), 7.81-7.95 (m, 4 H), 14.54 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.7 (CH₃), 55.7 (CH₃), 60.6 (CH₂), 63.0 (C_{quart}), 109.8 (CH), 114.9 (CH), 115.1 (CH), 119.7 (C_{quart}), 126.6 (CH), 127.0 (q, *J*_{C-F} = 3.7 Hz, CH), 128.6 (CH), 128.8 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 171.2 (C_{quart}). Das C_{quart} der CF₃-Gruppe fehlt aufgrund von Signalüberlappungen.

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 441 ([M+H]⁺, 14), 440 ([M]⁺, 51), 395 ([M-C₂H₅O]⁺, 14), 394 (20), 369 (27), 368 ([M-C₃H₄O₂]⁺, 100), 343 (19), 325 (12), 323 (12), 152 ([M-C₁₇H₁₁F₃O]⁺, 11), 132 ([M-C₁₅H₁₁F₃N₂O₂]⁺, 10).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3030 (w), 2941 (w), 2845 (w), 2187 (m), 1628 (m), 1601 (m), 1578 (m), 1521 (m), 1485 (w), 1441 (w), 1400 (w), 1331 (m), 1300 (m), 1287 (m), 1244 (m), 1173 (m), 1126 (m), 1098 (m), 1072 (m), 1042 (m), 1032 (w), 1017 (w), 988 (w), 861 (w), 826 (s), 768 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 260 (20300), 324 (43800), 420 (10000).

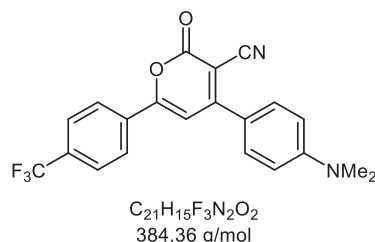
Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 562 (6000).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.02.

EA für C₂₄H₁₉F₃N₂O₃ [440.1]: ber.: C: 65.45, H: 4.35, N: 6.36; gef.: C: 65.64, H: 4.46, N: 6.24.

4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-oxo-6-[4-(trifluormethyl)phenyl]-2H-pyran-3-carbonitril (10g)

Laborjournal: NB329-3/NB518



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VI wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: 15:1 → 5:1 → 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und Waschen mit heißem Ethanol (2.00 mL) 54.6 mg (140 µmol, 71 %) des gewünschten Produktes in Form eines roten Feststoffs gewonnen.

Smb.: 246-265 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.39.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.11 (s, 6 H), 6.74-6.82 (m, 2 H), 7.02 (s, 1 H), 7.73-7.79 (m, 2 H), 7.79-7.86 (m, 2 H), 7.98-8.06 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 40.2 (CH₃), 91.8 (C_{quart}), 103.9 (CH), 111.8 (CH), 116.2 (C_{quart}), 119.8 (C_{quart}), 123.6 (q, *J*_{C-F} = 273 Hz, C_{quart}), 126.3-126.6 (m, CH), 126.8 (CH), 130.6 (CH), 133.6 (q, *J*_{C-F} = 33.0 Hz, C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 384 ([M]⁺, 100), 383 (32), 183 ([M-C₁₁H₁₀N₂O₂]⁺, 11), 173 (25), 145 ([M-C₁₄H₁₁N₂O₂]⁺, 18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3088 (w), 2922 (w), 2878 (w), 2218 (w), 1701 (s), 1601 (m), 1574 (m), 1547 (m), 1516 (w), 1489 (m), 1466 (w), 1427 (w), 1414 (w), 1383 (m), 1352 (m), 1321 (s), 1258 (m), 1242 (m), 1223 (m), 1211 (m), 1163 (s), 1138 (m), 1111 (s), 1069 (s), 1051 (m), 1011 (m), 953 (m), 855 (m), 826 (s), 814 (s), 764 (m), 745 (m), 731 (w), 708 (w), 650 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 251 (16200), 309 (13900), 372 (20200), 465 (21600).

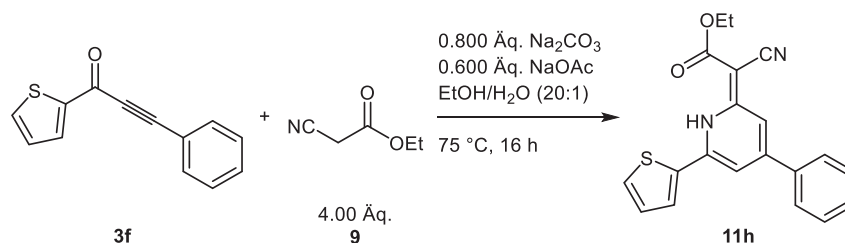
Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 673 (6600).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = <0.01.

EA für C₂₁H₁₅F₃N₂O₂ [384.1]: ber.: C: 65.62, H: 3.93, N: 7.29; gef.: C: 65.45, H: 3.90, N: 7.18.

6.10. Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion zur Darstellung von Ethyl-(Z)-2-cyano-2-[4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)pyridin-2(1H)-yliden]acetat (11h)

Laborjournal: NB503-2



In einem Schlenkrohr wurde 3-Phenyl-1-(thiophen-2-yl)prop-2-in-1-on (**3f**) (193 mg, 910 μ mol, 1.00 Äq) vorgelegt und in Ethanol (1.82 mL, 0.500 M) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Natriumcarbonat (78.0 mg, 730 μ mol, 0.800 Äq.), Natriumacetat (46.0 mg, 550 μ mol, 0.600 Äq.), Wasser (910 μ L, 5.10 mmol, 5.60 Äq.) und Ethylcyanoacetat (**9**) (420 mg, 3.64 mmol, 4.00 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 75 °C 16 h lang gerührt. Es wurden Dichlormethan (5.00 mL) und Natronlauge/Eisensulfat-Lösung (5.00 mL) hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite[®] adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 5:1 \rightarrow 1:1 \rightarrow 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und nach Waschen mit heißem Ethanol (10.0 mL) wurde 161 mg (460 μ mol, 51 %) des gewünschten Produktes in Form eines orangen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 192-201 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.45.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.29 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.14 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.25 (dd, *J* = 5.0, 3.7 Hz, 1 H), 7.33 (t, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.50-7.55 (m, 3 H), 7.60 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 1 H), 7.70 (dd, *J* = 3.9, 1.1 Hz, 1 H), 7.71-7.75 (m, 2 H), 14.55 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 15.0 (CH₃), 60.9 (CH₂), 62.9 (C_{quart}), 109.1 (CH), 115.3 (CH), 119.6 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 131.0 (CH), 135.9 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 153.1 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}), 171.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 349 ([M+H]⁺, 21), 348 ([M]⁺, 84), 303 ([M-C₂H₅O]⁺, 26), 302 (51), 277 ([M-C₃H₅NO]⁺, 31), 276 (100), 275 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 17), 274 (15), 251 (16), 248 (12), 246 ([M-C₈H₆]⁺, 84), 164 (9).

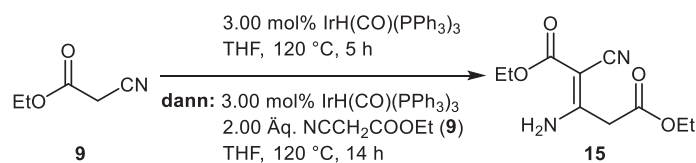
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3111 (w), 2984 (w), 2924 (w), 2907 (w), 2195 (m), 1622 (m), 1585 (s), 1578 (s), 1501 (w), 1489 (m), 1443 (m), 1427 (w), 1404 (w), 1391 (w), 1366 (m), 1308 (s), 1279 (s), 1261 (m), 1175 (m), 1098 (s), 1082 (m), 1063 (m), 1038 (m), 995 (w), 980 (m), 934 (w), 901 (w), 874 (w), 856 (m), 795 (w), 768 (s), 750 (m), 720 (s), 696 (m), 615 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 273 (21800), 308 (26700), 433 (9200).

Emission (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm^{-1}]) = 560 (5200).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH_2Cl_2): $\Phi_f = 0.03$.

EA für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ [348.1]: ber.: C: 68.95, H: 4.63, N: 8.04, S: 9.20; gef.: C: 68.82, H: 4.79, N: 7.85, S: 9.05.

6.11. Darstellung von Diethyl-(Z)-3-amino-2-cyanopent-2-endioat (**15**)^[118]

In einem Schlenkrohr wurde $\text{IrH(CO)(PPh}_3)_3$ (121 mg, 120 μmol , 3.00 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in THF (1.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Ethylcyanoacetat (**9**) (452 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C 5 h lang gerührt. Anschließend wurde erneut Ethylcyanoacetat (**9**) (905 mg, 8.00 mmol, 2.00 Äq.), $\text{IrH(CO)(PPh}_3)_3$ (121 mg, 120 μmol , 3.00 mol%) und THF (1.00 mL) hinzugegeben und bei 120 °C 14 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 5:1 \rightarrow 1:1 \rightarrow 0:1 *n*-Hexan/EtOAc) und es wurde 755 mg (3.34 mmol, 83 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smb.: 45-49 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 5:1) = 0.21.

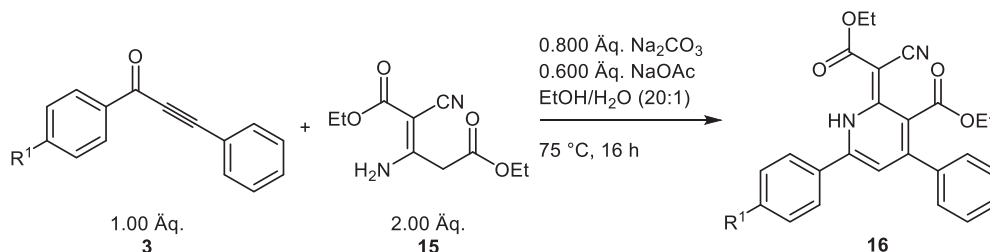
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.31 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 3.63 (s, 2 H), 4.23 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.24 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 7.42 (s, 1 H), 9.40 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 14.5 (CH₃), 37.1 (CH₂), 60.9 (CH₂), 62.4 (CH₂), 73.5 (C_{quart}), 117.8 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 167.8 (C_{quart}), 168.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 226 ([M]⁺, 40), 181 ([M-C₂H₅O]⁺, 18), 180 ([M-C₂H₆O]⁺, 38), 154 (20), 153 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 47), 152 ([M-C₃H₆O₂]⁺, 100), 135 (11), 126 ([M-C₄H₆NO₂]⁺, 11), 125 (17), 124 (67), 108 ([M-C₅H₁₀O₃]⁺, 28), 98 (15), 96 (11), 82 (13), 68 (14).

6.12. Michael-Additions-Cyclokondensationsreaktion zur Darstellung von 1H-Pyridinen 16

6.12.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift VII und experimentelle Details



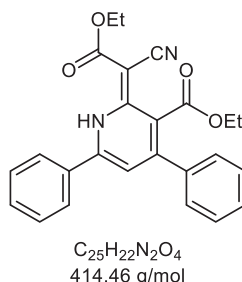
In einem Schlenkrohr wurde Alkinon **3** (500 µmol, 1.00 Äq) vorgelegt und in Ethanol (1.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von Natriumcarbonat (43.0 mg, 400 µmol, 0.800 Äq.), Natriumacetat (25.0 mg, 300 µmol, 0.600 Äq.), Wasser (50.0 µL, 5.60 Äq.) und Dimer **15** (226 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 75 °C 16 h lang gerührt. Es wurden Dichlormethan (5.00 mL) und Natronlauge/Eisensulfat-Lösung (5.00 mL) hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 5:1 → 1:1 *n*-Hexan/EtOAc) und das Rohprodukt anschließend mit heißem Ethanol (5.00 mL) gewaschen. Die experimentellen Details sind Tabelle 46 zu entnehmen.

Tabelle 46: Experimentelle Details der 1H-Pyridine **16**.

Eintrag	Alkinon 3 Einwaage	Dimer 15 Einwaage	1H-Pyridin 16 (Ausbeute)
	3a		
1	R ¹ = H 103 mg (500 µmol)	226 mg (1.00 mmol)	16a 108 mg (261 µmol, 52 %)
	3b		
2	R ¹ = OMe 118 mg (500 µmol)	226 mg (1.00 mmol)	16b 77.0 mg (172 µmol, 34 %)

Ethyl-(Z)-2-(1-cyano-2-ethoxy-2-oxoethyliden)-4,6-diphenyl-1,2-dihydropyridin-3-carboxylat (16a)

Laborjournal: NB553



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VII wurden 108 mg (261 µmol, 52 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 140-146 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.45.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.08 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.22 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 4.31 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.94 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.40-7.48 (m, 5 H), 7.55-7.62 (m, 3 H), 7.75-7.84 (m, 2 H), 15.60 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.7 (CH₃), 14.7 (CH₃), 60.9 (CH₂), 62.2 (CH₂), 62.7 (C_{quart}), 112.2 (CH), 118.2 (C_{quart}), 122.8 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 131.77 (CH), 131.84 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 165.1 (C_{quart}), 172.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 415 ([M+H]⁺, 26), 414 ([M]⁺, 97), 369 ([M-C₂H₅O]⁺, 18), 342 (28), 341 ([M-C₃H₅O]⁺, 27), 340 ([M-C₃H₆O]⁺, 12), 314 (20), 313 ([M-C₈H₅]⁺, 57), 298 (24), 297 ([M-C₅H₉O₃]⁺, 27), 296 ([M-C₅H₁₀O₃]⁺, 33), 287 (10), 286 (25), 271 (24), 270 ([M-C₆H₈O₄]⁺, 100), 269 (23), 268 ([M-C₆H₁₀O₄]⁺, 21), 266 (12), 258 ([M-C₇H₁₀NO₃]⁺, 14), 245 (18), 241 (13), 240 (26), 231 (15), 230 ([M-C₈H₁₀NO₄]⁺, 34), 203 (19), 202 (31), 164 (13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2978 (w), 2895 (w), 2197 (m), 1722 (m), 1636 (m), 1593 (s), 1578 (m), 1501 (m), 1489 (w), 1462 (w), 1420 (w), 1364 (w), 1308 (m), 1288 (m), 1248 (s), 1169 (m), 1134 (m), 1113 (s), 1092 (m), 1067 (m), 1047 (m), 1028 (w), 1001 (w), 885 (m), 854 (m), 775 (w), 758 (s), 746 (m), 694 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 274 (20300), 324 (20100), 417 (7700).

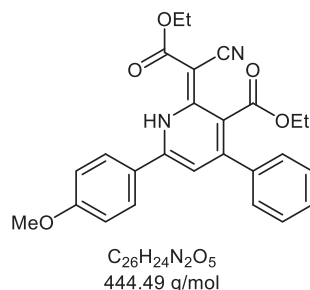
Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 557 (6000).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = <0.01.

EA für C₂₅H₂₂N₂O₄ [414.2]: ber.: C: 72.45, H: 5.35, N: 6.76; gef.: C: 71.97, H: 5.45, N: 6.52.

Ethyl-(Z)-2-(1-cyano-2-ethoxy-2-oxoethyliden)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1,2-dihydropyridine-3-carboxylat (16b)

Laborjournal: NB554



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VII wurden 77.0 mg (172 μ mol, 34 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smb.: 115-120 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.34.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.07 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 4.20 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.03-7.12 (m, 2 H), 7.37-7.49 (m, 5 H), 7.72-7.78 (m, 2 H), 15.53 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.7 (CH₃), 14.7 (CH₃), 55.7 (CH₃), 60.9 (CH₂), 62.1 (CH₂), 62.3 (C_{quart}), 111.3 (CH), 115.5 (CH), 118.4 (C_{quart}), 121.8 (C_{quart}), 123.9 (C_{quart}), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.5 (CH), 137.6 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 153.1 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 165.3 (C_{quart}), 172.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 445 ([M+H]⁺, 27), 444 ([M]⁺, 100), 399 ([M-C₂H₅O]⁺, 16), 372 ([M-C₃H₄O₂]⁺, 22), 371 ([M-C₃H₅NO₄]⁺, 14), 370 ([M-C₃H₇O₂]⁺, 14), 347 (12), 344 (12), 343 (43), 328 (20), 327 ([M-C₁₀H₉NO₄]⁺, 24), 326 ([M-C₁₀H₁₀NO₄]⁺, 44), 316 (17), 301 (25), 300 (94), 288 ([M-C₇H₁₀NO₃]⁺, 12), 283 (13), 275 (27), 260 ([M-C₈H₁₀O₂]⁺, 27), 256 (14), 228 (16), 189 (13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2990 (w), 2980 (w), 2941 (w), 2845 (w), 2191 (m), 1734 (m), 1639 (w), 1594 (m), 1585 (m), 1574 (m), 1520 (m), 1501 (m), 1487 (w), 1443 (w), 1396 (w), 1369 (w), 1306 (s), 1294 (m), 1248 (s), 1236 (m), 1188 (m), 1138 (m), 1109 (m), 1096 (m), 1043 (m), 1016 (m), 891 (m), 824 (m), 762 (m), 704 (m).

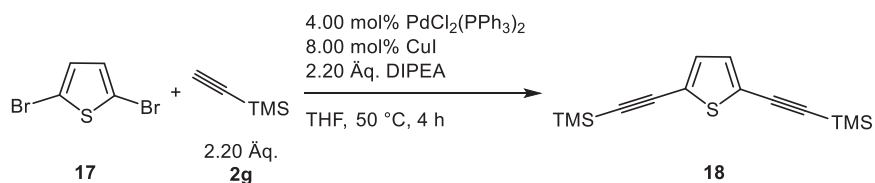
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 261 (16200), 307 (31300), 419 (11000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 565 (6200).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = <0.01.

EA für C₂₆H₂₄N₂O₅ [444.2]: ber.: C: 70.26, H: 5.44, N: 6.30; gef.: C: 70.02, H: 5.49, N: 6.30.

6.13. Sonogashira-Reaktion zur Darstellung von 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophen (**18**)^[154]



In einem Schlenkrohr wurden Pd(PPh₃)₂Cl₂ (560 mg, 800 µmol, 4.00 mol%) und 76.0 mg CuI (18.9 mg, 400 µmol, 2.00 mol%) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre THF (15.0 mL) zugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,5-Dibromthiophen (**17**) (5.09 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.), Trimethylsilylacetylen (**2g**) (6.00 g, 60.0 mmol, 3.00 Äq.) und Diisopropylamin (6.00 mL, 44.0 mmol, 2.20 Äq.). Es wurde bei 45 °C 4 h lang stark gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (250 mL) verdünnt und anschließend die Reaktionslösung zweimal mit je 100 mL Wasser und einmal mit 100 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite[®] adsorbiert. Nach einer säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan) wurden 5.30 g (19.2 mmol, 96 %) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 77 °C.

R_f (*n*-Hexan) = 0.48.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.46 (s, 18 H), 7.04 (s, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.1 (CH₃), 97.0 (C_{quart}), 100.1 (C_{quart}), 124.6 (C_{quart}), 132.4 (CH).

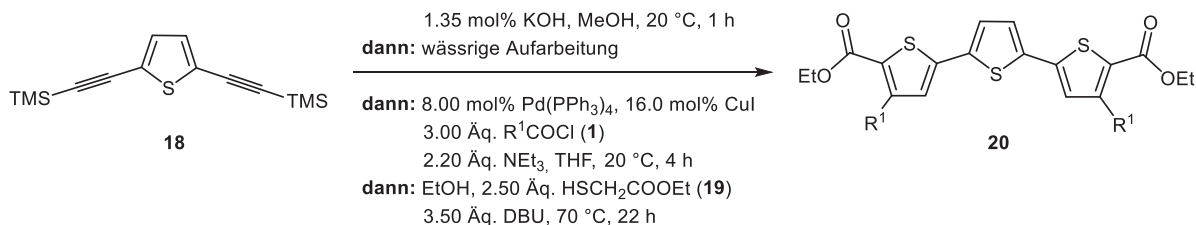
EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 276 ([M]⁺, 50), 261 ([M-CH₃]⁺, 100), 203 ([M-Me₃Si]⁺, 5), 73 ([Me₃Si]⁺, 10).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2953 (w), 2897 (w), 2145 (m), 2102 (w), 2075 (w), 1512 (w), 1437 (w), 1408 (w), 1248 (s), 1223 (w), 1190 (w), 1173 (m), 1146 (w), 835 (s), 802 (s), 752 (s), 727 (m), 627 (m), 611 (w).

EA für C₁₄H₂₀SSi₂ [276.1]: ber.: C: 60.81, H: 7.29, S: 11.59; gef.: C: 60.97, H: 7.29, S: 11.76.

6.14. Sonogahira-Fiesselmann-Reaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5''-dicarbonsäurediethylester **20**^[21]

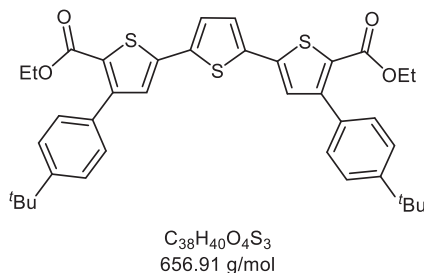
6.14.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII und experimentelle Details



In einem Schlenkrohr wurden 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophen (**18**) (1.66 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und dreimal sekuriert. Unter Stickstoffatmosphäre und Ausschluss von Tageslicht wurde eine wässrige Kaliumhydroxidlösung (162 µL, 0.500 M) und Methanol (32.4 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 1.5 h lang gerührt. Die Reaktion wurde mit dest. Wasser (32.4 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel nach Filtration unter vermindertem Druck entfernt. Währenddessen wurde in einem zweiten Schlenkrohr Pd(PPh₃)₄ (552 mg, 480 µmol, 8.00 mol%) und CuI (180 mg, 960 µmol, 16.0 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in THF (12.0 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe des Säurechlorids **1** (18.0 mmol, 3.00 Äq.) und Triethylamin (1.80 mL, 13.2 mmol, 2.20 Äq.). Das entschützte 2,5-Diethynylthiophen wurde in THF (48.0 mL) gelöst und in mehreren Portionen über 20 min unter Lichtausschluss zu der Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 5.5 h gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Es erfolgte die Zugabe von Ethanol (12.0 mL) und es wurde weitere 15 min lang gerührt. Anschließend wurden Ethylmercaptoacetat (**19**) (1.64 mL, 15.0 mmol, 2.50 Äq.) und DBU (3.20 g, 21.0 mmol, 3.50 Äq.) zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 70 °C 22 h lang gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (200 mL) gelöst und dreimal mit 1.00 M Salzsäure gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite[®] adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 10:1 *n*-Hexan/THF). Anschließend wurde das Rohprodukt mit heißem Ethanol (20.0 mL) gewaschen. Die experimentellen Details sind Tabelle 47 zu entnehmen.

Tabelle 47: Experimentelle Details der Terthiophen-5,5''-diethylester **17**.

Eintrag	Säurechlorid 1 Einwaage	Terthiophen-5,5''-diethylester 20 (Ausbeute)
1	4-(<i>tert</i> -Butyl)benzoylchlorid (1c) 3.61 g (18.0 mmol)	20a 3.26 g (4.50 mmol, 75 %)
2	2-Thiophencarbonylchlorid (1i) 898 mg (6.00 mmol)	20b 747 mg (1.34 mmol, 67 %)
3	Cyclopropylcarbonylchlorid (1j) 640 mg (6.00 mmol)	20c 313 mg (660 μ mol, 33 %)

Diethyl-4,4''-bis[4-(tert-butyl)phenyl]-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxylat (20a)**Laborjournal: NB82-1**

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift VIII wurden 3.26 g (4.50 mmol, 75 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 198 °C.

R_f (*n*-Hexan/THF 4:1) = 0.43.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.26 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.36 (s, 18 H), 4.25 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 7.16 (s, 2 H), 7.24 (s, 2 H), 7.44 (s, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.2 (CH₃), 31.5 (CH₃), 34.8 (C_{quart}), 61.2 (CH₂), 124.9 (CH), 125.5 (C_{quart}), 126.2 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 132.5 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}).

MALDI-TOF MS: *m/z* = 657 ([M]⁺), 611 ([M-C₂H₅O]⁺), 450 ([M-C₁₃H₁₈O₂]⁺).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2963 (w), 2955 (w), 1701 (s), 1533 (w), 1510 (w), 1468 (m), 1433 (m), 1360 (m), 1258 (s), 1221 (s), 1204 (m), 1190 (m), 1117 (m), 1103 (s), 1074 (m), 1049 (w), 1022 (s), 905 (m), 822 (s), 783 (s), 760 (m), 746 (w), 729 (w), 706 (w), 669 (w), 631 (w).

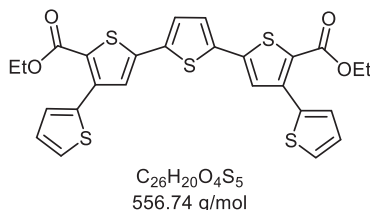
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 397 (39200).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 453, 476 (4200).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.15.

$E_0^{0/+1}$ = 1430 mV, $E_0^{+1/+2}$ = 1460 mV.

EA für C₃₈H₄₀O₄S₃ [656.2]: ber.: C: 69.48, H: 6.14, S: 14.64; gef.: C: 69.30, H: 6.12, S: 14.78.

Diethyl-[2,3':5',2'':5'',2''':4''',2''''-quinquethiophen]-2',5''-dicarboxylat (20b)**Laborjournal: NB260**

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift VIII wurde der Ansatz im 2.00 mmol Maßstab mit 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophen (**15**) (533 mg, 2.00 mmol), 2-Thiophen-carbonylchlorid (**1i**) (898 mg, 6.00 mmol), Ethylmercaptoacetat (**16**) (550 µL, 5.00 mmol) und DBU (1.07 g, 7.00 mmol) durchgeführt. Es wurden 747 mg (1.34 mmol, 67 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 174 °C.**R_f** (*n*-Hexan/THF 4:1) = 0.41.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 4.33 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 7.10 (dd, *J* = 5.1, 3.7 Hz, 2 H), 7.24 (s, 2 H), 7.30 (s, 2 H), 7.40 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2 H), 7.61 (dd, *J* = 3.7, 1.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.4 (CH₃), 61.5 (CH₂), 124.9 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 129.3 (CH), 136.0 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 556.1 ([M]⁺, 100), 511 ([M-C₂H₅O]⁺, 6), 484 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 28), 412 ([M-C₆H₁₀O₄]⁺, 13), 220 (6), 183 (16).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3119 (w), 3094 (w), 3075 (w), 2984 (w), 2928 (w), 2907 (w), 2866 (w), 1709 (s), 1674 (m), 1645 (w), 1549 (w), 1479 (m), 1462 (w), 1443 (s), 1422 (s), 1375 (m), 1343 (w), 1319 (m), 1289 (m), 1273 (s), 1248 (s), 1231 (s), 1175 (w), 1155 (w), 1125 (m), 1107 (s), 1078 (s), 1069 (m), 1044 (m), 1024 (m), 1007 (m), 856 (m), 818 (m), 801 (s), 756 (s), 739 (w), 702 (m), 683 (s), 658 (m), 621 (w).

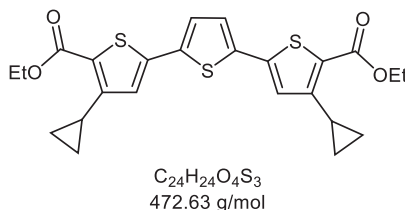
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 398 (35000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 455, 477 (4200).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.18.

$E_0^{0/+1}$ = 300 mV, $E_0^{+1/+2}$ = 450 mV.

EA für C₂₆H₂₀O₄S₅ [556.0]: ber.: C: 56.09, H: 3.62, S: 28.79; gef.: C: 55.81, H: 3.60, S: 28.50.

Diethyl-4,4''-dicyclopropyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxylat (20c)**Laborjournal: NB266**

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift VIII wurde der Ansatz im 2.00 mmol Maßstab mit 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]thiophen (**15**) (533 mg, 2.00 mmol), Cyclopropylcarbonylchlorid (**1j**) (640 mg, 6.00 mmol), Ethylmercaptoacetat (**16**) (550 μ L, 5.00 mmol) und DBU (1.07 g, 7.00 mmol) durchgeführt. Es wurden 313 mg (660 μ mol, 33 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 137 °C.**R_f** (*n*-Hexan/THF 4:1) = 0.59.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.73-0.81 (m, 4 H), 1.05-1.16 (m, 4 H), 1.39 (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H), 2.98 (tt, $J = 8.5, 5.1$ Hz, 2 H), 4.35 (q, $J = 7.1$ Hz, 4 H), 6.59 (s, 2 H), 7.13 (s, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 10.5 (CH₂), 11.0 (CH₃), 14.5 (CH), 61.0 (CH₂), 121.5 (CH), 125.0 (C_{quart}), 125.9 (CH), 136.8 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 154.2 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 472 ([M]⁺, 100), 399 ([M-C₃H₅O₂]⁺, 11), 277 ([M-C₁₀H₁₁O₂S]⁺, 3), 195 ([M-C₁₄H₁₃O₂S₂]⁺, 2), 163 ([M-C₁₆H₂₁O₄S]⁺, 3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3063 (w), 2990 (w), 2938 (w), 2903 (w), 2872 (w), 1700 (m), 1697 (m), 1670 (s), 1547 (m), 1524 (w), 1476 (m), 1445 (m), 1381 (m), 1362 (w), 1343 (m), 1300 (w), 1283 (m), 1248 (m), 1227 (s), 1186 (m), 1179 (w), 1153 (w), 1113 (w), 1086 (s), 1062 (m), 1051 (m), 1020 (m), 1018 (m), 976 (m), 862 (w), 840 (m), 820 (m), 803 (s), 791 (m), 760 (m), 743 (w), 656 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 395 (35400).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 448, 472 (4200).

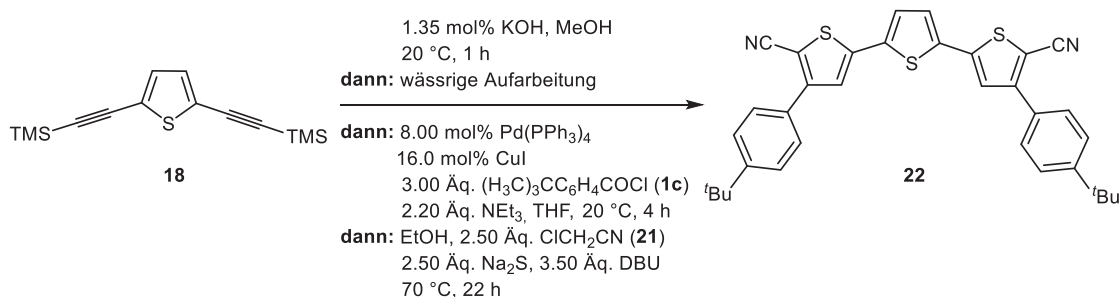
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): $\Phi_f = 0.21$.

E₀^{0/+1} = 1360 mV.

EA für C₂₄H₂₄O₄S₃ [472.1]: ber.: C: 60.99, H: 5.05, S: 20.35; gef.: C: 60.94, H: 5.05, S: 20.18.

6.15. Sonogahira-Fiesselmann-Reaktion zur Darstellung von 4,4''-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarbonitril (**22**)^[154]

Laborjournal: NB83-1



In einem Schlenkrohr wurden 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophen (**15**) (277 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und dreimal sekuriert. Unter Stickstoffatmosphäre und Ausschluss von Tageslicht wurden eine wässrige Kaliumhydroxidlösung (27.0 µL, 0.500 M) und Methanol (5.40 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 1 h lang gerührt. Die Reaktion wurde mit dest. Wasser (5.40 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel nach Filtration unter vermindertem Druck entfernt. Währenddessen wurde in einem zweiten Schlenkrohr Pd(PPh₃)₄ (92.0 mg, 80.0 µmol, 8.00 mol%) und CuI (30.0 mg, 160 µmol, 16.0 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in THF (2.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von 4-(*tert*-Butyl)benzoylchlorid (**1c**) (602 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) und Triethylamin (0.300 mL, 2.20 mmol, 2.20 Äq.). Das geschützte 2,5-Diethynylthiophen wurde in THF (8.00 mL) gelöst und in mehreren Portionen über 15 min unter Lichtausschluss zu der Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 5.5 h lang gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Es erfolgte die Zugabe von Ethanol (2.00 mL) und es wurde weitere 15 min lang gerührt. Anschließend wurden 2-Chloroacetonitril (**21**) (160 µL, 2.50 mmol, 2.50 Äq.), Na₂S (325 mg, 2.50 mmol, 2.50 Äq.) und DBU (537 mg, 3.50 mmol, 3.50 Äq.) zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 70 °C 22 h lang gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (200 mL) gelöst, dreimal mit 1.00 M Salzsäure gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite[®] adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel ein Gemisch aus 19:1 → 9:1 *n*-Hexan/EtOAc verwendet, und nach Waschen mit heißem Ethanol (20.0 mL) wurden

14.6 mg (30.0 μmol , 3 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 226 °C.

R_f (*n*-Hexan/THF 4:1) = 0.34.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.37 (s, 18 H), 7.27 (s, 2 H), 7.34 (s, 2 H), 7.50-7.54 (m, 4 H), 7.64-7.69 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 31.4 (CH₃), 35.0 (C_{quart}), 102.2 (C_{quart}), 114.9 (C_{quart}), 124.7 (CH), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 130.1 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 152.5 (C_{quart}), 153.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 562 ([M]⁺), 403 ([M-C₁₁H₁₃N]⁺), 449 ([M-C₈H₁₈]⁺), 295 ([M-C₂₀H₂₆]⁺).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3279 (w), 3073 (w), 3049 (w), 3036 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2901 (w), 2864 (w), 2357 (w), 2201 (m), 1497 (m), 1435 (m), 1427 (m), 1375 (w), 1362 (m), 1272 (w), 1117 (w), 1090 (w), 1057 (m), 1018 (w), 926 (w), 893 (m), 866 (w), 822 (s), 808 (s), 768 (m), 758 (m), 721 (w), 710 (w), 696 (w), 660 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 392 (34800).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 443, 469 (4200).

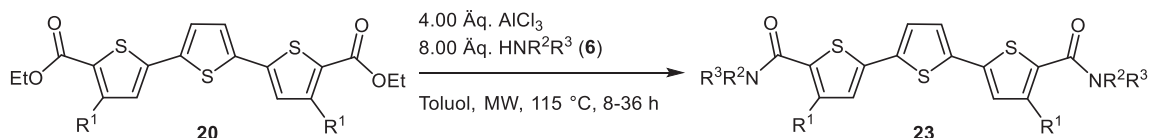
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.17.

E₀^{0/+1} = 1550 mV.

EA für C₃₄H₃₀N₂S₃ [562.8]: ber.: C: 72.56, H: 5.37, N: 4.98; gef.: C: 72.40, H: 5.45, N: 4.80.

6.16. Amidierungs-Reaktion zur Darstellung von Terthiophen-5,5''-diamiden **23**

6.16.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift IX und experimentelle Details



In einem Mikrowellengefäß wurde Aluminiumchlorid (133 mg, 1.00 mmol, 4.00 Äq.) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre Toluol (2.00 mL) zugegeben. Nach der Zugabe des Amins **6** (2.00 mmol, 8.00 Äq.) wurde bei 20 °C 1 h lang gerührt. Es erfolgte die Zugabe des Terthiophen-5,5''-dicarbonsäurediethylesters **20** (250 µmol, 1.00 Äq.) und das Reaktionsgemisch wurde bei 115 °C im Mikrowellenreaktor gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Die Reaktion wurde mit dest. Wasser (2.00 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel, dabei wurde als Elutionsmittel 4:1 → 2:1 → 1:1 *n*-Hexan/EtOAc) verwendet. Anschließend wurde das Rohprodukt mit heißem Ethanol (2.00 mL) gewaschen. Die experimentellen Details sind Tabelle 48 zu entnehmen.

Tabelle 48: Experimentelle Details der Terthiophen-5,5''-diamide **23**.

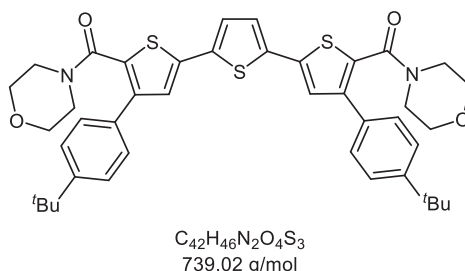
Eintrag	Terthiophen-5,5''-dicarbonsäurediethylester 20 Einwaage	Amin 20 Einwaage	<i>t</i> [h]	Terthiophen-5,5''-diamide 23 (Ausbeute)
1	R ¹ = 4- <i>tert</i> -Butylphenyl 20a 164 mg (250 µmol)	Morpholin (6c) 174 mg (2.00 mmol)	16	23a 179 mg (240 µmol, 97 %)
2	R ¹ = Thienyl 20b 139 mg (250 µmol)	6c 174 mg (2.00 mmol)	16	23b 141 mg (221 µmol, 88 %)
3	20a 164 mg (250 µmol)	Piperidin (6d) 172 mg (2.00 mmol)	16	23c 157mg (214 µmol, 84 %)
4	20a 164 mg (250 µmol)	Pyrrolidin (6e) 144 mg (2.00 mmol)	16	23d 159 mg (225 µmol, 90 %)

Fortsetzung von Tabelle 48: Experimentelle Details der Terthiophen-5,5''-diamide **23**.

Eintrag	Terthiophen-5,5''-dicarbonsäurediethylester 20 Einwaage	Amin 20 Einwaage	<i>t</i> [h]	Terthiophen-5,5''-diamide 23 (Ausbeute)
5	20a 164 mg (250 μmol)	Benzylamin (6f) 214 mg (2.00 mmol)	8	23e 151 mg (194 μmol, 78 %)
6	R ¹ = Cyclopropyl 20c 118 mg (250 μmol)	6f 214 mg (2.00 mmol)	8	23f 140 mg (235 μmol, 94 %)
7	20a 164 mg (250 μmol)	(2-Thiophen)methylamin (6g) 226 mg (2.00 mmol)	36	23g 182 mg (230 μmol, 92 %)
8	20a 164 mg (250 μmol)	2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanamin (6h) 362 mg (2.00 mmol)	16	23h 149 mg (160 μmol, 64 %)
9	20a 164 mg (250 μmol)	Cyclohexylamin (6i) 198 mg (2.00 mmol)	16	23i 141 mg (185 μmol, 74 %)
10	20a 164 mg (250 μmol)	<i>n</i> -Hexylamin (6b) 204 mg (2.00 mmol)	8	23j 165 mg (220 μmol, 86 %)
11	20a 164 mg (250 μmol)	<i>n</i> -Butylamin (6j) 146 mg (2.00 mmol)	8	23k 130 mg (180 μmol, 73 %)

{4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-diyl}bis(morpholinomethanon) (23a)

Laborjournal: NB123-3



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 179 mg (242 μ mol, 97 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 243 °C.

R_f (EtOAc) = 0.78.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.35 (s, 18 H), 3.30 (d, *J* = 87.2 Hz, 16 H), 7.16 (s, 2 H), 7.18 (s, 2 H), 7.35-7.48 (m, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 31.5 (CH₃), 34.9 (C_{quart}), 66.1 (CH₂), 124.6 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 127.9 (CH), 129.3 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 163.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 738 ([M]⁺, 33), 652 ([M-C₄H₈NO]⁺, 5), 625 ([M-C₅H₈NO₂]⁺, 17), 596 ([M-C₈H₁₇NO₂]⁺, 20), 453 ([M-C₁₄H₂₅N₂O₄]⁺, 11), 163 ([M-C₃₄H₃₃N₂O₄S₂]⁺, 11), 114 ([M-C₃₇H₃₈NO₂S₃]⁺, 22), 86 ([M-C₃₈H₃₈NO₃S₃]⁺, 14), 81 ([M-C₃₈H₄₄N₂O₄S₂]⁺, 39), 57 ([M-C₃₈H₃₇N₂O₄S₃]⁺, 100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2955 (w), 2922 (w), 2905 (w), 2857 (w), 1628 (s), 1613 (s), 1501 (w), 1470 (m), 1460 (m), 1445 (m), 1429 (m), 1406 (w), 1358 (w), 1298 (w), 1271 (s), 1252 (m), 1223 (m), 1196 (w), 1136 (w), 1113 (s), 1086 (m), 1067 (w), 1055 (w), 1018 (s), 1003 (s), 864 (w), 816 (s), 750 (w), 733 (m), 696 (w), 656 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 377 (32300).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 464 nm (5000).

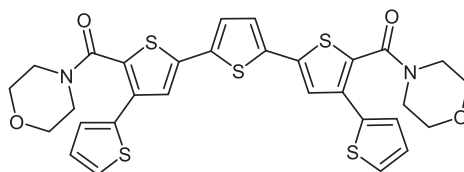
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.26.

$E_0^{0/+1}$ = 1270 mV, $E_0^{+1/+2}$ = 1760 mV.

EA für C₄₂H₄₆N₂O₄S₃ [738.3]: ber.: C: 68.26, H: 6.27, N: 3.79, S: 13.01; gef.: C: 68.02, H: 6.27, N: 3.67, S: 12.74.

[2,3':5',2'':5'',2''':4''',2''''-Quinquethiophen]-2',5'''-diylbis(morpholinomethanon) (23b)

Laborjournal: NB264



$C_{30}H_{26}N_2O_4S_5$
638.85 g/mol

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 141 mg (221 μ mol, 88 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 155 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.29.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.47 (s, 16 H), 7.08 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 2 H), 7.15 (s, 2 H), 7.20 (d, $J = 3.5$ Hz, 4 H), 7.35 (dd, $J = 5.1, 1.2$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 66.4 (CH₂), 124.3 (CH), 125.7 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 638 ([M]⁺, 100), 554 (25), 553 (30), 552 ([M-C₄H₈NO]⁺, 95), 527 ([M-C₄H₃O₄S]⁺, 15), 525 (60), 441 ([M-C₉H₁₁NO₂S]⁺, 9), 439 ([M-C₉H₁₆N₂O₃]⁺, 28), 412 (43), 410 ([M-C₁₀H₁₆N₂O₄]⁺, 13), 378 (21), 245 ([M-C₁₈H₂₂N₂O₄S₂]⁺, 10), 233 (37), 197 ([M-C₂₁H₁₇NO₂S₄]⁺, 15), 161 (21).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2957 (w), 2911 (w), 2901 (w), 2853 (w), 1626 (s), 1543 (w), 1505 (w), 1464 (m), 1435 (m), 1416 (m), 1393 (w), 1362 (w), 1300 (w), 1275 (m), 1256 (m), 1238 (m), 1221 (m), 1180 (w), 1134 (w), 1107 (s), 1086 (w), 1065 (m), 1038 (w), 1001 (m), 928 (w), 899 (w), 837 (m), 826 (m), 801 (m), 731 (w), 698 (s), 602 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 379 (29600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 465 (4900).

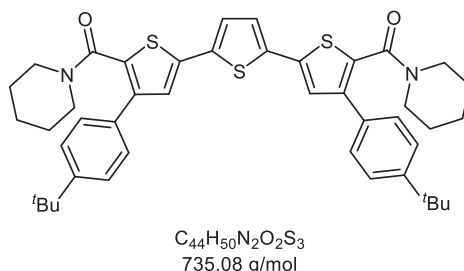
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): $\Phi_f = 0.14$.

$E_0^{0/+1} = 1330$ mV.

EA für C₃₀H₂₆N₂O₄S₅ [638.1]: ber.: C: 56.40, H: 4.10, N: 4.39, S: 25.09; gef.: C: 56.66, H: 3.94, N: 4.34, S: 25.06.

{4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-diyl}bis(piperidin-1-yl-methanon) (23c)

Laborjournal: NB142



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 157 mg (214 μ mol, 84 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 115-120 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.29.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.34 (s, 18 H), 1.41 (m, 12 H), 3.32 (d, *J* = 147.5 Hz, 8 H), 7.13 (s, 2 H), 7.19 (s, 2 H), 7.41 (m, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.4 (CH₂), 25.2 (CH₂), 31.4 (CH₃), 34.8 (C_{quart}), 60.5 (CH₂), 124.4 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (CH), 127.9 (CH), 130.4 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 735 ([M]⁺, 46), 734 ([M-H]⁺, 100), 650 ([M-C₅H₁₀N]⁺, 6), 623 ([M-C₆H₁₀NO]⁺, 35), 594 ([M-C₉H₁₉N]⁺, 30), 512 ([M-C₁₂H₂₀N₂O₂]⁺, 54), 454 ([M-C₁₆H₂₉N₂O₂]⁺, 12), 297 ([M-C₃₀H₄₆N]⁺, 15), 112 ([M-C₃₈H₄₀NOS₃]⁺, 20), 84 ([M-C₃₉H₄₀NO₂S₃]⁺, 13), 57 ([M-C₄₀H₄₁N₂O₂S₃]⁺, 54).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2997 (w), 2934 (w), 2924 (w), 2882 (w), 2857 (w), 2845 (w), 2361 (w), 1788 (w), 1595 (m), 1431 (m), 1418 (w), 1258 (s), 1223 (m), 1175 (m), 1159 (m), 1123 (w), 1045 (m), 1015 (m), 995 (m), 970 (w), 955 (w), 847 (m), 837 (m), 826 (w), 772 (w), 750 (m), 735 (w), 685 (m), 652 (w), 631 (w), 604 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 378 (32000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 461 (4800).

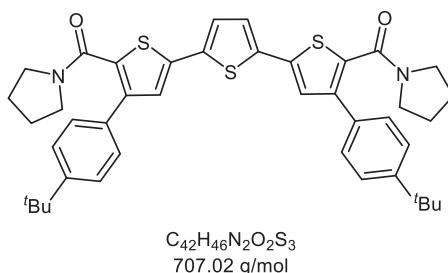
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.25.

$E_0^{0/+1}$ = 1220 mV, $E_0^{+1/+2}$ = 1640 mV.

EA für C₄₄H₅₀N₂O₂S₃ [734.3]: ber.: C: 71.90, H: 6.86, N: 3.81, S: 13.08; gef.: C: 71.67, H: 7.01, N: 3.58, S: 12.80.

{4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-diyl}bis(pyrrolidin-1-ylmethanon) (23d)

Laborjournal: NB145



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 159 mg (225 μ mol, 90 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 210 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.09.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.34 (s, 18 H), 1.66 (d, *J* = 45.8 Hz, 8 H), 3.22 (d, *J* = 198.1 Hz, 8 H), 7.14 (s, 2 H), 7.20 (s, 2 H), 7.41 (s, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.5 (CH₂), 25.8 (CH₂), 31.4 (CH₃), 34.8 (C_{quart}), 46.3 (CH₂), 48.1 (CH₂), 124.8 (CH), 125.3 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 131.5 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 707 ([M]⁺, 54), 706 ([M-H]⁺, 100), 636 ([M-C₄H₈N]⁺, 10), 609 ([M-C₅H₇NO]⁺, 12), 581 ([M-C₈H₁₆N]⁺, 15), 580 ([M-C₈H₁₇N]⁺, 35), 512 ([M-C₁₀H₁₄N₂O₂]⁺, 5), 453 ([M-C₁₄H₂₅N₂O₂]⁺, 11), 395 ([M-C₁₈H₃₄N₂O₂]⁺, 3), 98 ([M-C₃₇H₃₈NOS₃]⁺, 20), 70 ([M-C₃₈H₃₈NO₂S₃]⁺, 4), 57 ([M-C₃₈H₃₇N₂O₂S₃]⁺, 39), 55 ([M-C₃₈H₃₉N₂O₂S₃]⁺, 15).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2957 (w), 2901 (w), 2876 (w), 2868 (w), 1786 (w), 1738 (w), 1613 (s), 1581 (w), 1452 (m), 1416 (s), 1395 (w), 1362 (w), 1339 (w), 1254 (m), 1225 (w), 1174 (m), 1159 (w), 1123 (w), 1074 (w), 1049 (m), 1017 (m), 829 (s), 822 (s), 747 (m), 720 (w), 683 (w), 602 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 378 (30800).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 461 (4800).

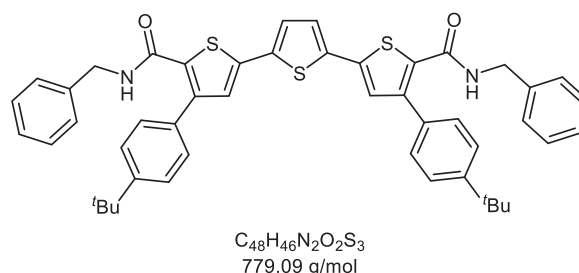
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.25.

$E_0^{0/+1}$ = 1310 mV.

EA für C₄₂H₄₆N₂O₂S₃ [706.0]: ber.: C: 71.35, H: 6.56, N: 3.96, S: 13.60; gef.: C: 71.58, H: 6.65, N: 3.86, S: 13.67.

***N*⁵,*N*^{5'}-Dibenzyl-4,4''-bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxamid (23e)**

Laborjournal: NB150



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 151 mg (194 µmol, 78 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 226 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.39.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.35 (s, 18 H), 4.46 (d, *J* = 5.5 Hz, 4 H), 5.92 (t, *J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.08-7.15 (m, 6 H), 7.28-7.33 (m, 6 H), 7.33-7.43 (m, 10 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 31.4 (CH₃), 34.8 (C_{quart}), 44.2 (CH₂), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 131.9 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 780 ([M]⁺, 33), 779 ([M-H]⁺, 60), 645 ([M-C₈H₈NO]⁺, 29), 539 ([M-C₁₅H₁₆N₂O]⁺, 3), 513 ([M-C₂₀H₂₆]⁺, 15), 512 ([M-C₁₈H₂₁NO]⁺, 37), 510 ([M-C₁₆H₁₆N₂O₂]⁺, 3), 453 ([M-C₂₂H₃₀NO]⁺, 4), 91 ([M-C₄₁H₃₉N₂O₂S₃]⁺, 100), 77 ([M-C₄₂H₄₁N₂O₂S₃]⁺, 3), 57 ([M-C₄₄H₃₇N₂O₂S₃]⁺, 53).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3414 (w), 3065 (w), 3030 (w), 2959 (w), 2903 (w), 2868 (w), 1628 (s), 1510 (s), 1495 (s), 1476 (m), 1456 (m), 1435 (m), 1410 (w), 1362 (m), 1312 (w), 1298 (w), 1267 (m), 1225 (w), 1204 (w), 1098 (w), 1028 (w), 1017 (w), 914 (w), 899 (w), 824 (m), 799 (m), 741 (m), 729 (w), 696 (s), 675 (w), 667 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 394 (35500).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 449, 473 (4200).

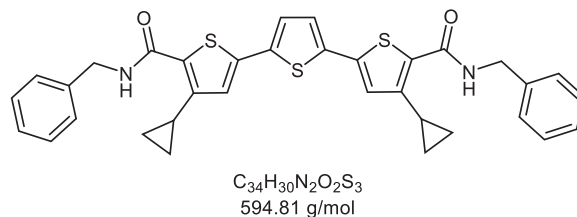
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.33.

$E_0^{0/+1}$ = 1220 mV, $E_0^{+1/+2}$ = 1700 mV.

EA für C₄₈H₄₆N₂O₂S₃ [778.3]: ber.: C: 74.00, H: 5.95, N: 3.60, S: 12.35; gef.: C: 73.77, H: 6.13, N: 3.73, S: 12.65.

***N*⁵,*N*^{5'}-Dibenzyl-4,4''-dicyclopropyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxamid (23f)**

Laborjournal: NB269



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 140 mg (235 μ mol, 94 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 176 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.22.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.73-0.84 (m, 4 H), 0.90-1.05 (m, 4 H), 2.22 (tt, $J = 8.4, 5.2$ Hz, 2 H), 4.66 (d, $J = 5.5$ Hz, 4 H), 6.79 (s, 4 H), 7.10 (s, 2 H), 7.28-7.40 (m, 10 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 8.7 (CH₂), 11.0 (CH), 44.3 (CH₂), 124.9 (CH), 125.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 132.9 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 594 ([M]⁺, 100), 503 ([M-C₇H₇]⁺, 6), 489 ([M-C₇H₈N]⁺, 4), 475 ([M-C₉H₁₀]⁺, 30), 461 ([M-C₈H₈NO]⁺, 27), 383 ([M-C₁₄H₁₃NO]⁺, 5), 370 ([M-C₁₅H₁₅NO]⁺, 13), 356 ([M-C₁₅H₁₆N₂O]⁺, 13), 342 ([M-C₁₇H₁₈NO]⁺, 17), 328 ([M-C₁₆H₁₆N₂O₂]⁺, 20), 106 ([M-C₂₇H₂₂NO₂S₃]⁺, 4), 91 ([M-C₂₇H₂₃N₂O₂S₃]⁺, 45), 77 ([M-C₂₈H₂₅N₂O₂S₃]⁺, 3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3298 (w), 3061 (w), 3028 (w), 3005 (w), 2970 (w), 2922 (w), 2901 (w), 1628 (s), 1559 (w), 1530 (s), 1513 (m), 1495 (w), 1447 (w), 1429 (w), 1418 (w), 1387 (w), 1348 (w), 1312 (w), 1275 (m), 1246 (w), 1233 (w), 1200 (w), 1179 (w), 1082 (w), 1049 (w), 1020 (w), 980 (w), 972 (w), 844 (w), 823 (m), 814 (w), 783 (m), 735 (m), 696 (s), 677 (w), 646 (m), 638 (m), 617 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 393 (38000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 448, 473 (4300).

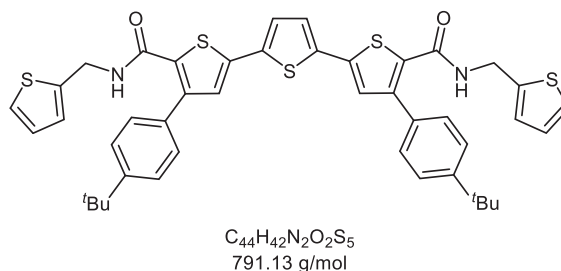
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): $\Phi_f = 0.21$.

***E*_{0⁰+1}** = 1260 mV.

EA für C₃₄H₃₀N₂O₂S₃ [594.2]: ber.: C: 68.66, H: 5.08, N: 4.71, S: 16.17; gef.: C: 68.72, H: 5.06, N: 4.70, S: 16.28.

4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-*N*⁵,*N*^{5''}-bis(thiophen-2-ylmethyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxamid (23g)

Laborjournal: NB160



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 182 mg (230 µmol, 92 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 197 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.28.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.32 (s, 18 H), 4.57 (dd, *J* = 5.4, 0.9 Hz, 4 H), 5.87 (t, *J* = 5.4 Hz, 2 H), 6.75 (ddd, *J* = 3.5, 1.0 Hz, 2 H), 6.88 (dd, *J* = 5.1, 3.5 Hz, 2 H), 7.06 (s, 2 H), 7.17 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2 H), 7.20 (s, 2 H), 7.28-7.41 (m, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 31.4 (CH₃), 34.8 (C_{quart}), 38.7 (CH₂), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.8 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 791 ([M]⁺, 4), 790 ([M-H]⁺, 9), 651 ([M-C₆H₆NOS]⁺, 5), 512 ([M-C₁₂H₁₂N₂O₂S₂]⁺, 7), 483 ([M-C₁₈H₂₈S₂]⁺, 4), 112 ([M-C₃₉H₃₆NO₂S₄]⁺, 13), 97 ([M-C₃₉H₃₇N₂O₂S₄]⁺, 100), 83 ([M-C₄₀H₃₉N₂O₂S₄]⁺, 4), 81 ([M-C₄₀H₄₀N₂O₂S₄]⁺, 3), 57 ([M-C₄₀H₃₃N₂O₂S₅]⁺, 18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3676 (w), 3414 (w), 3391 (w), 2961 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2884 (w), 2870 (w), 1632 (s), 1512 (s), 1495 (m), 1460 (w), 1431 (m), 1420 (w), 1406 (w), 1364 (m), 1263 (m), 1242 (w), 1229 (m), 1217 (w), 1202 (w), 1153 (w), 1113 (w), 1099 (m), 1076 (w), 1057 (m), 1042 (w), 1017 (w), 901 (w), 853 (w), 831 (m), 795 (s), 756 (w), 696 (s), 679 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 394 (35000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 450, 474 (4300).

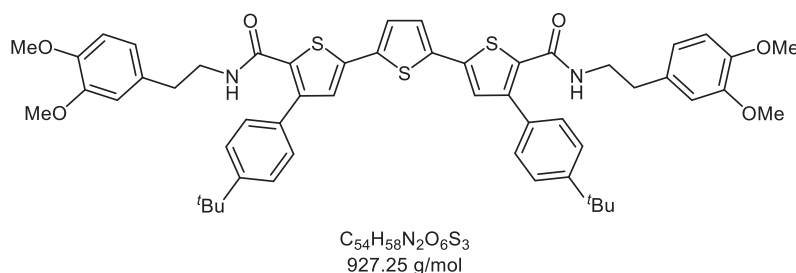
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.33.

$E_0^{0/+1}$ = 1350 mV.

EA für C₄₄H₄₂N₂O₂S₅ [790.2]: ber.: C: 66.80, H: 5.35, N: 3.54, S: 20.26; gef.: C: 66.51, H: 5.47, N: 3.59, S: 20.17.

4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-*N*⁵,*N*^{5''}-bis(3,4-dimethoxyphenethyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxamid (23h)

Laborjournal: NB189



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 149 mg (160 µmol, 64 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 132 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.29.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.35 (s, 18 H), 2.60 (t, *J* = 6.9 Hz, 4 H), 3.45 (dt, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 3.82 (s, 6 H), 3.86 (s, 6 H), 5.66 (t, *J* = 5.7 Hz, 2 H), 6.48 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 2 H), 6.61 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 6.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.03 (s, 2 H), 7.19 (s, 2 H), 7.25-7.44 (m, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 31.4 (CH₃), 34.87 (CH₂), 34.91 (C_{quart}), 41.1 (CH₂), 55.96 (CH₃), 56.02 (CH₃), 111.3 (CH), 111.8 (CH), 120.6 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 131.4 (C_{quart}), 132.1 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}).

MS (ESI, *m/z* (%)): 928 ([M+H]⁺, 100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3293 (w), 3272 (w), 2959 (w), 2932 (w), 2907 (w), 2866 (w), 1632 (s), 1609 (w), 1593 (w), 1570 (w), 1537 (m), 1516 (s), 1506 (s), 1441 (m), 1414 (w), 1362 (m), 1327 (w), 1312 (w), 1262 (s), 1240 (m), 1204 (m), 1188 (w), 1148 (m), 1123 (w), 1092 (w), 1080 (w), 1063 (w), 1036 (m), 1009 (m), 968 (w), 928 (w), 882 (w), 870 (w), 845 (m), 820 (s), 799 (m), 764 (m), 673 (m), 637 (m), 623 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 392 (32400).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 449, 473 (4400).

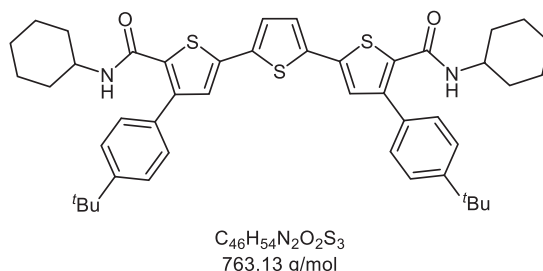
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.27.

$E_0^{0/+1}$ = 1440 mV, $E_0^{+1/+2}$ = 1560 mV.

EA für C₅₄H₅₈N₂O₆S₃ [926.4]: ber.: C: 69.95, H: 6.31, N: 3.25, S: 10.37; gef.: C: 69.34, H: 6.17, N: 2.95, S: 10.13.

4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-*N*⁵,*N*^{5''}-dicyclohexyl-[2,2':5,2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxamid (23i)

Laborjournal: NB278



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 141 mg (185 µmol, 74 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 227 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.51.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.93 (m, 4 H), 1.10 (m, 2 H), 1.27 (m, 8 H), 1.37 (s, 18 H), 1.56-1.72 (m, 6 H), 3.84 (m, 2 H), 5.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.06 (s, 2 H), 7.19 (s, 2 H), 7.35-7.41 (m, 4 H), 7.48-7.54 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 23.7 (CH₂), 25.6 (CH₂), 31.4 (CH₃), 32.2 (CH₂), 34.9 (C_{quart}), 47.7 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 129.0 (CH), 132.5 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 152.3 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 764 ([M+H]⁺, 57), 763 ([M]⁺, 100), 680 ([M-C₆H₁₁]⁺, 21), 637 ([M-C₇H₁₁NO]⁺, 16), 608 (19), 598 ([M-C₁₂H₂₀]⁺, 13), 597 ([M-C₁₂H₂₁]⁺, 17), 555 (18), 526 (12), 453 ([M-C₂₀H₄₁N₂]⁺, 17), 332 (16), 299 ([M-C₂₈H₃₆N₂O₂S]⁺, 13), 298 ([M-C₂₈H₃₇N₂O₂S]⁺, 16), 91 (53), 57 ([M-C₄₂H₄₅N₂O₂S₃]⁺, 90), 44 (16), 41 (21).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3408 (w), 3071 (w), 3034 (w), 2928 (w), 2853 (w), 1636 (s), 1514 (s), 1493 (m), 1464 (w), 1451 (w), 1427 (w), 1414 (w), 1366 (m), 1348 (w), 1306 (w), 1273 (m), 1260 (m), 1225 (w), 1103 (w), 903 (w), 889 (w), 850 (w), 826 (m), 799 (s), 782 (w), 758 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 394 (37900).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 448, 473 (4200).

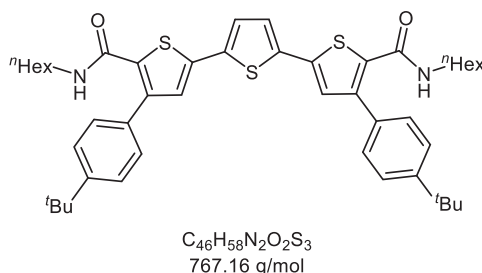
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.21.

E₀^{0/+1} = 1320 mV.

EA für C₄₆H₅₄N₂O₂S₃ [762.3]: ber.: C: 72.40, H: 7.13, N: 3.67, S: 12.60; gef.: C: 72.22, H: 7.42, N: 3.63, S: 12.43.

4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-*N*⁵,*N*^{5''}-dihexyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-5,5''-dicarboxamid (23j)

Laborjournal: NB178



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 165 mg (220 μ mol, 86 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 200 °C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.41.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.03-1.30 (m, 16 H), 1.37 (s, 18 H), 3.07-3.34 (m, 4 H), 5.55 (d, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 7.05 (s, 2 H), 7.19 (s, 2 H), 7.33-7.55 (m, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 26.5 (CH₂), 29.0 (CH₂), 31.41 (CH₃), 31.44 (CH₂), 34.9 (C_{quart}), 39.8 (CH₂), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 127.3 (CH), 128.9 (CH), 132.3 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 152.3 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 767 ([M]⁺, 100), 681 ([M-C₆H₁₃]⁺, 11), 666 ([M-C₆H₁₄N]⁺, 8), 639 ([M-C₇H₁₄NO]⁺, 17), 596 ([M-C₁₂H₂₆]⁺, 3), 524 ([M-C₁₄H₃₂NO]⁺, 6), 453 ([M-C₁₈H₃₇N₂O₂]⁺, 13), 57 ([M-C₄₂H₄₉N₂O₂S₃]⁺, 36).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3410 (w), 2957 (w), 2926 (w), 2857 (w), 1634 (s), 1617 (w), 1516 (s), 1495 (m), 1456 (w), 1427 (m), 1418 (w), 1402 (w), 1362 (w), 1267 (m), 1229 (w), 1115 (w), 1101 (w), 1017 (w), 903 (w), 862 (w), 843 (m), 831 (m), 793 (s), 756 (w), 725 (w), 677 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 392 (36600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 448, 472 (4300).

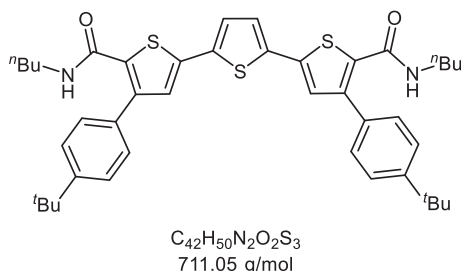
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.31.

E₀^{0/+1} = 1310 mV.

EA für C₄₆H₅₈N₂O₂S₃ [766.4]: ber.: C: 72.02, H: 7.62, N: 3.65, S: 12.54; gef.: C: 71.78, H: 7.55, N: 3.47, S: 12.39.

***N*⁵,*N*^{5''}-Dibutyl-4,4''-bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxamid (23k)**

Laborjournal: NB209



Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift IX wurden 130 mg (180 µmol, 73 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 177°C.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc 2:1) = 0.59.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.72-0.86 (m, 6 H), 1.00-1.10 (m, 4 H), 1.17-1.28 (m, 4 H), 1.37 (s, 18 H), 3.21 (td, *J* = 6.7, 5.5 Hz, 4 H), 5.54 (t, *J* = 5.4 Hz, 2 H), 7.05 (s, 2 H), 7.19 (s, 2 H), 7.32-7.56 (m, 8 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.2 (CH₃), 20.4 (CH₂), 31.5 (CH₂), 31.8 (CH₃), 35.3 (C_{quart}), 39.8 (CH₂), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 127.7 (CH), 129.3 (CH), 132.8 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 152.7 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 712 ([M+H]⁺, 42), 710 ([M-H]⁺, 100), 653 ([M-C₄H₉]⁺, 14), 638 ([M-C₄H₁₀N]⁺, 7), 611 ([M-C₅H₁₀NO]⁺, 22), 582 ([M-C₄H₁₀N]⁺, 20), 453 ([M-C₁₄H₂₉N₂O₂]⁺, 14), 319 ([M-C₂₄H₄₂N₂O₂]⁺, 15), 57 ([M-C₃₈H₄₁N₂O₂S₃]⁺, 14).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3416 (w), 3065 (w), 2957 (m), 2930 (m), 2905 (w), 2870 (w), 1734 (w), 1634 (s), 1616 (m), 1495 (s), 1427 (m), 1362 (m), 1337 (w), 1321 (w), 1312 (w), 1267 (s), 1227 (m), 1202 (w), 1140 (w), 1115 (w), 1099 (w), 1057 (w), 1018 (w), 990 (w), 976 (w), 924 (w), 903 (w), 874 (w), 843 (m), 826 (s), 793 (s), 756 (w), 747 (w), 727 (w), 677 (w), 652 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 392 (35000).

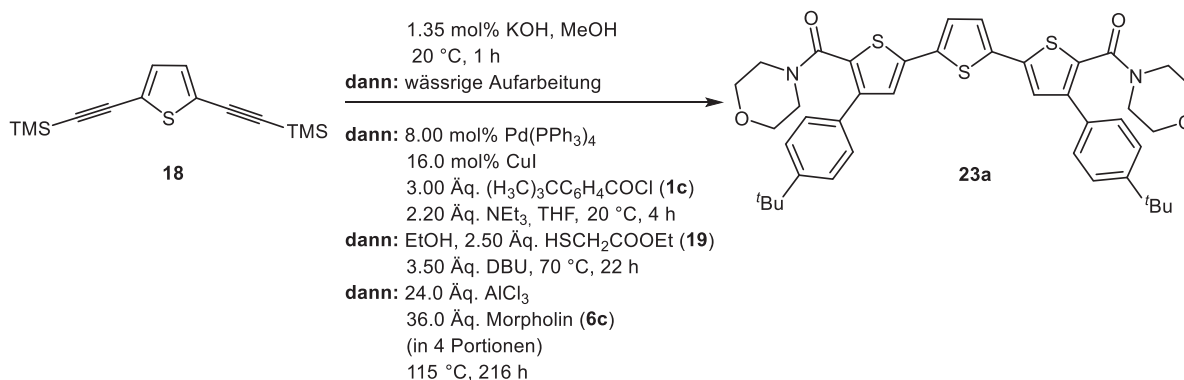
Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Stokes-Verschiebung [cm⁻¹]) = 448, 472 (4300).

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₂Cl₂): Φ_f = 0.32.

E₀^{0/+1} = 1330 mV.

EA für C₄₂H₅₀N₂O₂S₃ [710.3]: ber.: C: 70.95, H: 7.09, N: 3.94, S: 13.53; gef.: C: 70.73, H: 7.05, N: 3.89, S: 13.39.

6.17. Pseudo-Siebenkomponentenreaktion zur Darstellung von {4,4''-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-diyl}bis(morpholinomethanon) (23a)

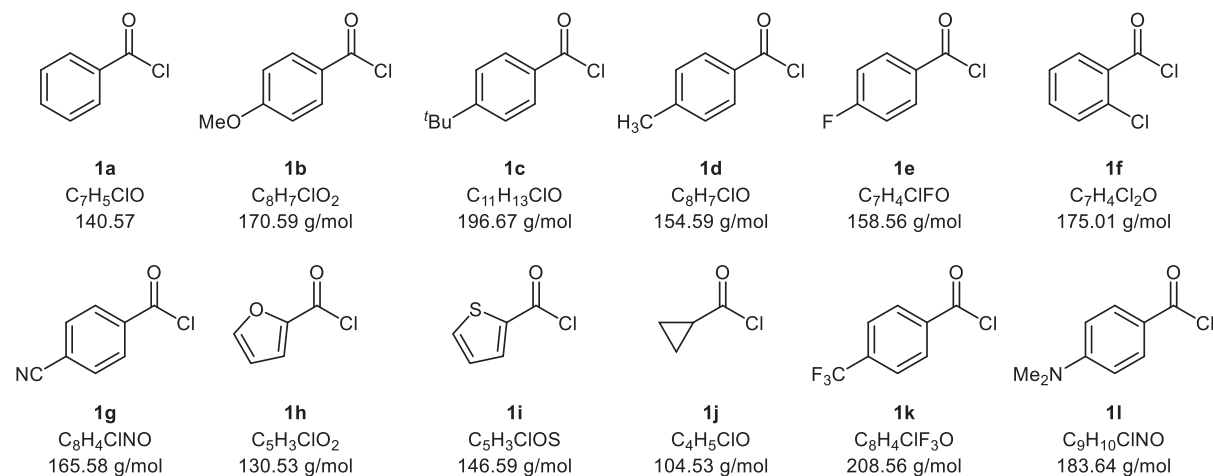


In einem Schlenkrohr wurden 2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophen (**18**) (277 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und dreimal sekuriert. Unter Stickstoffatmosphäre und Ausschluss von Tageslicht wurden eine Kaliumhydroxidlösung (27.0 µL, 0.500 M) und Methanol (5.40 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 1.5 h lang gerührt. Die Reaktion wurde mit dest. Wasser (5.40 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel nach Filtration unter vermindertem Druck entfernt. Währenddessen wurde in einem zweiten Schlenkrohr Pd(PPh₃)₄ (92.0 mg, 80.0 µmol, 8.00 mol%) und CuI (30.0 mg, 160 µmol, 16.0 mol%) vorgelegt, dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre in THF (2.00 mL) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von 4-(*tert*-Butyl)benzoylchlorid (**1c**) (601 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) und Triethylamin (300 µL, 2.20 mmol, 2.20 Äq.). Das entschützte 2,5-Diethynylthiophen wurde in THF (8.00 mL) gelöst und in mehreren Portionen über 20 min unter Lichtausschluss zu der Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C 5.5 h lang gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft. Es erfolgte die Zugabe von Ethanol (12.0 mL) und es wurde für weitere 15 min lang gerührt. Anschließend wurden Ethylmercaptoacetat (**19**) (280 µL, 2.50 mmol, 2.50 Äq.) und DBU (539 mg, 3.50 mmol, 3.50 Äq.) zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 70 °C 22 h lang gerührt. Nach der Zugabe von Aluminiumchlorid (815 mg, 6.00 mmol, 6.00 Äq.) und Morpholin (**6c**) (1.05 g, 12.0 mmol, 12.0 Äq.) wurde bei 115 °C 24 h lang gerührt. Aluminiumchlorid (815 mg, 6.00 mmol, 6.00 Äq.) wurde zugegeben und es wurde bei 115 °C weitere 24 h gerührt. Anschließend erfolgten zwei weitere Zugabe von jeweils Aluminiumchlorid (815 mg, 6.00 mmol, 6.00 Äq.). Bei der zweiten Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 115 °C 72 h lang gerührt. Nach der Zugabe von Morpholin (**6c**) (1.05 g, 12.0 mmol, 12.0 Äq.) wurde bei 115 °C 24 h lang gerührt. Anschließend erfolgte eine weitere Zugabe von Morpholin (**6c**) (1.05 g, 12.0 mmol, 12.0 Äq.) und das Reaktionsgemisch wurde bei 115 °C 48 h lang gerührt.

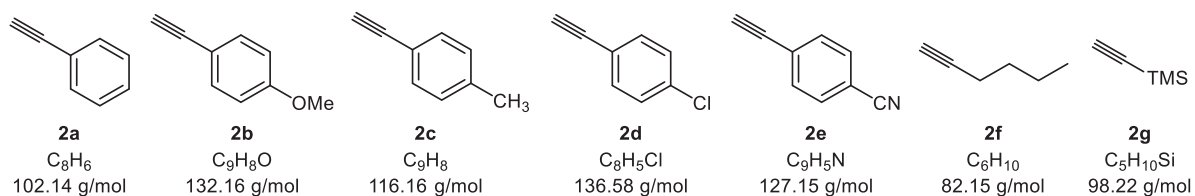
Die Reaktion wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2.00 mL) abgebrochen und anschließend die Reaktionslösung dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Filtration an Celite® adsorbiert. Es erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Eluent: 4:1 → 2:1 → 1:1 *n*-Hexan/EtOAc) und nach Waschen mit heißem Ethanol (1.00 mL) wurden 399 mg (540 mmol, 54 %) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Feststoffs gewonnen. Die experimentellen Details sind Kapitel 6.16.1 zu entnehmen.

7. Molekülverzeichnis

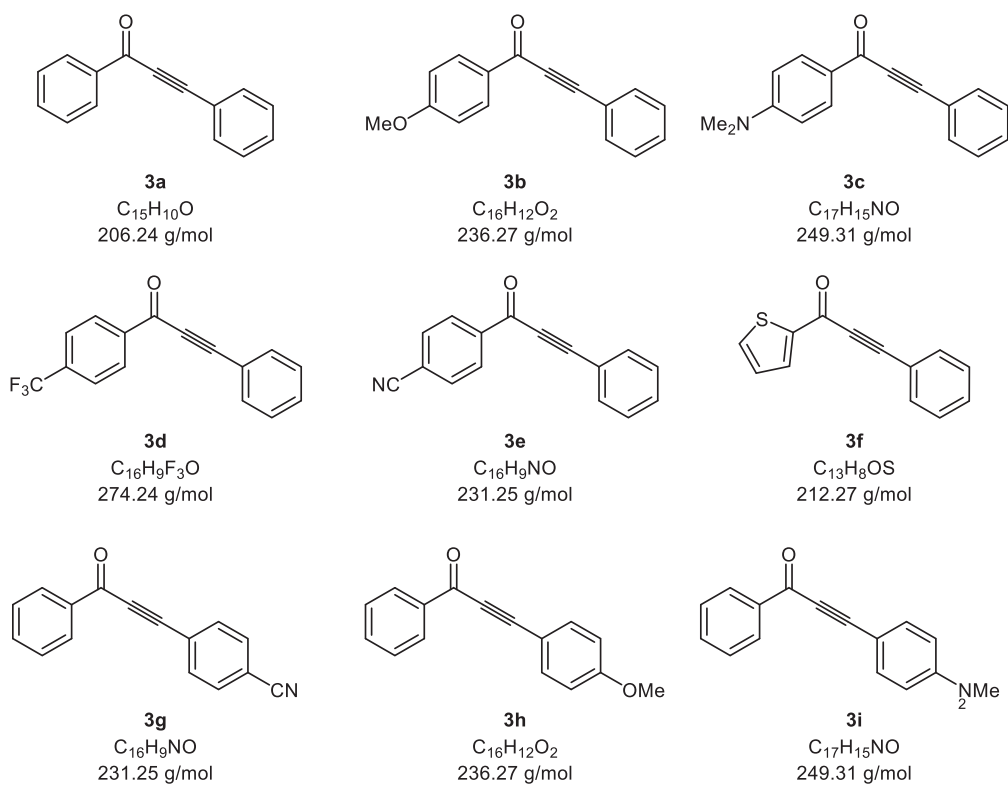
Säurechloride 1

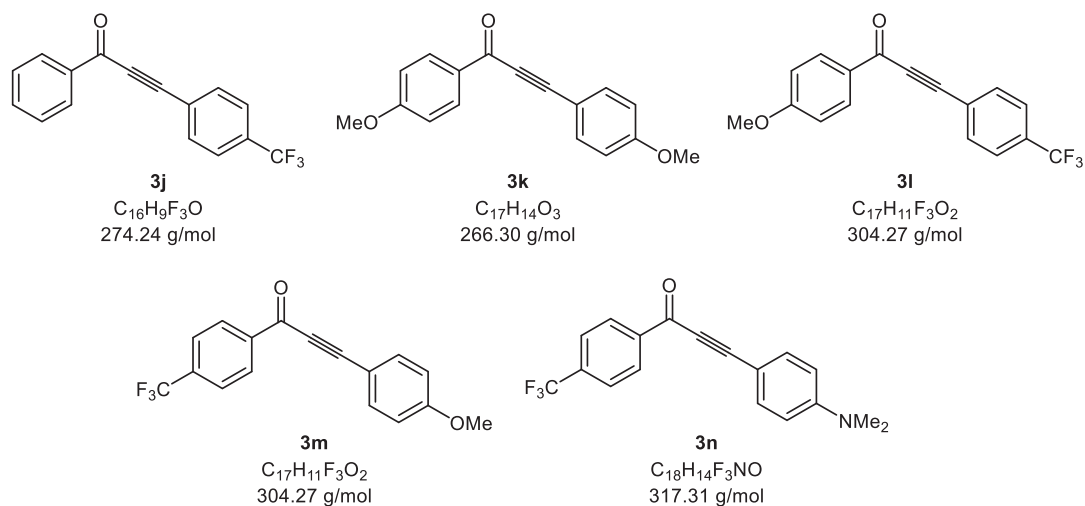


Terminale Alkine 2

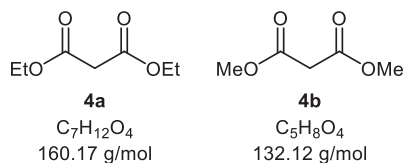


Alkinone 3

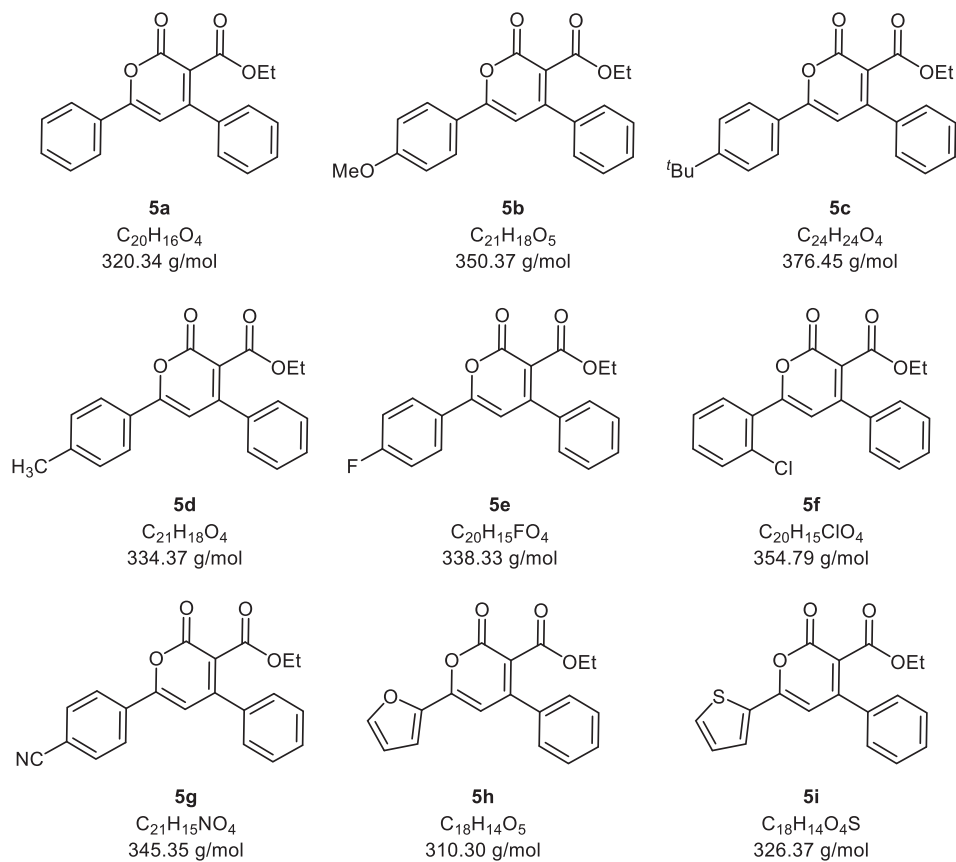


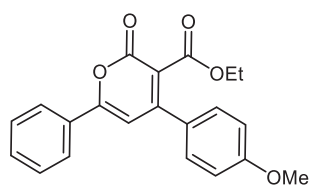


Malonsäureester 4

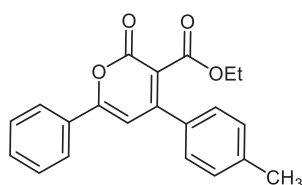


α -Pyrone 5

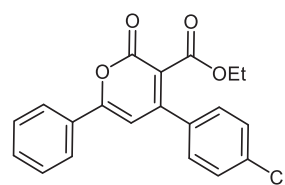




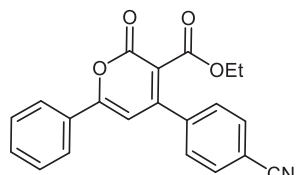
5j
C₂₁H₁₈O₅
350.37 g/mol



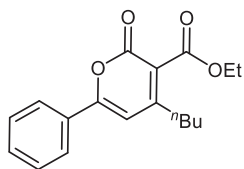
5k
C₂₁H₁₈O₄
334.37 g/mol



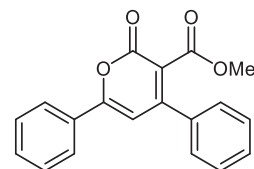
5l
C₂₀H₁₅ClO₄
354.79 g/mol



5m
C₂₁H₁₅NO₄
345.35 g/mol

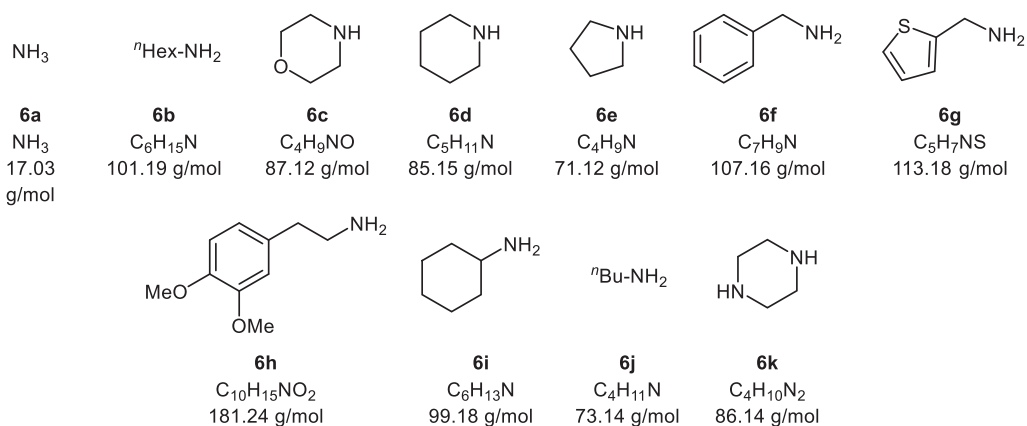


5n
C₁₈H₂₀O₄
300.35 g/mol

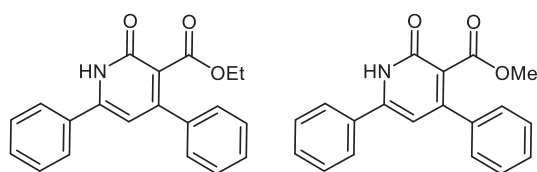


5o
C₁₉H₁₄O₄
306.32 g/mol

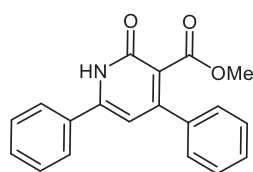
Amine 6



α -Pyridone 7

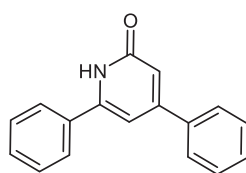


7a
C₂₀H₁₇NO₃
319.36 g/mol

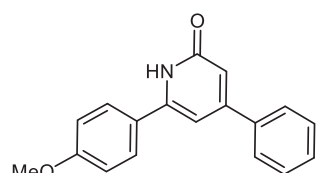


7b
C₁₉H₁₅NO₃
305.33 g/mol

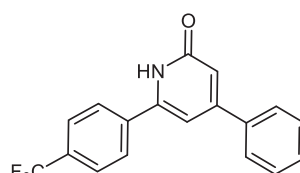
α -Pyridone 8



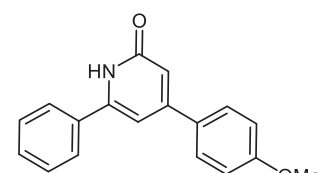
8a
C₁₇H₁₃NO
247.30 g/mol



8b
C₁₈H₁₅NO₂
277.32 g/mol

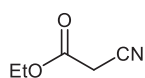


8c
C₁₈H₁₂F₃NO
315.30 g/mol



8d
C₁₈H₁₅NO₂
277.32 g/mol

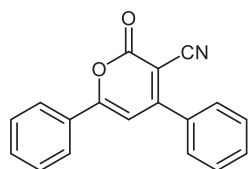
Ethylcyanoacetat (9)



9

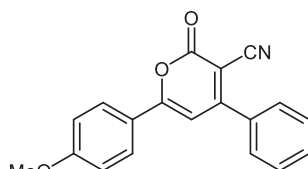
$C_5H_7NO_2$
113.12 g/mol

3-Cyano- α -pyrone 10



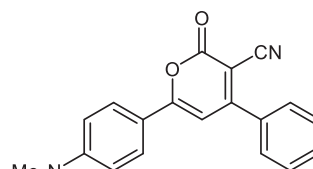
10a

$C_{18}H_{11}NO_2$
273.29 g/mol



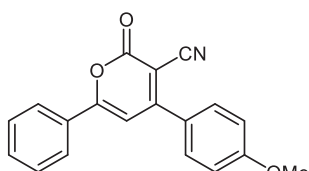
10b

$C_{19}H_{13}NO_3$
303.32 g/mol



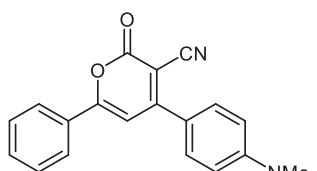
10c

$C_{20}H_{16}N_2O_2$
316.36 g/mol



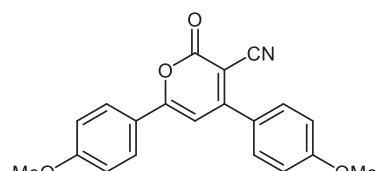
10d

$C_{19}H_{13}NO_3$
303.32 g/mol



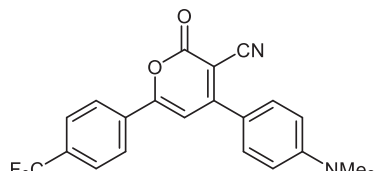
10e

$C_{20}H_{16}N_2O_2$
316.36 g/mol



10f

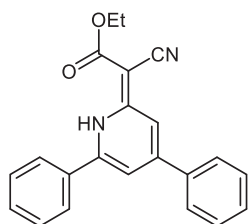
$C_{20}H_{15}NO_4$
333.34 g/mol



10g

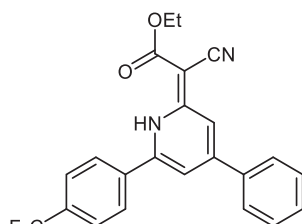
$C_{21}H_{15}F_3N_2O_2$
384.36 g/mol

1H-Pyridine 11



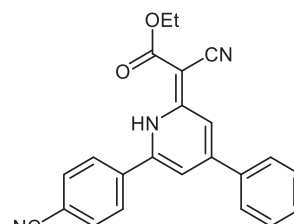
11a

$C_{22}H_{18}N_2O_2$
342.40 g/mol



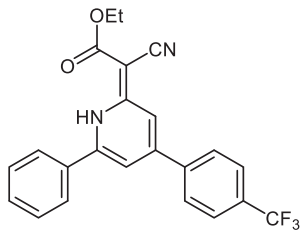
11b

$C_{23}H_{17}F_3N_2O_2$
410.40 g/mol

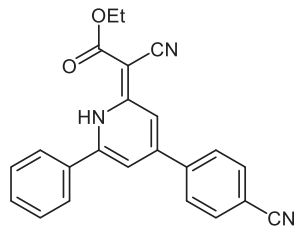


11c

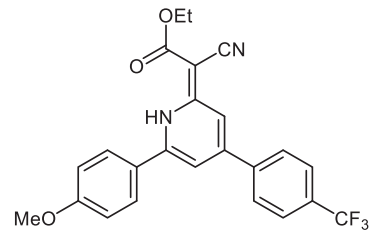
$C_{23}H_{17}N_3O_2$
367.41 g/mol



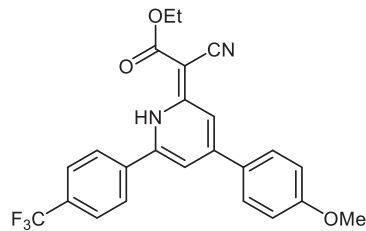
11d
 $C_{23}H_{17}F_3N_2O_2$
 410.40 g/mol



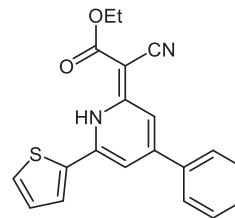
11e
 $C_{23}H_{17}N_3O_2$
 367.41 g/mol



11f
 $C_{24}H_{19}F_3N_2O_3$
 440.42 g/mol

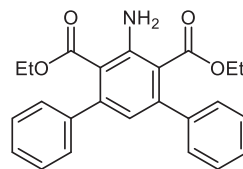


11g
 $C_{24}H_{19}F_3N_2O_3$
 440.42 g/mol



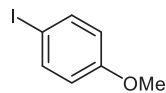
11h
 $C_{20}H_{16}N_2O_2S$
 348.42 g/mol

Anilin 12

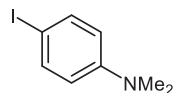


12
 $C_{24}H_{23}NO_4$
 389.45

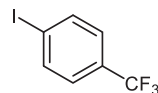
Aryliodide 13



13a
 C_7H_7IO
 234.04 g/mol

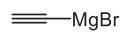


13b
 $C_8H_{10}IN$
 247.08 g/mol



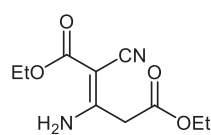
13c
 $C_7H_4F_3I$
 272.01 g/mol

Ethynylmagnesiumbromid (14)



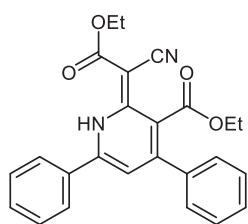
14
 C_2HBrMg
 129.24 g/mol

Dimer 15

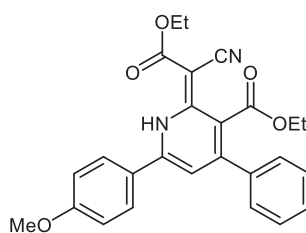


15
 $C_{10}H_{14}N_2O_4$
 226.23 g/mol

1H-Pyridin 16

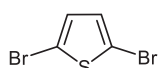


16a
C₂₅H₂₂N₂O₄
414.46 g/mol



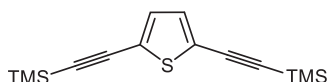
16b
C₂₆H₂₄N₂O₅
444.49 g/mol

2,5-Dibromthiophen (17)



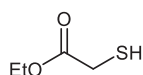
17
C₄H₂Br₂S
241.93 g/mol

2,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophen (18)



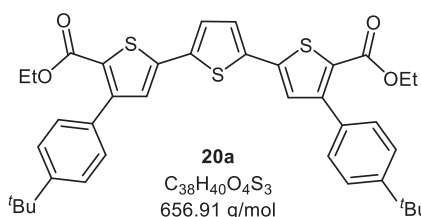
18
C₁₄H₂₀SSi₂
276.54 g/mol

Ethylmercaptoacetat (19)

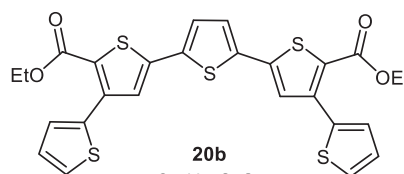


19
C₄H₈O₂S
120.17 g/mol

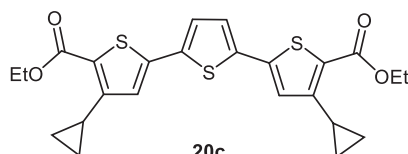
Terthiophen-5,5''-dicarbonsäurediethylester 20



20a
C₃₈H₄₀O₄S₃
656.91 g/mol

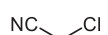


20b
C₂₆H₂₀O₄S₅
556.74 g/mol



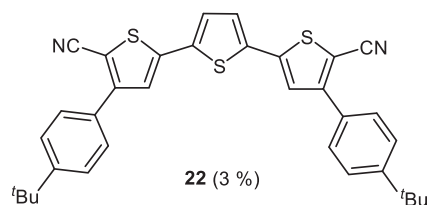
20c
C₂₄H₂₄O₄S₃
472.63 g/mol

2-Chloroacetonitril (21)

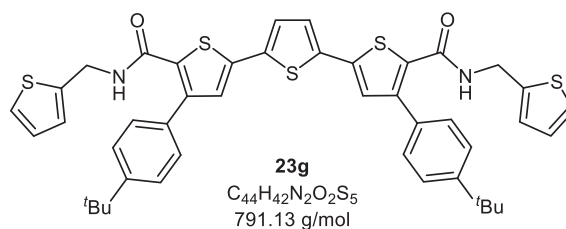
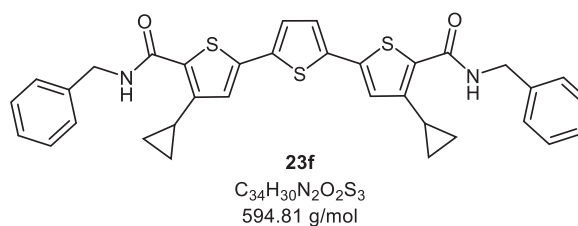
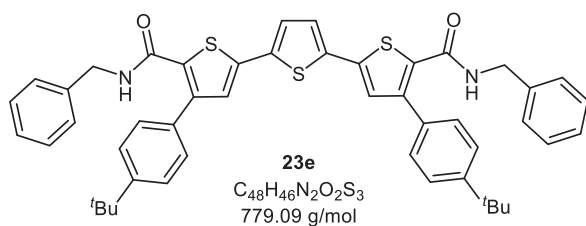
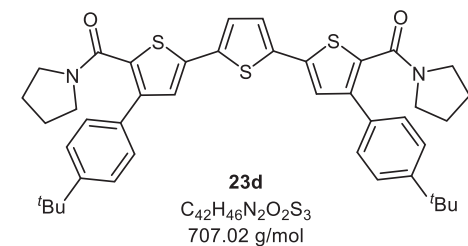
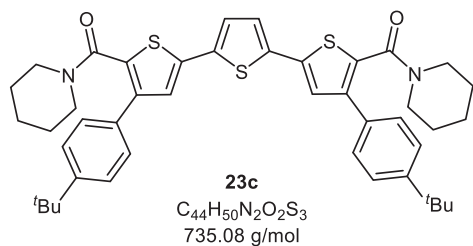
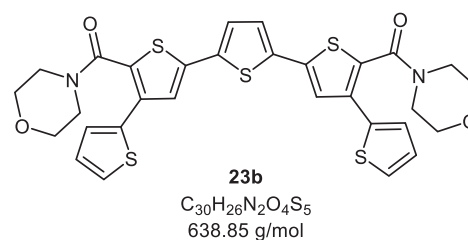
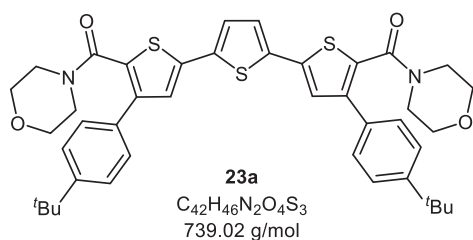
**21**

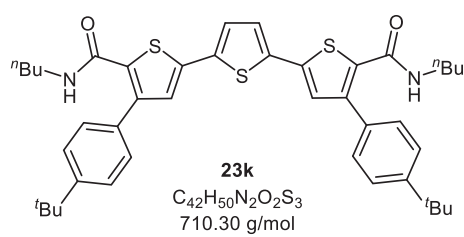
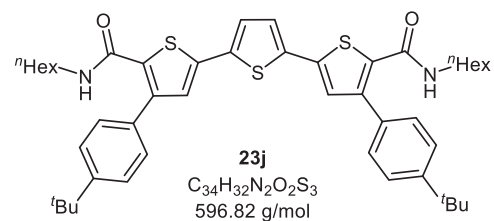
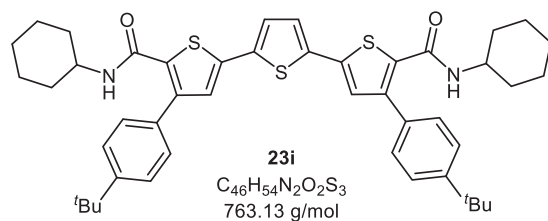
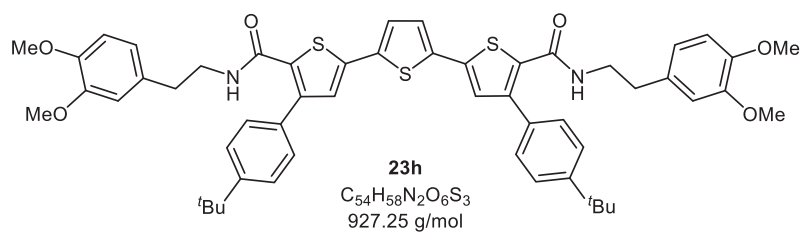
C₂H₂ClN
75.50 g/mol

Terthiophen-5,5''-dicarbonitril 22



Terthiophen-5,5''-diamide 23





8. Literaturverzeichnis

- [1] H. Wamhoff, G. W. Gribble, in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Elsevier, **2012**, 185-225. DOI: 10.1016/B978-0-12-396531-8.00003-1
- [2] A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, J. A. Joule, V. V. Zhdankin, *Handbook of heterocyclic chemistry*, 3. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **2010**.
- [3] S. Haider, *Heterocycles, Back Bone of Drug Design. J. Phytochemistry Biochem.* **2017**, 1, e101.
- [4] A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Society: An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Chichester, **2011**. DOI: 10.1002/9781119998372.ch9
- [5] A. Burger, *Understanding medications: what the label doesn't tell you*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1995**.
- [6] T. Q. Chou, F. Y. Fu, Y. S. Kao, *Antimalarial constituents of Chinese drug, ch'ang shan, Dichroa febrifuga Lour. J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1765-1767. DOI: 10.1021/ja01185a028
- [7] Y. Deng, R. Xu, Y. Yang, *A New Quinazolone Alkaloid from Leaves of Dichroa febrifuga. J. Chi. Pharm. Sci.* **2000**, 116-118.
- [8] L. D. Quin, J. A. Tyrell, *Fundamentals of heterocyclic chemistry: importance in nature and in the synthesis of pharmaceuticals*, Wiley-VCH, Hoboken, **2010**.
- [9] O. T. Avery, C. M. MacLeod, M. McCarty, *Studies on the chemical nature of the substance inducing transformation of pneumococcal types. Inductions of transformation by a desoxyribonucleic acid fraction isolated from pneumococcus type III. J. Exp. Med.* **1979**, 149, 297-326. DOI: 10.1084/jem.149.2.297
- [10] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Molecular structure of nucleic acids: a structure for deoxyribose nucleic acid. JAMA* **1993**, 269, 1966-1967. DOI: 10.1001/jama.1993.03500150078030
- [11] a) N. P. Brandon, Z. Kurban, *Clean energy and the hydrogen economy. Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, 375, 20160400. DOI: 10.1098/rsta.2016.0400; b) W. W. Clark, J. Rifkin, T. O'Connor, J. Swisher, T. Lipman, G. Rambach, *Hydrogen energy stations: along the roadside to the hydrogen economy. Utilities Policy* **2005**, 13, 41-50. DOI: 10.1016/j.jup.2004.07.005
- [12] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. Nature* **2007**, 447, 982-985. DOI: 10.1038/nature05923

- [13] M. Grätzel, *Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851. DOI: 10.1021/ic0508371
- [14] a) L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813-815. DOI: 10.1002/adma.200401410; b) W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7148-7151. DOI: 10.1021/jacs.7b02677
- [15] a) H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz, *Kriterien für Wirkungsgrad, Stabilität und Kapazität abiotischer photochemischer Solarenergiespeicher. Angew. Chem.* **1979**, *91*, 696-707. DOI: 10.1002/ange.19790910905; *Criteria for the efficiency, stability, and capacity of abiotic photochemical solar energy storage systems. Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 652-662. DOI: 10.1002/anie.197906521
- [16] A. Danel, K. Danel, *Synthesis of some heterocyclic compounds and application thereof in electroluminescent cells. Chemik* **2010**, *64*, 511-522.
- [17] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915. DOI: 10.1063/1.98799
- [18] a) L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent syntheses of functional chromophores. Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2825-2846. DOI: 10.1039/C5CS00805K; b) L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent Syntheses of Fluorophores Initiated by Metal Catalysis. Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 2902-2918. DOI: 10.1002/ejoc.201600409
- [19] a) D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *Catalytic alkynone generation by Sonogashira reaction and its application in three-component pyrimidine synthesis. Nat. Protoc.* **2008**, *3*, 1660. DOI: 10.1038/nprot.2008.152; b) A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *New entry to a three-component pyrimidine synthesis by TMS-Ynones via Sonogashira coupling. Org. Lett.* **2003**, *5*, 3451-3454. DOI: 10.1021/ol035212q
- [20] A. C. Götzinger, T. J. J. Müller, *Rapid access to unsymmetrical tolanes and alkynones by sequentially palladium-catalyzed one-pot processes. Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 3498-3500. DOI: 10.1039/C6OB00483K
- [21] M. Teiber, S. Giebeler, T. Lessing, T. J. J. Müller, *Efficient pseudo-five-component coupling-Fiesselmann synthesis of luminescent oligothiophenes and their modification. Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3541-3552. DOI: 10.1039/C3OB40124C
- [22] a) T. Gaich, P. S. Baran, *Aiming for the ideal synthesis. J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657-4673. DOI: 10.1021/jo1006812; b) P. A. Wender, S. T. Handy, D. L. Wright, *Towards the ideal synthesis. Chem. Ind.* **1997**, 765-767.

- [23] T. J. J. Müller, *Synthesis of carbo- and heterocycles via coupling-isomerization reactions*. *Synthesis* **2012**, 44, 159-174. DOI: 10.1055/s-0031-1289636
- [24] L. F. Tietze, *Domino reactions in organic synthesis*. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115-136. DOI: 10.1021/cr950027e
- [25] S. Brauch, S. S. Van Berkel, B. Westermann, *Higher-order multicomponent reactions: beyond four reactants*. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4948-4962. DOI: 10.1039/C3CS35505E
- [26] T. J. J. Müller, in *Synthesis of Heterocycles via Multicomponent Reactions II*, Springer, **2010**, 25-94. DOI: 10.1007/7081_2010_43
- [27] a) E. Ruijter, R. Scheffelaar, R. V. A. Orru, *Mehrkomponentenreaktionen als Weg zu molekularer Komplexität und Diversität*. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6358-6371. DOI: 10.1002/ange.201006515; *Multicomponent reaction design in the quest for molecular complexity and diversity*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6234-6246. DOI: 10.1002/anie.201006515
- [28] A. Strecker, *Über die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper*. *Eur. J. Org. Chem.* **1850**, 75, 27-45. DOI: 10.1002/jlac.18500750103
- [29] A. Hantzsch, *Über die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak*. *Eur. J. Org. Chem.* **1882**, 215, 1-82. DOI: 10.1002/jlac.18822150102
- [30] a) P. Biginelli, *Über Aldehyduramide des Acetessigäthers*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1891**, 24, 1317-1319. DOI: 10.1002/cber.189102401228; b) P. Biginelli, *Über Aldehyduramide des Acetessigäthers. II*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1891**, 24, 2962-2967. DOI: 10.1002/cber.189102402126
- [31] C. Mannich, W. Krösche, *Über ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin*. *Arch. Pharm.* **1912**, 250, 647-667. DOI: 10.1002/ardp.19122500151
- [32] M. Passerini, *Isonitriles. II. Compounds with aldehydes or with ketones and monobasic organic acids*. *Gazz. Chim. Ital* **1921**, 51, 181-189.
- [33] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Über ein neues Kondensations-Prinzip*. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 267-268. DOI: 10.1002/ange.19600720709
- [34] a) M. D. Burke, S. L. Schreiber, *A planning strategy for diversity-oriented synthesis*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 46-58. DOI: 10.1002/anie.200300626; b) S. L. Schreiber, *Target-oriented and diversity-oriented organic synthesis in drug discovery*. *Science* **2000**, 287, 1964-1969. DOI: 10.1126/science.287.5460.1964; c) S. L. Schreiber, *Organic chemistry: Molecular diversity by design*. *Nature* **2009**, 457, 153-154. DOI: 10.1038/457153a

- [35] J. E. Biggs-Houck, A. Younai, J. T. Shaw, *Recent advances in multicomponent reactions for diversity-oriented synthesis*. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 371-382. DOI: 10.1016/j.cbpa.2010.03.003
- [36] a) S. Bräse, J. H. Kirchhoff, J. Köbberling, *Palladium-catalysed reactions in solid phase organic synthesis*. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 885-939. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01425-4; b) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-phase organometallic catalysis: concepts and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.; c) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, W. J. Scott, *The Stille Reaction Inc.*, John Wiley & Sons, New York, **1998**; d) J. Tsuji, *Reactions of organic halides and pseudo-halides*, Wiley-VCH, Chichester, **2000**. DOI: 10.1002/0470854766.ch3; e) A. Zapf, M. Beller, *Fine chemical synthesis with homogeneous palladium catalysts: examples, status and trends*. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101-109. DOI: 10.1023/A:101388940
- [37] a) L. Brandsma, *Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes*, Elsevier Academic Press, Oxford, **2004**; b) R. Chinchilla, C. Nájera, *The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry*. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922. DOI: 10.1021/cr050992x; c) K. Sonogashira, *Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides*. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01158-0; d) R. R. Tykwinski, *Evolution in the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of sp - and sp^2 -Hybridized Carbon Atoms*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1566-1568. DOI: 10.1002/anie.200201617
- [38] H. A. Dieck, F. R. Heck, *Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and vinylic acetylene derivatives*. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94049-X
- [39] L. Cassar, *Synthesis of aryl- and vinyl-substituted acetylene derivatives by the use of nickel and palladium complexes*. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94048-8
- [40] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)91094-3
- [41] a) C. E. Castro, R. D. Stephens, *Substitutions by ligands of low valent transition metals. A preparation of tolans and heterocyclics from aryl iodides and cuprous acetylides*. *J. Org. Chem* **1963**, *28*, 2163. DOI: 10.1021/jo01043a050; b) R. D. Stephens, C. E. Castro, *The substitution of aryl iodides with cuprous acetylides. A synthesis of tolans and heterocyclics*. *J. Organomet. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315. DOI: 10.1021/jo01047a008

- [42] M. Eckhardt, G. C. Fu, *The first applications of carbene ligands in cross-couplings of alkyl electrophiles: Sonogashira reactions of unactivated alkyl bromides and iodides*. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642-13643. DOI: 10.1021/ja038177r
- [43] G. Altenhoff, S. Würtz, F. Glorius, *The first palladium-catalyzed Sonogashira coupling of unactivated secondary alkyl bromides*. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2925-2928. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.02.111
- [44] a) H. Li, G. A. Grasa, T. J. Colacot, *A Highly Efficient, Practical, and General Route for the Synthesis of (R₃P)₂Pd(0): Structural Evidence on the Reduction Mechanism of Pd(II) to Pd(0)*. *Organic letters* **2010**, *12*, 3332-3335. DOI: 10.1021/ol101106z; b) G. P. McGlacken, I. J. S. Fairlamb, *Palladium-Catalysed Cross-Coupling and Related Processes: Some Interesting Observations That Have Been Exploited in Synthetic Chemistry*. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4011-4029. DOI: 10.1002/ejoc.200900139
- [45] C. Gottardo, T. M. Kraft, M. S. Hossain, P. V. Zawada, H. M. Muchall, *Linear free-energy correlation analysis of the electronic effects of the substituents in the Sonogashira coupling reaction*. *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 410-415. DOI: 10.1139/v08-038
- [46] R. Chinchilla, C. Nájera, *Recent advances in Sonogashira reactions*. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121. DOI: 10.1039/C1CS15071E
- [47] A. Nelson, in *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, 971-988.
- [48] Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *A convenient synthesis of 1-alkynyl ketones and 2-alkynamides*. *Synthesis* **1977**, *1977*, 777-778. DOI: 10.1055/s-1977-24574
- [49] J. Nordmann, *Neuartige Multikomponentensynthesen auf Basis einer kupferfreien Alkinonsynthese*, Dissertation, (Düsseldorf), **2013**.
- [50] E. Merkul, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Ynones by Decarbonylative Sonogashira Coupling*. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5006-5011. DOI: 10.1002/chem.200900119
- [51] C. Boersch, E. Merkul, T. J. J. Müller, *Catalytic Syntheses of N-Heterocyclic Ynones and Ynediones by In Situ Activation of Carboxylic Acids with Oxalyl Chloride*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10448-10452. DOI: 10.1002/anie.201103296
- [52] C. F. Gers-Panther, T. J. J. Müller, in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Elsevier, **2016**, 67-98. DOI: 10.1016/bs.aihch.2016.04.007
- [53] a) J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der organischen Chemie, 5. überarb. Aufl.*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, **2015**; b) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie, 4. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [54] E. Breitmaier, G. Jung, *7. Aufl.*, Thieme, Stuttgart, **2012**.

- [55] R. Riva, L. Moni, T. J. J. Müller, *Multicomponent strategies for the diversity-oriented synthesis of blue emissive heterocyclic chromophores*. *Targets Heterocycl. Syst.* **2016**, *20*, 85-112. DOI: 10.17374/targets.2017.20.85
- [56] a) A. C. Götzinger, F. A. Theßeling, C. Hoppe, T. J. J. Müller, *One-Pot Coupling-Coupling-Cyclocondensation Synthesis of Fluorescent Pyrazoles*. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10328-10338. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01326; b) B. Willy, T. J. J. Müller, *Rapid one-pot, four-step synthesis of highly fluorescent 1,3,4,5-tetrasubstituted pyrazoles*. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2082-2085. DOI: 10.1021/ol2004947
- [57] A. S. Karpov, E. Merkul, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Concise Syntheses of Meridianins by Carbonylative Alkynylation and a Four-Component Pyrimidine Synthesis*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6951-6956. DOI: 10.1002/anie.200501703
- [58] a) J. Nordmann, N. Breuer, T. J. J. Müller, *Efficient Consecutive Four-Component Synthesis of 5-Acylpyrid-2-ones Initiated by Copper-Free Alkynylation*. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4303-4310. DOI: 10.1002/ejoc.201300235; b) J. Nordmann, T. J. J. Müller, *Anilines as Substrates in Consecutive Four-Component Synthesis of Novel 1-Aryl-5-benzoyl-6-phenyl-3, 4-dihydropyridin-2 (1H)-ones*. *Synthesis* **2014**, *46*, 522-530. DOI: 10.1055/s-0033-1338574
- [59] S. Rotzoll, B. Willy, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Regiospecific Three-Component Access to Fluorescent 2,4-Disubstituted Quinolines via One-Pot Coupling-Addition-Cyclocondensation-Sulfur Extrusion Sequence*. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3516-3524. DOI: 10.1002/ejoc.201000212
- [60] M. Teiber, T. J. J. Müller, *Rapid consecutive three-component coupling-Fiesselmann synthesis of luminescent 2,4-disubstituted thiophenes and oligothiophenes*. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2080-2082. DOI: 10.1039/C2CC17548G
- [61] H. Fiesselmann, P. Schipprak, *Über Oxythiophencarbonsäureester, I. Mitteil.: Über die Anlagerung von Thioglykolsäureester an Fumarsäure-, Maleinsäure- und Acetylendi-carbonsäureester*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1954**, *87*, 835-841. DOI: 10.1002/cber.19540870608
- [62] P. J. Brogden, C. D. Gabbutt, J. D. Hepworth, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, (Ed.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), **1984**, 573-645.
- [63] a) J. S. Lee, *Recent Advances in the Synthesis of 2-Pyrones*. *Mar. Drugs* **2015**, *13*, 1581-1620. DOI: 10.3390/md13031581; b) G. P. McGlacken, I. J. S. Fairlamb, *2-Pyrone natural products and mimetics: isolation, characterisation and biological activity*. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 369-385. DOI: 10.1039/B416651P; c) T. F. Schäberle, *Biosynthesis of α -pyrones*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 571. DOI: 10.3762/bjoc.12.56

- [64] H. Dong, Z. Zan, X. Zhou, *Can 2-pyrone derivative act as an effective π -linker for dye-sensitized solar cells: a theoretical study?* *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*, 1595. DOI: 10.1007/s00214-014-1595-1
- [65] I. J. S. Fairlamb, C. T. O'Brien, Z. Lin, K. C. Lam, *Regioselectivity in the Sonogashira coupling of 4,6-dichloro-2-pyrone.* *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1213-1216. DOI: 10.1039/B518232H
- [66] a) G. H. Posner, B. T. Woodard, K. R. Crawford, S. Peleg, A. J. Brown, P. Dolan, T. W. Kensler, *2,2-Disubstituted analogues of the natural hormone 1 α ,25-dihydroxyvitamin D₃: chemistry and biology.* *Bioorganic Med. Chem.* **2002**, *10*, 2353-2365. DOI: 10.1016/S0968-0896(02)00058-5; b) B. T. Woodard, G. H. Posner, *Recent Advances in Diels-Alder Cycloadditions of 2-Pyrones.* *Adv. Cycloaddit.* **1999**, *5*, 47-84. DOI: 10.1002/chin.199935304
- [67] S. B. Buck, C. Hardouin, S. Ichikawa, D. R. Soenen, C.-M. Gauss, I. Hwang, M. R. Swingle, K. M. Bonness, R. E. Honkanen, D. L. Boger, *Fundamental role of the fostriecin unsaturated lactone and implications for selective protein phosphatase inhibition.* *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15694-15695. DOI: 10.1021/ja038672n
- [68] R. S. Pathare, S. Sharma, K. Gopal, D. M. Sawant, R. T. Pardasani, *Palladium-catalyzed convenient one-pot synthesis of multi-substituted 2-pyrones via transesterification and alkenylation of enynoates.* *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1387-1389. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.02.060
- [69] T. Yao, R. C. Larock, *Synthesis of isocoumarins and α -pyrones via electrophilic cyclization.* *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5936-5942. DOI: 10.1021/jo034308v
- [70] Y. Wang, D. J. Burton, *A facile, general synthesis of 3,4-difluoro-6-substituted-2-pyrones.* *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3859-3862. DOI: 10.1021/jo060362a
- [71] L. Anastasia, C. Xu, E.-i. Negishi, *Catalytic and selective conversion of (Z)-2-en-4-ynoic acids to either 2H-pyran-2-ones in the presence of ZnBr₂ or (Z)-5-alkylidenefuran-2 (5H)-ones in the presence of Ag₂CO₃.* *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5673-5676. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)01128-0
- [72] S. Mochida, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Synthesis of Functionalized α -Pyrone and Butenolide Derivatives by Rhodium-Catalyzed Oxidative Coupling of Substituted Acrylic Acids with Alkynes and Alkenes.* *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6295-6298. DOI: 10.1021/jo901077r
- [73] L. Ackermann, J. Pospech, K. Graczyk, K. Rauch, *Versatile synthesis of isocoumarins and α -pyrones by ruthenium-catalyzed oxidative C-H/O-H bond cleavages.* *Org. Lett.* **2012**, *14*, 930-933. DOI: 10.1021/ol2034614

- [74] T. Luo, M. Dai, S.-L. Zheng, S. L. Schreiber, *Syntheses of α -Pyrone Using Gold-Catalyzed Coupling Reactions*. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2834-2836. DOI: 10.1021/ol200794w
- [75] a) B. C. Chary, S. Kim, *Gold (I)-catalyzed addition of carboxylic acids to alkynes*. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7928-7931. DOI: 10.1021/jo101543q; b) D.-M. Cui, Q. Meng, J.-Z. Zheng, C. Zhang, *Gold-catalyzed addition of sulfonic acids to alkynes to form vinyl sulfonates*. *Chem. Commun.* **2009**, 1577-1579. DOI: 10.1039/B818863G; c) P. Roembke, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer, *Application of (phosphine) gold (I) carboxylates, sulfonates and related compounds as highly efficient catalysts for the hydration of alkynes*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 35-42. DOI: 10.1016/j.molcata.2003.11.011
- [76] a) T. Luo, S. L. Schreiber, *Complex α -Pyrone Synthesized by a Gold-Catalyzed Coupling Reaction*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8250-8253. DOI: 10.1002/anie.200703276; b) T. Luo, S. L. Schreiber, *Gold (I)-catalyzed coupling reactions for the synthesis of diverse small molecules using the build/couple/pair strategy*. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5667-5674. DOI: 10.1021/ja900414s
- [77] a) S. Ma, S. Yin, L. Li, F. Tao, *K_2CO_3 -Catalyzed Michael Addition-Lactonization Reaction of 1,2-Allenyl Ketones with Electron-Withdrawing Group Substituted Acetates. An Efficient Synthesis of α -Pyrone Derivatives*. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 505-507. DOI: 10.1021/ol0170859; b) S. Ma, S. Yu, S. Yin, *Studies on K_2CO_3 -catalyzed 1,4-addition of 1,2-allenic ketones with diethyl malonate: Controlled selective synthesis of β,γ -unsaturated enones and α -pyrones*. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8996-9002. DOI: 10.1021/jo034633i
- [78] E. P. Kohler, *The addition of malonic esters to benzoyl-phenyl-acetylene*. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 379-385. DOI: 10.1021/ja01423a019
- [79] C. Barat, N. Chittaranjan, *Reactivity of conjugated systems. II. Condensation of acetylenic ketones with cyanoacetamide. II*. *J. Indian Chem. Soc.* **1930**, 851-862.
- [80] a) M. J. Miller, M. H. Lyttle, A. Streitwieser Jr, *tert-Butyl-substituted cyclooctatetraenes*. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1977-1984. DOI: 10.1021/jo00323a001; b) Z. G. Specht, D. B. Grotjahn, C. E. Moore, A. L. Rheingold, *Effects of Hindrance in N-Pyridyl Imidazolylidenes Coordinated to Iridium on Structure and Catalysis*. *Organometallics* **2013**, *32*, 6400-6409. DOI: 10.1021/om400758b
- [81] N. Breuer, T. J. J. Müller, *Consecutive Alkynylation-Michael Addition-Cyclocondensation (AMAC) Multicomponent Syntheses of α -Pyrone and α -Pyridones*. *Synthesis* **2018**, *50*, 2741-2752. DOI: 10.1055/s-0037-1610129

- [82] I. Hachiya, H. Shibuya, M. Shimizu, *Novel 2-pyrone synthesis via the nucleophilic addition of active methine compounds to 2-alkynone*. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2061-2063. DOI: 10.1016/S0040-4039(03)00211-9
- [83] P. N. P. Rao, M. D. J. Uddin, E. E. Knaus, *Design, synthesis, and structure-activity relationship studies of 3, 4, 6-triphenylpyran-2-ones as selective cyclooxygenase-2 inhibitors*. *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 3972-3990. DOI: 10.1021/jm049939b
- [84] Q.-F. Zhou, Y. Zhu, W.-F. Tang, T. Lu, *Michael addition-lactonization reaction of electron-deficient alkynes with N-(diphenylmethylene) glycinate: an efficient synthesis of 3-amino-2-pyrone derivatives*. *Synthesis* **2010**, 2010, 211-216. DOI: 10.1055/s-0029-1217098
- [85] a) L. F. Cavalieri, *The Chemistry of the Monocyclic α - and γ -Pyrone*. *Chem. Rev.* **1947**, 41, 525-584. DOI: 10.1021/cr60130a004; b) T. Tsuda, H. Hokazono, *New Synthesis of Poly(2-pyridone)s and Copoly(2-pyridone/2-pyrone)s by the Reaction of Ammonia and Primary Amines with the Poly (2-pyrone) Prepared from Diyne and Carbon Dioxide*. *Macromolecules* **1994**, 27, 1289-1290. DOI: 10.1021/ma00083a034
- [86] Z. Lv, Y. Zhang, M. Zhang, H. Chen, Z. Sun, D. Geng, C. Niu, K. Li, *Design and synthesis of novel 2'-hydroxy group substituted 2-pyridone derivatives as anticancer agents*. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 67, 447-453. DOI: 10.1016/j.ejmech.2013.06.046
- [87] N. C. Desai, K. M. Rajpara, V. V. Joshi, *Synthesis of pyrazole encompassing 2-pyridone derivatives as antibacterial agents*. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2013**, 23, 2714-2717. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.02.077
- [88] P. S. Dragovich, T. J. Prins, R. Zhou, E. L. Brown, F. C. Maldonado, S. A. Fuhrman, L. S. Zalman, T. Tuntland, C. A. Lee, A. K. Patick, *Structure-based design, synthesis, and biological evaluation of irreversible human rhinovirus 3C protease inhibitors. 6. Structure-activity studies of orally bioavailable, 2-pyridone-containing peptidomimetics*. *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 1607-1623. DOI: 10.1021/jm010469k
- [89] a) E. De Clercq, *Perspectives of non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTIs) in the therapy of HIV-1 infection*. *Farmaco* **1999**, 54, 26-45. DOI: 10.1016/S0014-827X(98)00103-7; b) R. L. Parreira, O. r. Abrahão Jr, S. E. Galembeck, *Conformational preferences of non-nucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors*. *Tetrahedron* **2001**, 57, 3243-3253. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00193-4
- [90] G. Pastelin, R. Mendez, E. Kabela, A. Farah, *The search for a digitalis substitute II milrinone (Win 47203) its action on the heart-lung preparation of the dog*. *Life Sci.* **1983**, 33, 1787-1796. DOI: 10.1016/0024-3205(83)90686-0
- [91] N. Y. Gorobets, B. H. Yousefi, F. Belaj, C. O. Kappe, *Rapid microwave-assisted solution phase synthesis of substituted 2-pyridone libraries*. *Tetrahedron* **2004**, 60, 8633-8644. DOI: 10.1016/j.tet.2004.05.100

- [92] M. S. Akhtar, J.-J. Shim, S. H. Kim, Y. R. Lee, *Novel construction of diversely functionalized N-heteroaryl-2-pyridones via copper (II)-catalyzed [3+2+1] annulation. New J. Chem.* **2017**, *41*, 13027-13035. DOI: 10.1039/C7NJ03013D
- [93] Y. Su, M. Zhao, K. Han, G. Song, X. Li, *Synthesis of 2-pyridones and iminoesters via Rh (III)-catalyzed oxidative coupling between acrylamides and alkynes. Org. Lett.* **2010**, *12*, 5462-5465. DOI: 10.1021/ol102306c
- [94] L. Ackermann, A. V. Lygin, N. Hofmann, *Ruthenium-Catalyzed Oxidative Synthesis of 2-Pyridones through C-H/N-H Bond Functionalizations. Org. Lett.* **2011**, *13*, 3278-3281. DOI: 10.1021/ol201244s
- [95] M. Fujii, T. Nishimura, T. Koshiba, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *2-Pyridone synthesis using 2-(phenylsulfinyl) acetamide. Org. Lett.* **2012**, *15*, 232-234. DOI: 10.1021/ol303320c
- [96] I. Hachiya, K. Ogura, M. Shimizu, *Novel 2-pyridone synthesis via nucleophilic addition of malonic esters to alkynyl imines. Org. Lett.* **2002**, *4*, 2755-2757. DOI: 10.1021/ol026283c
- [97] A. Samzadeh-Kermani, *Heteropolyacid-Catalyzed One-Pot Synthesis of 2-Pyridone Derivatives. Synlett* **2016**, *27*, 461-464. DOI: 10.1002/chin.201626173
- [98] X. Lv, W. Bao, *A β -keto ester as a novel, efficient, and versatile ligand for copper (I)-catalyzed C-N, C-O, and C-S coupling reactions. J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3863-3867. DOI: 10.1021/jo070443m
- [99] F. A. Fouli, M. N. Basyouni, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1981**, *106*, 297-302.
- [100] J. Yao, M. Yang, Y. Duan, *Chemistry, biology, and medicine of fluorescent nano-materials and related systems: new insights into biosensing, bioimaging, genomics, diagnostics, and therapy. Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6130-6178. DOI: 10.1021/cr200359p
- [101] L. M. Wysocki, L. D. Lavis, *Advances in the chemistry of small molecule fluorescent probes. Curr. Opin. Chem. Biol.* **2011**, *15*, 752-759. DOI: 10.1016/j.cbpa.2011.10.013
- [102] R. N. Day, M. W. Davidson, *The fluorescent protein palette: tools for cellular imaging. Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2887-2921. DOI: 10.1039/B901966A
- [103] K. D. Wegner, N. Hildebrandt, *Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors. Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4792-4834. DOI: 10.1039/C4CS00532E
- [104] M. Zhu, C. Yang, *Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes. Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4963-4976. DOI: 10.1039/C3CS35440G
- [105] a) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Pyrene-based materials for organic electronics. Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260-7314. DOI: 10.1021/cr100428a; b) S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Introduction: organic electronics and optoelectronics. Chem. Rev.* **2007**,

- 107, 923-925. DOI: 10.1021/cr0501590; c) A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices*. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897-1091. DOI: 10.1021/cr000013v; d) A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara, *Star-shaped π -conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics*. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2695-2728. DOI: 10.1039/B918154G; e) X. Wang, F. Zhang, J. Liu, R. Tang, Y. Fu, D. Wu, Q. Xu, X. Zhuang, G. He, X. Feng, *Ladder-type BN-embedded heteroacenes with blue emission*. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5714-5717. DOI: 10.1021/ol402745r
- [106] a) V. De Halleux, J. P. Calbert, P. Brocorens, J. Cornil, J. P. Declercq, J. L. Brédas, Y. Geerts, *1, 3, 6, 8-Tetraphenylpyrene derivatives: Towards fluorescent liquid-crystalline columns?* *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 649-659. DOI: 10.1002/adfm.200400006; b) T. Hassheider, S. A. Benning, H. S. Kitzerow, M. F. Achard, H. Bock, *Farblich abstimmbare Elektrolumineszenz kolumnarer flüssigkristalliner Arencarbonsäurealkylester*. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2119-2122. DOI: 10.1002/1521-3757(20010601)113:11<2119::AID-ANGE2119>3.0.CO;2-G; c) T. B. Hassheider, S. A.; Kitzerow, H.-S.; Achard, M.-, H. F.; Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 2060; d) K. K. Kartha, S. S. Babu, S. Srinivasan, A. Ajayaghosh, *Attogram sensing of trinitrotoluene with a self-assembled molecular gelator*. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4834-4841. DOI: 10.1021/ja210728c
- [107] S. Thimmarayaperumal, S. Shanmugam, *Base-Promoted Selective Synthesis of 2H-Pyranones and Tetrahydronaphthalenes via Domino Reactions*. *ACS Omega* **2017**, *2*, 4900-4910. DOI: 10.1021/acsomega.7b00627v
- [108] S.-Y. Park, M. Ebihara, Y. Kubota, K. Funabiki, M. Matsui, *The relationship between solid-state fluorescence intensity and molecular packing of coumarin dyes*. *Dyes Pigm.* **2009**, *82*, 258-267. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.01.014
- [109] M. Hagimori, N. Mizuyama, K. Yokota, Y. Nishimura, M. Suzuta, C.-K. Tai, B.-C. Wang, S.-L. Wang, T.-L. Shih, K.-D. Wu, *Synthesis of 6-(4-diethylamino) phenyl-2-oxo-2H-pyran-3-carbonitrile derivatives and their fluorescence in solid state and in solutions*. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1069-1074. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.05.014
- [110] a) N. Mizuyama, Y. Murakami, J. Nagaoka, *Synthesis and fluorescence of 6-(4-dimethylaminophenyl)-and 6-[2-(4-N, N-disubstituted aminophenyl) vinyl]-4-methylthio-2-oxo-2H-pyran-3-carbonitriles in solution and in the solid states*. *Heterocycles* **2006**, *68*, 1105-1108; b) N. Mizuyama, Y. Murakami, T. Nakatani, K. Kuronita, S. Kohra, K. Ueda, K. Hiraoka, Y. Tominaga, *Reaction of 6-aryl-or styryl-4-methylsulfanyl-2-oxo-2H-pyrans with active methylene compounds and fluorescence properties of the products*. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 265-277. DOI: 10.1002/jhet.5570450133; c) Y.

- Tominaga, N. Mizuyama, Y. Shigemitsu, B.-C. Wang, *Development of fluorescent 2-pyrone derivatives using ketene dithioacetals for organic EL devices. Heterocycles* **2009**, *78*, 555-570. DOI: 10.3987/REV-08-642
- [111] a) J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nagai, K. Okuyama, *Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2124-2126. DOI: 10.1063/1.112810; b) V. Bulović, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts. Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 455-460. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00168-7; c) Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant. Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1682-1684. DOI: 10.1063/1.124790; d) G. E. Jabbour, J.-F. Wang, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Sharp red organic light-emitting devices with enhanced efficiency. Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L1553; e) C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, K. P. Klubek, *Recent developments in the synthesis of red dopants for Alq₃ hosted electroluminescence. Thin Solid Films* **2000**, *363*, 327-331. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)01010-X; f) H. Rudmann, M. F. Rubner, *Single layer light-emitting devices with high efficiency and long lifetime based on tris(2,2' bipyridyl) ruthenium(II) hexafluorophosphate. J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4338-4345. DOI: 10.1063/1.1409577; g) D.-H. Hwang, J.-D. Lee, M.-J. Lee, C. Lee, *Organic light-emitting diode using a new DCM derivative as an efficient orange-red doping molecule. Curr. Appl. Phys.* **2005**, *5*, 244-248. DOI: 10.1016/j.cap.2004.02.009; h) B.-C. Wang, H.-R. Liao, W.-H. Chen, Y.-M. Chou, J.-T. Yeh, J.-C. Chang, *Theoretical investigation of electro-luminescent properties in red emission DCM, DCJ, RED and DAD derivatives. J. Mol. Struct.* **2005**, *716*, 19-25. DOI: 10.1016/j.theochem.2004.10.047
- [112] S. K. Talapatra, K. Mandal, K. Biswas, S. Mandal, B. Talapatra, *Cross Condensation Reactions of Ethyl Cyanoacetate with Some Ketomethylene Compounds: Diastereoselective Synthesis of Z-2-(Cyanoethoxycarbonyl) methylene-1, 2-dihydropyridine and Z-2-(Cyanoethoxycarbonyl) methylene-2H-pyran Derivatives. ChemInform* **2000**, *31*. DOI: 10.1002/chin.200040044
- [113] K. U. Sadek, S. M. Fahmy, R. M. Mohareb, M. H. Elnagdi, *Activated nitriles in heterocyclic synthesis. Synthesis of several new pyrimidine and pyridazine derivatives. J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 101-103. DOI: 10.1021/je00035a033
- [114] E. N. Dozorova, N. P. Solov'eva, V. G. Granik, *Acetals of lactams and acid amides. 53. Eamidines in the synthesis of pyridine and pyrimidine. Chem. Heterocycl. Compd.* **1988**, *24*, 914-919.

- [115] R. Marković, M. Baranac, Z. Džambaski, M. Stojanović, P. J. Steel, *High regioselectivity in the heterocyclization of β -oxonitriles to 4-oxothiazolidines: X-ray structure proof*. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7803-7810. DOI: 10.1016/S0040-4020(03)01146-3
- [116] G. B. Hammond, R. G. Plevy, P. Sampson, J. C. Tatlow, *Synthesis of fluorinated derivatives of glutethimide and aminoglutethimide*. *J. Fluor. Chem.* **1988**, *40*, 81-98. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)83057-2
- [117] a) H. Baron, F. G. P. Remfry, Y. F. Thorpe, *The formation and reactions of imino-compounds. Part i. condensation of ethyl cyanoacetate with its sodium derivative*. *J. Chem. Soc., Trans* **1904**, *85*, 1726-1761. DOI: 10.1039/CT9048501726; b) S. R. Best, J. F. Thorpe, *CLXXII.-The formation and reactions of iminocompounds. Part X. The formation of iminoderivatives of pyrrole and of iso pyrrole from amino-nitriles*. *J. Chem. Soc., Trans* **1909**, *95*, 1506-1537. DOI: 10.1039/CT9099501506; c) H. Junek, W. Wilfinger, *Synthesen mit Nitrilen, 27. Mitt.: Die Enamin-Lacton-Umlagerung von Benzopyron-aminoacrylsäureestern*. *Monatshefte für Chemie* **1970**, *101*, 1208-1214.
- [118] H. Takaya, T. Naota, S.-I. Murahashi, *Iridium Hydride Complex Catalyzed Addition of Nitriles to Carbon-Nitrogen Triple Bonds of Nitriles*. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4244-4245. DOI: 10.1021/ja974106e
- [119] A. J. Kunin, R. Eisenberg, *Photochemical carbonylation of benzene by iridium (I) and rhodium (I) square-planar complexes*. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 535-536. DOI: 10.1021/ja00263a045
- [120] a) E. Gómez-Bengoa, J. M. Cuerva, C. Mateo, A. M. Echavarren, *Michael reaction of stabilized carbon nucleophiles catalyzed by $[RuH_2(PPh_3)_4]$* . *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8553-8565. DOI: 10.1021/ja961373w; b) S.-I. Murahashi, T. Naota, H. Taki, M. Mizuno, H. Takaya, S. Komiya, Y. Mizuho, N. Oyasato, M. Hiraoka, *Ruthenium-catalyzed aldol and Michael reactions of nitriles. Carbon-carbon bond formation by α -CH activation of nitriles*. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12436-12451. DOI: 10.1021/ja00155a008; c) T. Naota, H. Taki, M. Mizuno, S. Murahashi, *Ruthenium-catalyzed aldol and Michael reactions of activated nitriles*. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5954-5955. DOI: 10.1021/ja00197a073
- [121] B. N. Storhoff, H. C. Lewis Jr, *Organonitrile complexes of transition metals*. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1-29. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80329-X
- [122] K. Rurack, M. Spieles, *Fluorescence quantum yields of a series of red and near-infrared dyes emitting at 600-1000 nm*. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1232-1242. DOI: 10.1021/ac101329h
- [123] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3. Edition*, Springer-Verlag, Boston, **2006**. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4

- [124] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules. Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14-19. DOI: 10.1039/DF9500900014
- [125] C. Reichardt, *Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319-2358. DOI: 10.1021/cr00032a005
- [126] E. Lippert, *Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, 61, 962-975. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819
- [127] a) S. P. Anthony, *Organic Solid-State Fluorescence: Strategies for Generating Switchable and Tunable Fluorescent Materials. ChemPlusChem* **2012**, 77, 518-531. DOI: 10.1002/cplu.201200073; b) S. Varughese, *Non-covalent routes to tune the optical properties of molecular materials. J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 3499-3516. DOI: 10.1039/C3TC32414A
- [128] F. Cicoira, C. Santato, *Organic light emitting field effect transistors: advances and perspectives. Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3421-3434. DOI: 10.1002/adfm.200700174
- [129] a) I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Polymer lasers: recent advances. Mater. Today* **2004**, 7, 28-35. DOI: 10.1016/S1369-7021(04)00399-2; b) I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Organic semiconductor lasers. Chem. Rev.* **2007**, 107, 1272-1295. DOI: 10.1021/cr050152i
- [130] a) T. J. Dale, J. Rebek, *Fluorescent sensors for organophosphorus nerve agent mimics. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4500-4501. DOI: 10.1021/ja057449i; b) S. Sreejith, K. P. Divya, A. Ajayaghosh, *Detection of zinc ions under aqueous conditions using chirality assisted solid-state fluorescence of a bipyridyl based fluorophore. Chem. Commun.* **2008**, 2903-2905. DOI: 10.1039/B802958J
- [131] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Go, K. Mu, H. Ba, *Aggregate fluorescence in conjugated polymers. Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 373-378. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00512-3
- [132] G. G. Guilbault, *Practical fluorescence, 2. Edition*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **1990**.
- [133] a) Y. Li, F. Li, H. Zhang, Z. Xie, W. Xie, H. Xu, B. Li, F. Shen, L. Ye, M. Hanif, *Tight intermolecular packing through supramolecular interactions in crystals of cyano substituted oligo (para-phenylene vinylene): a key factor for aggregation-induced emission. Chem. Commun.* **2007**, 231-233. DOI: 10.1039/B612732K; b) J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, *Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741. DOI: 10.1039/B105159H; c) H. Tong, Y. Hong, Y. Dong, Y. Ren, M. Häussler, J. W. Y. Lam, K. S. Wong, B. Z. Tang, *Color-tunable, aggregation-*

- induced emission of a butterfly-shaped molecule comprising a pyran skeleton and two cholesteryl wings. J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2000-2007. DOI: 10.1021/jp067374k
- [134] T. E. Kaiser, H. Wang, V. Stepanenko, F. Würthner, *Supramolecular Construction of Fluorescent J-Aggregates Based on Hydrogen-Bonded Perylene Dyes. Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5541-5544. DOI: 10.1002/anie.200701139
- [135] a) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission. Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388. DOI: 10.1039/C1CS15113D; b) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353. DOI: 10.1039/B904665H
- [136] a) L. Chen, S. Xu, D. McBranch, D. Whitten, *Tuning the properties of conjugated polyelectrolytes through surfactant complexation. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9302-9303. DOI: 10.1021/ja001248r; b) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Dendritic encapsulation of function: applying nature's site isolation principle from biomimetics to materials science. Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74-91. DOI: 10.1002/1521-3773(20010105)40:1<74::AID-ANIE74>3.0.CO;2-C; c) B. T. Nguyen, J. E. Gautrot, C. Ji, P.-L. Brunner, M. T. Nguyen, X. Zhu, *Enhancing the photoluminescence intensity of conjugated polycationic polymers by using quantum dots as antiaggregation reagents. Langmuir* **2006**, *22*, 4799-4803. DOI: 10.1021/la053399j; d) P. N. Taylor, M. J. O'Connell, L. A. McNeill, M. J. Hall, R. T. Aplin, H. L. Anderson, *Insulated molecular wires: synthesis of conjugated polyrotaxanes by Suzuki coupling in water. Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3456-3460. DOI: 10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3456::AID-ANIE3456>3.0.CO;2-0; e) J. Wang, Y. Zhao, C. Dou, H. Sun, P. Xu, K. Ye, J. Zhang, S. Jiang, F. Li, Y. Wang, *Alkyl and dendron substituted quinacridones: synthesis, structures, and luminescent properties. J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5082-5089. DOI: 10.1021/jp068646m
- [137] B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Liu, D. Zhu, *Efficient blue emission from siloles. J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974-2978. DOI: 10.1039/B102221K
- [138] D. Ding, K. Li, B. Liu, B. Z. Tang, *Bioprobes based on AIE fluorogens. Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2441-2453. DOI: 10.1021/ar3003464
- [139] a) B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles. J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410-14415. DOI: 10.1021/ja0269082; b) R. Deans, J. Kim, M. R. Machacek, T. M. Swager, *A poly(p-phenyleneethynylene) with a highly emissive aggregated phase. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8565-8566. DOI: 10.1021/ja0007298; c) Q. Zeng, Z. Li, Y. Dong, A. Qin, Y. Hong, L. Ji, Z. Zhu, C. K. Jim, G. Yu, Q. Li, *Fluorescence enhancements of benzene-cored luminophors by restricted intramolecular rotations: AIE and AIEE effects. Chem. Commun.* **2007**, 70-72. DOI: 10.1039/B613522F

- [140] R. Hu, N. L. C. Leung, B. Z. Tang, *AIE macromolecules: syntheses, structures and functionalities*. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4494-4562. DOI: 10.1039/C4CS00044G
- [141] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [142] R. B. J. S. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. DOI: 10.1063/1.438955
- [143] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications*. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141-1276. DOI: 10.1021/cr8004229
- [144] F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Electroluminescence from oligothiophene-based light-emitting devices*. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 922-925. DOI: 10.1002/adma.19930051210
- [145] a) F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *An all-organic "soft" thin film transistor with very high carrier mobility*. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 592-594. DOI: 10.1002/adma.19900021207; b) G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl*. *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381-384. DOI: 10.1016/0038-1098(89)90121-X
- [146] N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *α -Thiophene octamer as a new class of photo-active material for photoelectrical conversion*. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647-648. DOI: 10.1002/adma.19950070709
- [147] a) R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, K. Walzer, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *A-D-A-Type Oligothiophenes for Small Molecule Organic Solar Cells: Extending the π -System by Introduction of Ring-Locked Double Bonds*. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1845-1856. DOI: 10.1002/adfm.201404210 ; b) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, *Dicyanovinyl-Substituted Oligothiophenes: Structure-Property Relationships and Application in Vacuum-Processed Small Molecule Organic Solar Cells*. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897-910. DOI: 10.1002/adfm.201001639; c) A. Mishra, D. Popovic, A. Vogt, H. Kast, T. Leitner, K. Walzer, M. Pfeiffer, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *A-D-A-type S, N-Heteropentacenes: Next-Generation Molecular Donor Materials for Efficient Vacuum-Processed Organic Solar Cells*. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7217-7223. DOI: 10.1002/adma.201402448; d) K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C₆₀*. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2872-2875.

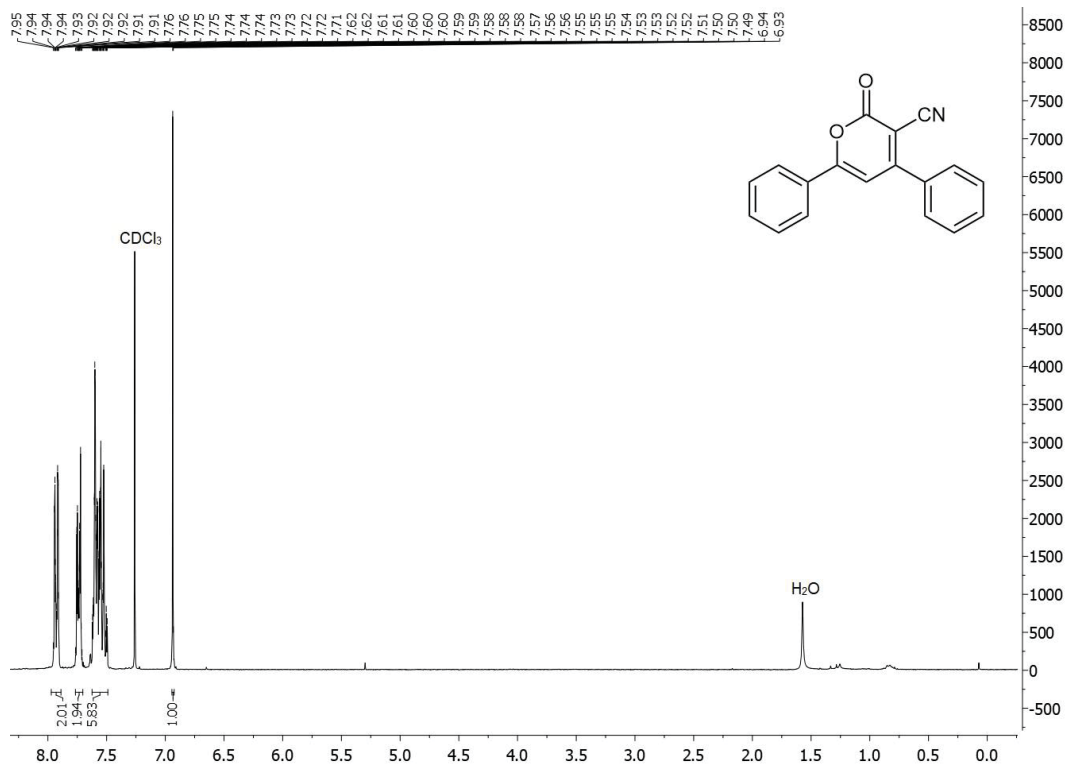
- DOI: 10.1002/adma.200600658; e) C. Urich, R. Schueppel, A. Petrich, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, P. Kilickiran, P. Bäuerle, *Organic Thin-Film Photovoltaic Cells Based on Oligothiophenes with Reduced Bandgap*. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2991-2999. DOI: 10.1002/adfm.200600917
- [148] P. Bäuerle, *The Synthesis of Oligothiophenes. Handbook of Oligo- and Polythiophenes* **2008**, 89-181. DOI: 10.1002/9783527611713.ch3
- [149] a) S. Gronowitz, D. Peters, *Convenient Synthesis of Various Terheterocyclic Compounds by Pd(0)-Catalyzed Coupling Reactions*. *ChemInform* **1990**, *21*. DOI: 10.1002/chin.199035173; b) D. Milstein, J. K. Stille, *A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium*. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638. DOI: 10.1021/ja00479a077
- [150] a) G. T. Crisp, *Palladium mediated formation of bithiophenes*. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 307-316. DOI: 10.1080/00397918908050983; b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides*. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)95429-2; c) K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Novel Electron Acceptors Bearing a Heteroquinonoid System. II. Synthesis and Conductive Complexes of 2,5-Bis(dicyanomethylene)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophene, 2,6-Bis(dicyanomethylene)-2,6-dihydrodithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene, and Their Derivatives*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1547-1555. DOI: 10.1246/bcsj.62.1547
- [151] a) M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *Phosphine-Nickel Complex Catalyzed Cross-Coupling of Grignard Reagents with Aryl and Alkenyl Halides: 1,2-Dibutylbenzene*. *Org. Synth.* **1978**, 127-127. DOI: 10.1002/0471264180.os058.22; b) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes*. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376. DOI: 10.1021/ja00767a075
- [152] a) M. Jesberger, T. P. Davis, L. Barner, *Applications of Lawesson's reagent in organic and organometallic syntheses*. *Synthesis* **2003**, *2003*, 1929-1958. DOI: 10.1055/s-2003-41447; b) B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S. O. Lawesson, *Studies on organophosphorus compounds XX. Syntheses of thioketones*. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223-228. DOI: doi.org/10.1002/bscb.19780870310
- [153] a) A. Carpita, R. Rossi, C. A. Veracini, *Synthesis and ¹³C NMR characterization of some π -excessive heteropolyaromatic compounds*. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1919-1929. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)96555-X; b) H. Jiang, W. Zeng, Y. Li, W. Wu, L. Huang, W. Fu, *Copper (I)-catalyzed synthesis of 2,5-disubstituted furans and thiophenes from*

- haloalkynes or 1,3-diynes. J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5179-5183. DOI: 10.1021/jo300692d
- [154] N. Breuer, Mehrkomponentensynthese von acceptorsubstituierten Terthiophenen, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2014**.
- [155] N. Breuer, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of 5,5"-diacceptor substituted terthiophenes. Dyes Pigm.* **2018**, *149*, 676-685. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.11.038
- [156] A. C. Gaumont, L. Wazneh, J. M. Denis, *Thiocyanohydrins, a new class of compounds, precursors of unstabilized thiocarbonyl derivatives. Tetrahedron* **1991**, *47*, 4927-4940. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)80958-3
- [157] B. S. Jursic, Z. Zdravkovski, *A simple preparation of amides from acids and amines by heating of their mixture. Synth. Commun.* **1993**, *23*, 2761-2770. DOI: 10.1080/00397919308013807
- [158] C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Amide bond formation and peptide coupling. Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827-10852. DOI: 10.1016/j.tet.2005.08.031
- [159] F. Demanze, J. Cornil, F. Garnier, G. Horowitz, P. Valat, A. Yassar, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, *Tuning of the electronic and optical properties of oligothiophenes via cyano substitution: A joint experimental and theoretical study. J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4553-4558. DOI: 10.1021/jp970085z
- [160] G. Jones, W. R. Jackson, C. Y. Choi, W. R. Bergmark, *Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism. J. Chem. Phys.* **1985**, *89*, 294-300.
- [161] V. C. Guzmán, R. P. Ortiz, M. C. R. Delgado, R. Azumi, R. T. Oakley, J. Casado, V. Hernández, J. T. L. Navarrete, *FT-Raman spectroscopic study, aided by quantum chemical DFT calculations, of a series of oligothiophenes end-capped by nitriles. J. Mol. Struct.* **2005**, *744*, 403-409. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.10.055
- [162] H. G. O. Becker, R. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum, 21., neu bearb. und erw. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [163] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
- [164] X. F. Wu, H. Neumann, M. Beller, *A General and Convenient Palladium-Catalyzed Carbonylative Sonogashira Coupling of Aryl Bromides. Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12104-12107. DOI: 10.1002/chem.201001864
- [165] A. S. Levashov, N. A. Aksenov, I. V. Aksenova, V. V. Konshin, *Oxidative coupling of tetraalkynyltin with aldehydes leading to alkynyl ketones. New J. Chem.* **2017**, *41*, 8297-8304. DOI: 10.1039/C7NJ01376K

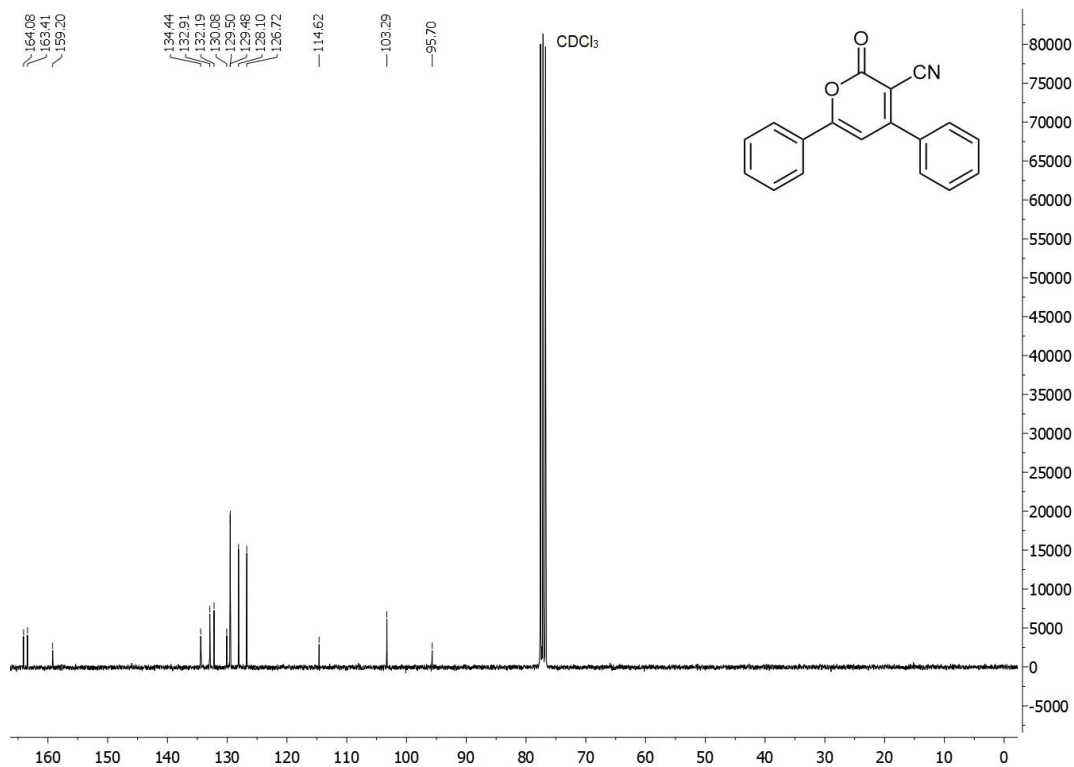
- [166] Y. Ogiwara, M. Kubota, K. Kurogi, T. Konakahara, N. Sakai, *Oxidative coupling of terminal alkynes with aldehydes leading to alkynyl ketones by using indium (III) bromide*. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18598-18600. DOI: 10.1002/chem.201504255
- [167] C. Zhang, J. Liu, C. Xia, *Aryl-palladium-NHC complex: efficient phosphine-free catalyst precursors for the carbonylation of aryl iodides with amines or alkynes*. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9702-9706. DOI: 10.1039/C4OB01878H
- [168] S. Atobe, H. Masuno, M. Sonoda, Y. Suzuki, H. Shinohara, S. Shibata, A. Ogawa, *Pd-catalyzed coupling reaction of acid chlorides with terminal alkynes using 1-(2-pyridylethynyl)-2-(2-thienylethynyl) benzene ligand*. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1764-1767. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.01.105
- [169] W. Kim, K. Park, A. Park, J. Choe, S. Lee, *Pd-Catalyzed selective carbonylative and non-carbonylative couplings of propiolic acid: one-pot synthesis of diarylalkynones*. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1654-1657. DOI: 10.1021/ol4004349
- [170] J. Liu, X. Zhang, H. Peng, H. Jiang, B. Yin, *Copper Chloride-Catalyzed Aerobic Oxidative Annulation of N-Furfuryl- β -Enaminones: Access to Polysubstituted Pyrroles and Indoles*. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 727-731. DOI: 10.1002/adsc.201401014

9. Anhang

2-Oxo-4,6-diphenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10a)

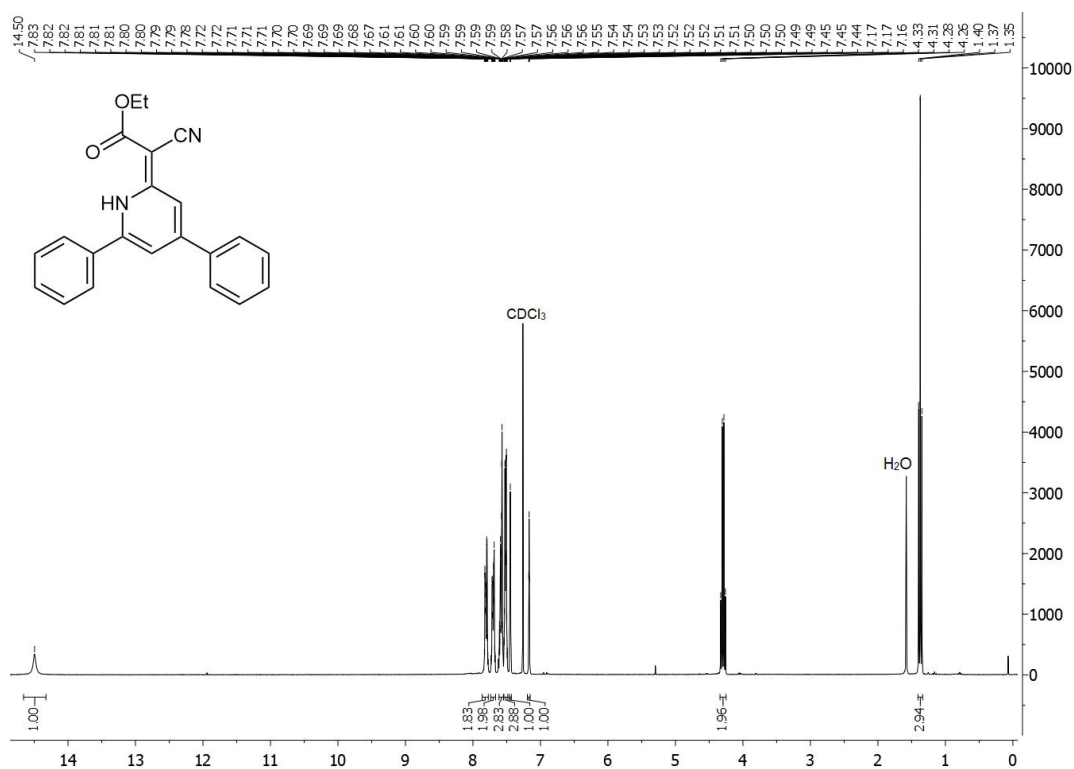
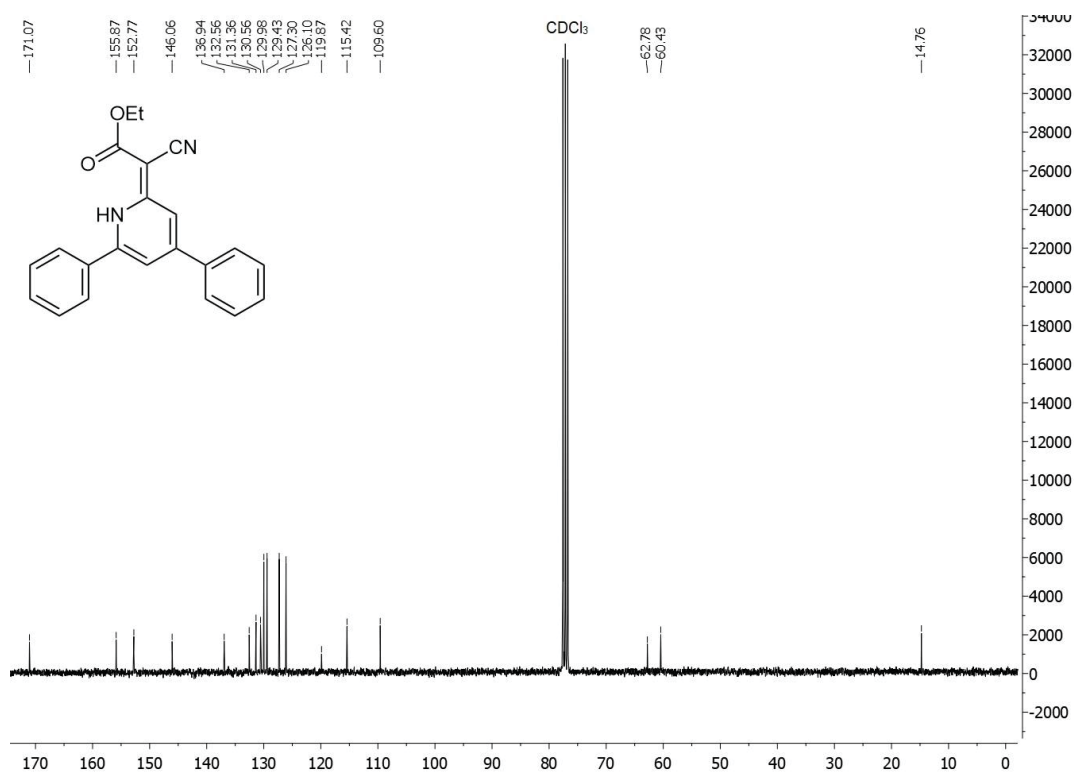


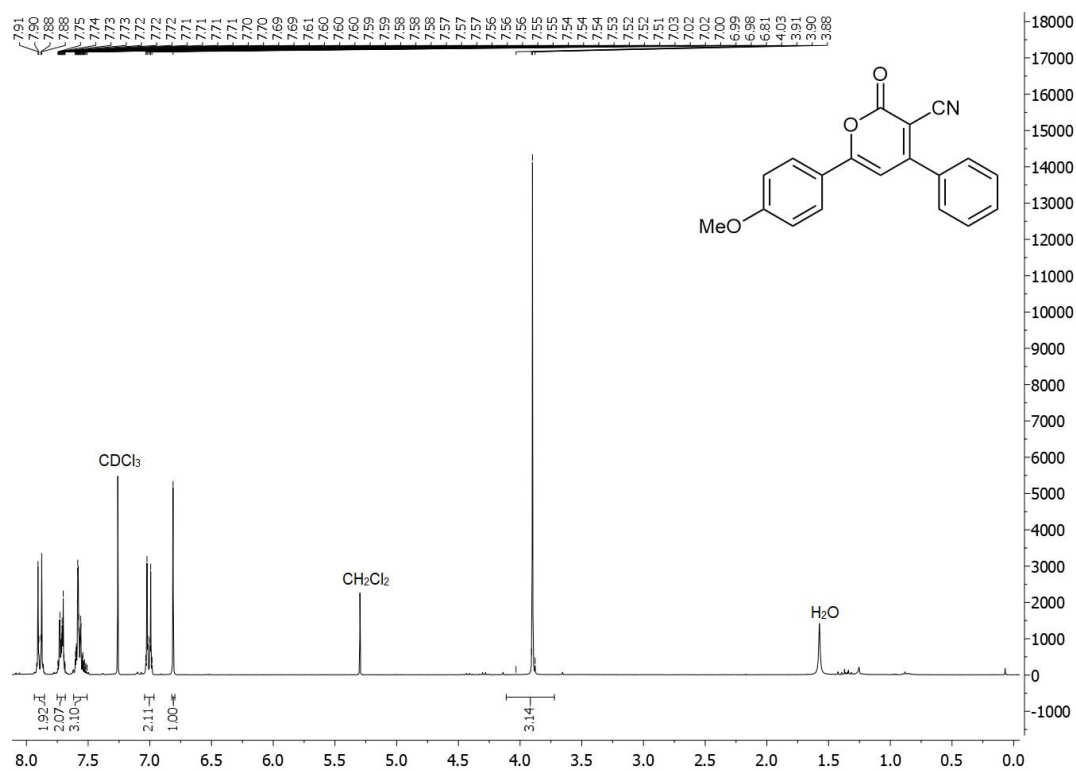
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **10a** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



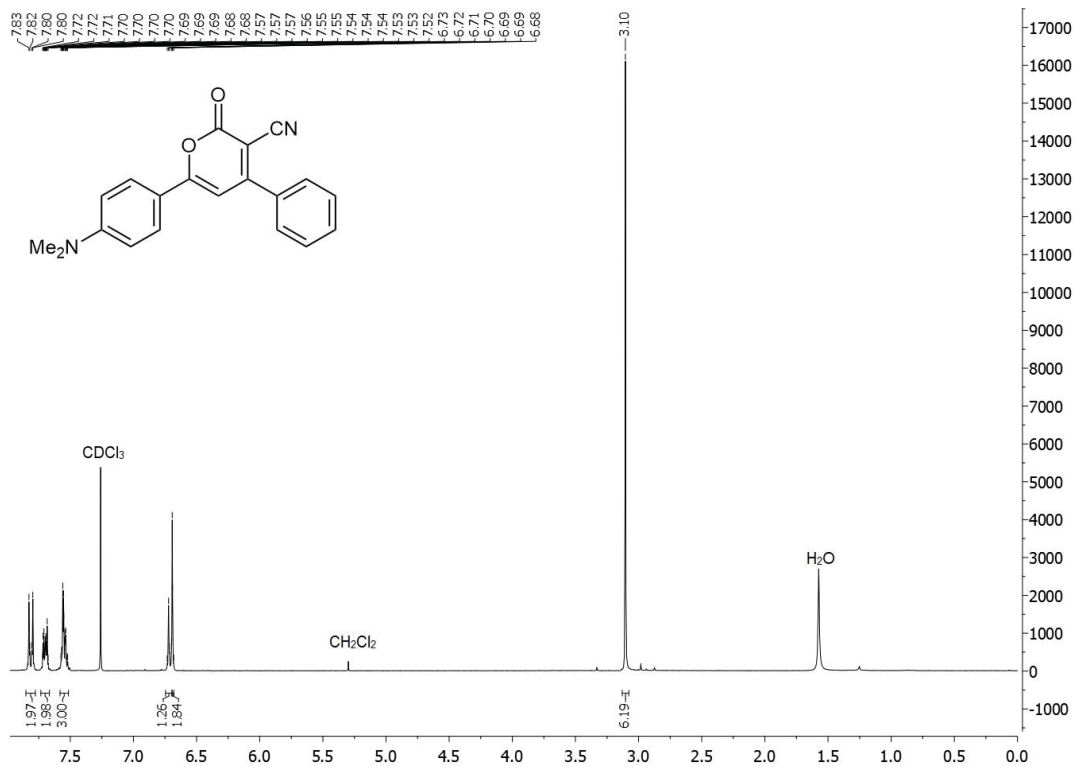
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **10a** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-(4,6-diphenyl-1H-pyridin-2-yliden)acetat (11a)

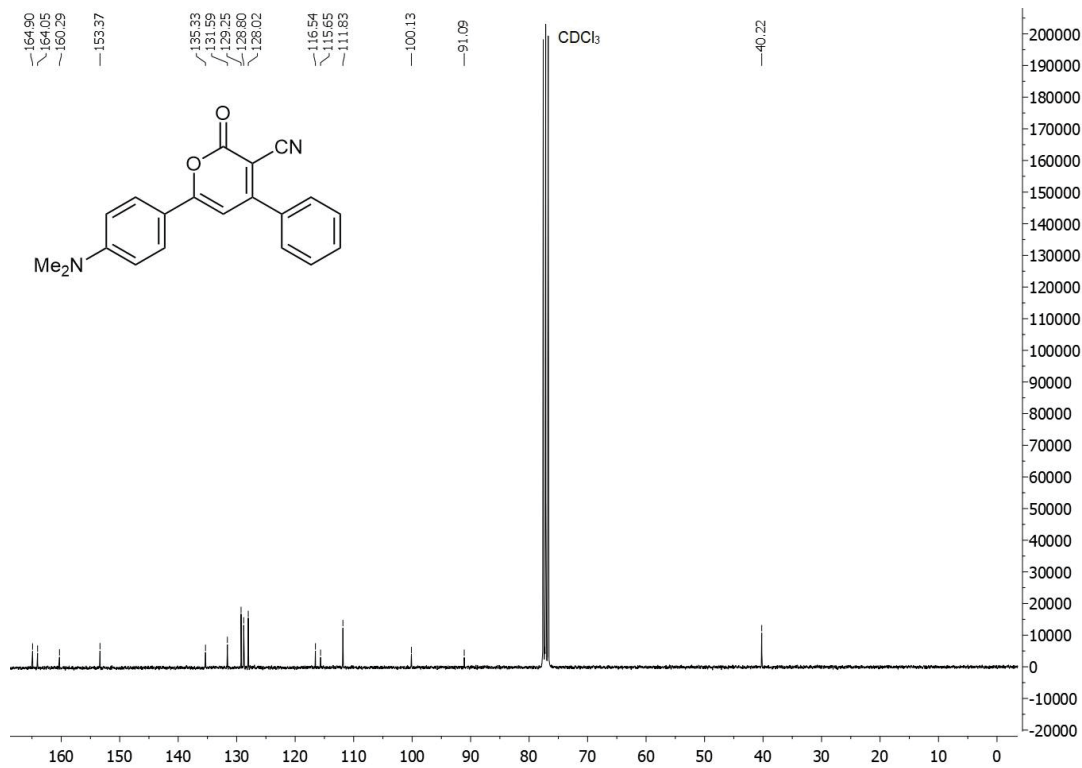
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 11a (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 11a (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

6-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10b)¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **10b** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **10b** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

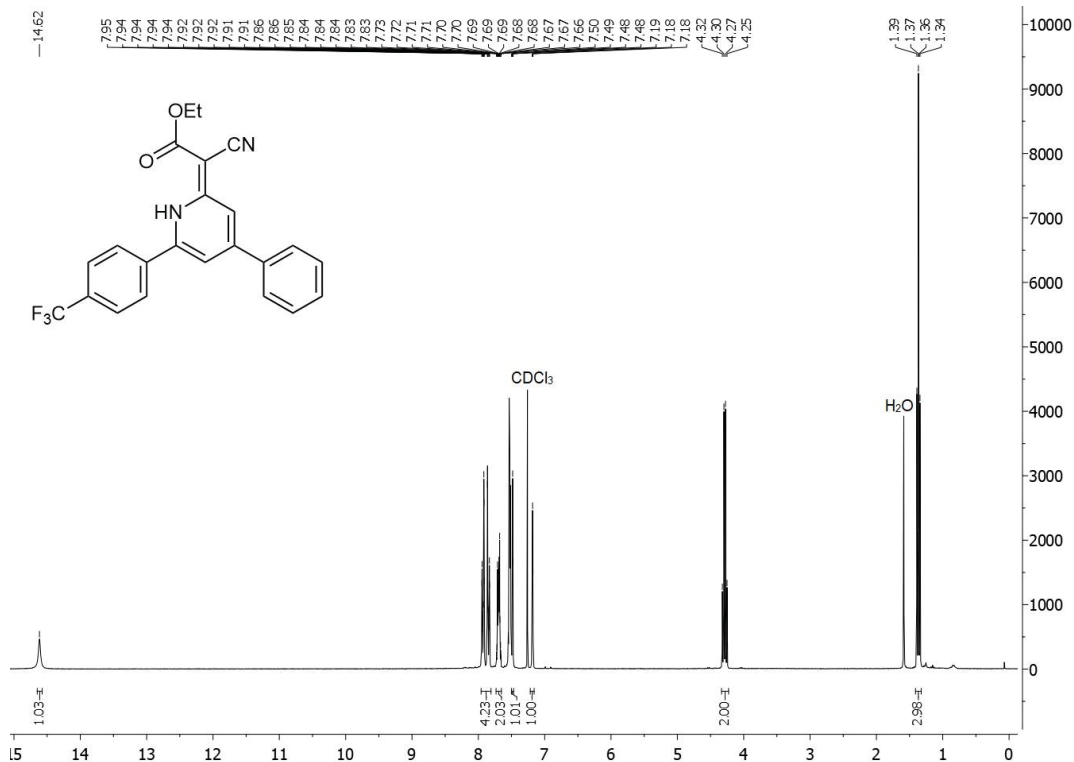
6-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-oxo-4-phenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10c)



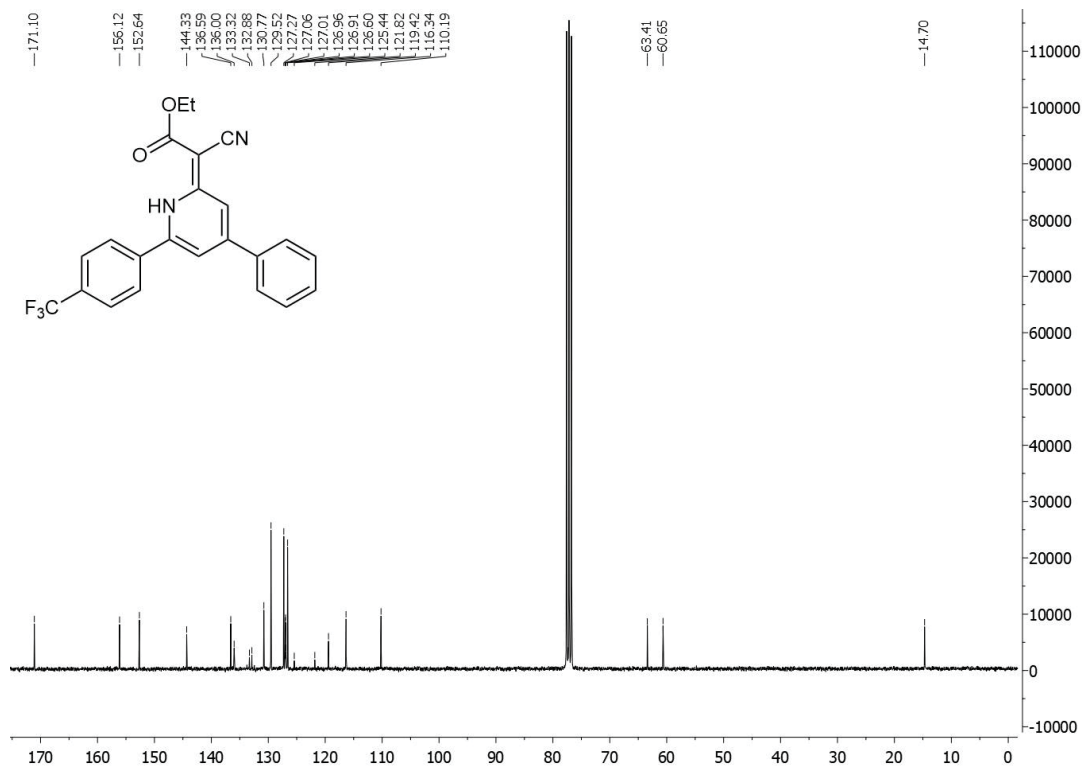
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **10c** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



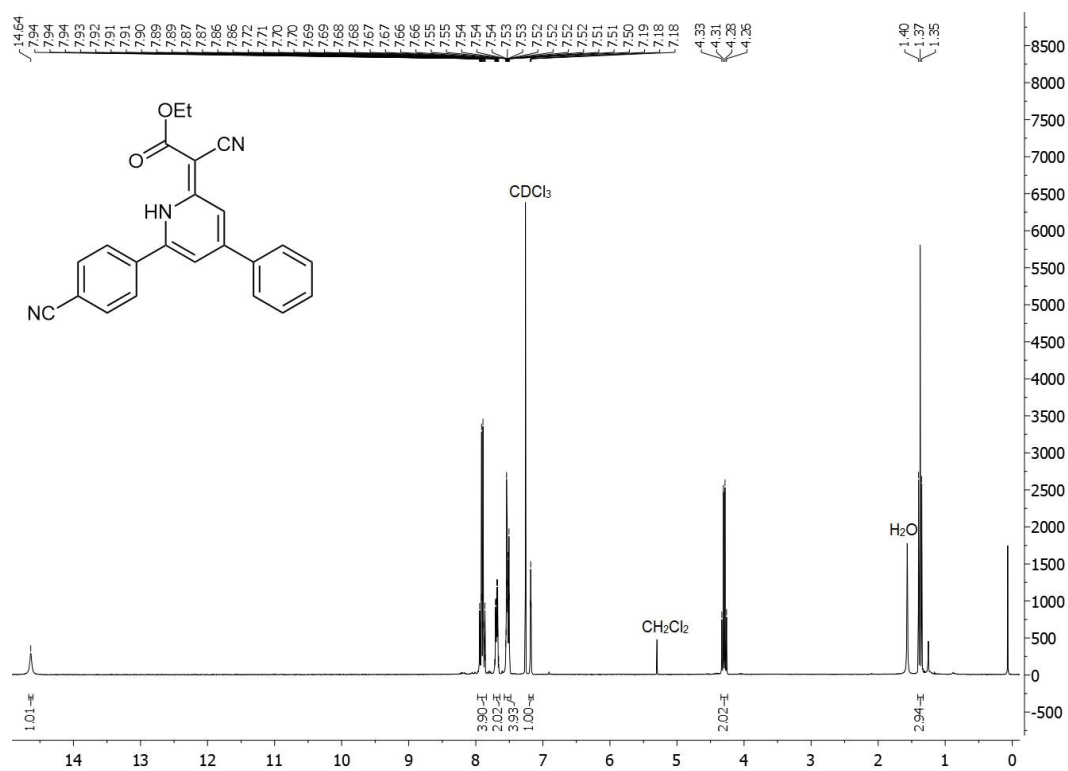
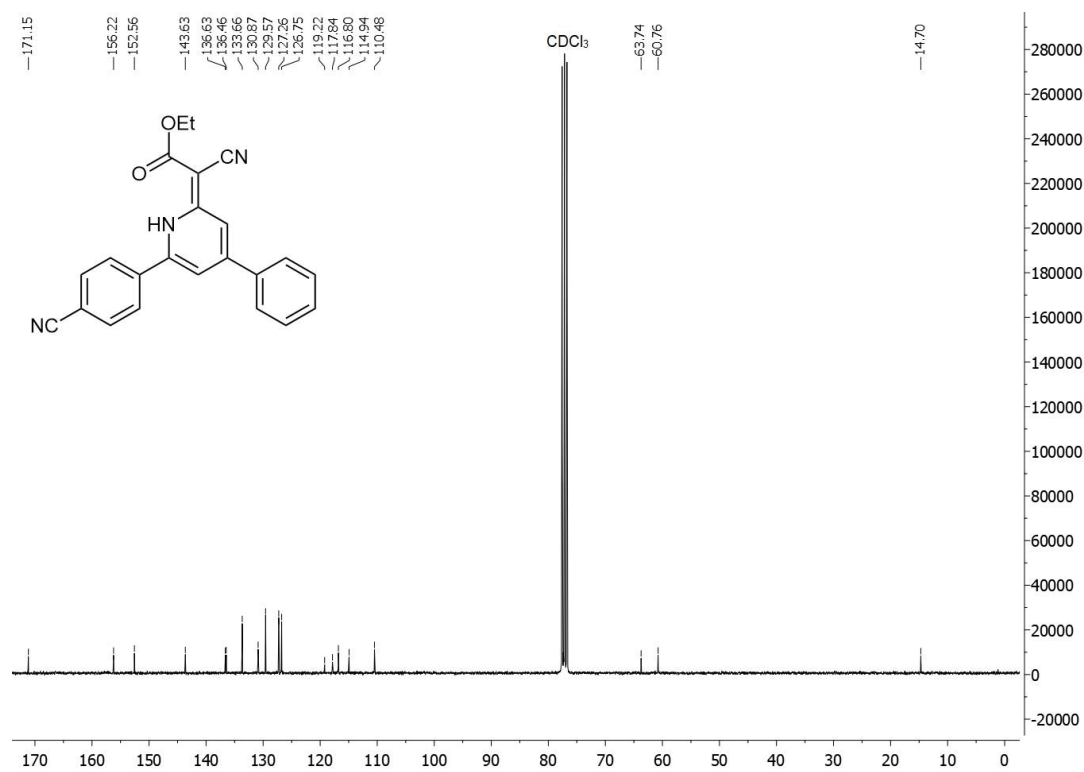
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **10c** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

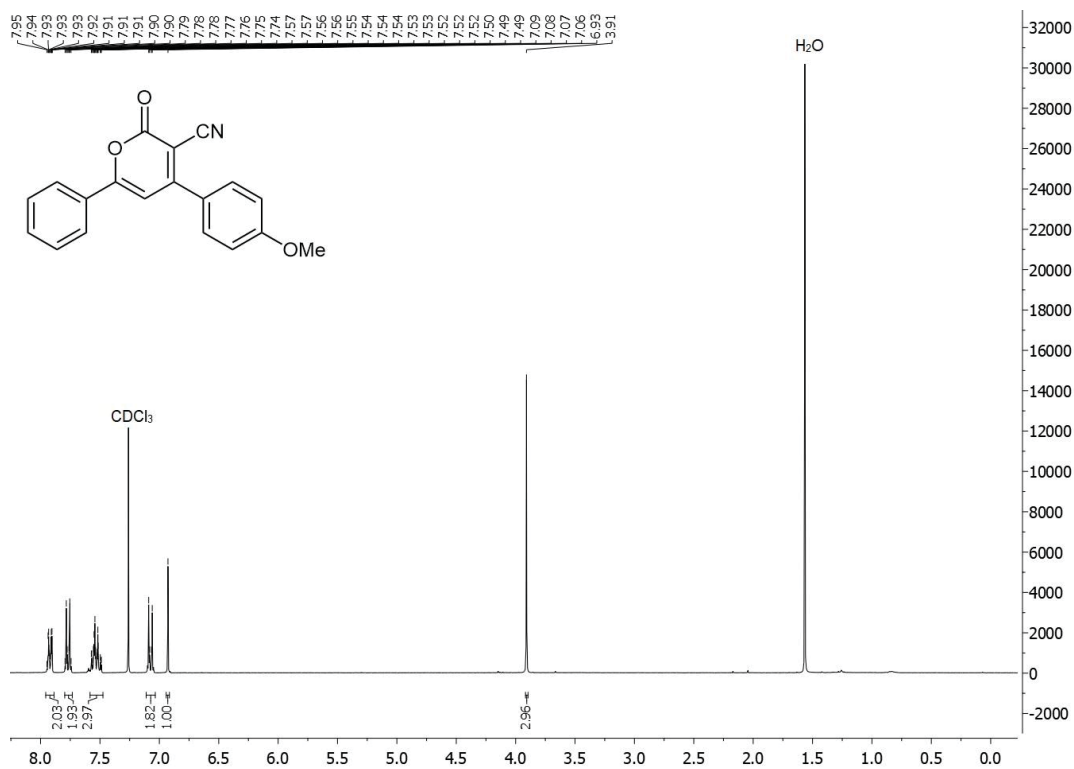
Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-{4-phenyl-6-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1H-pyridin-2-yliden}acetat (11b)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11b** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11b** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

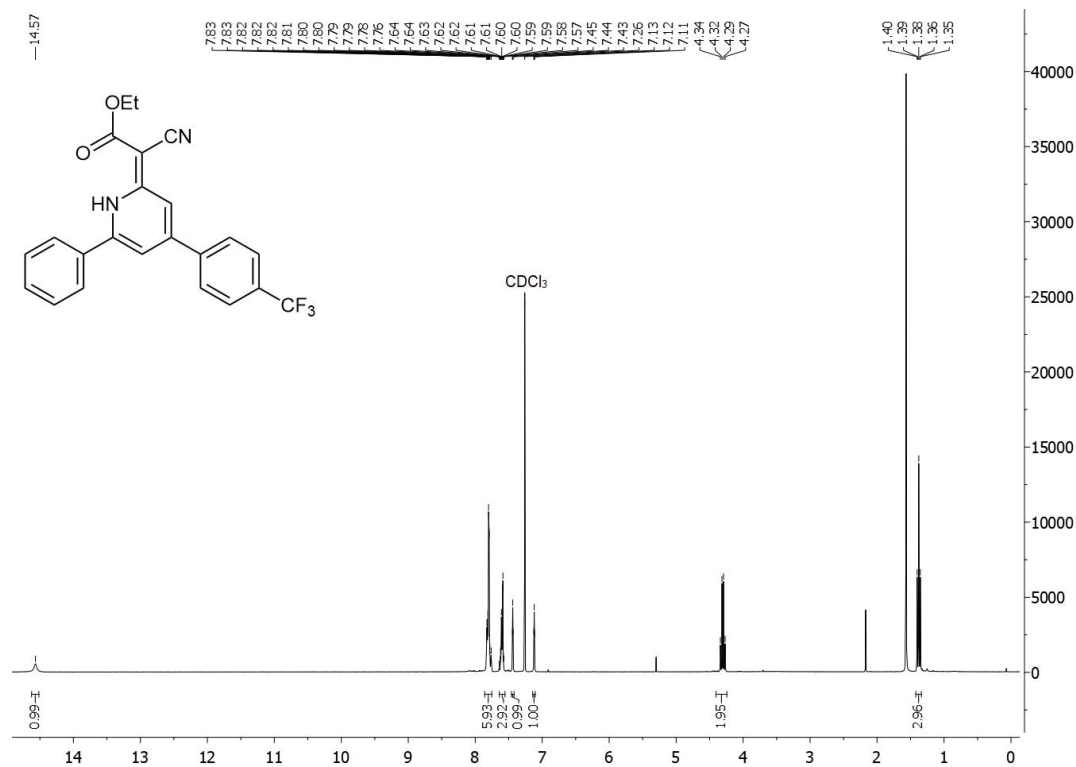
Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-[6-(4-cyanophenyl)-4-phenyl-1H-pyridin-2-yliden]acetat (**11c**)¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11c** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11c** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

4-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-3-carbonitril (10d)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 10d (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



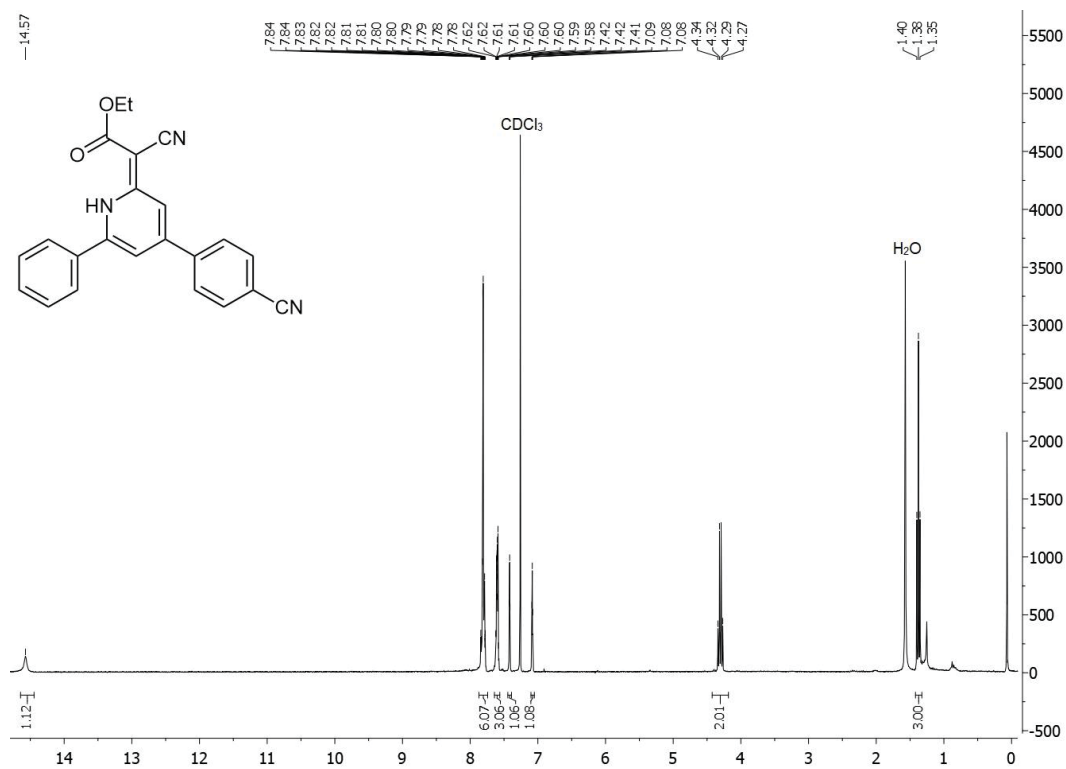
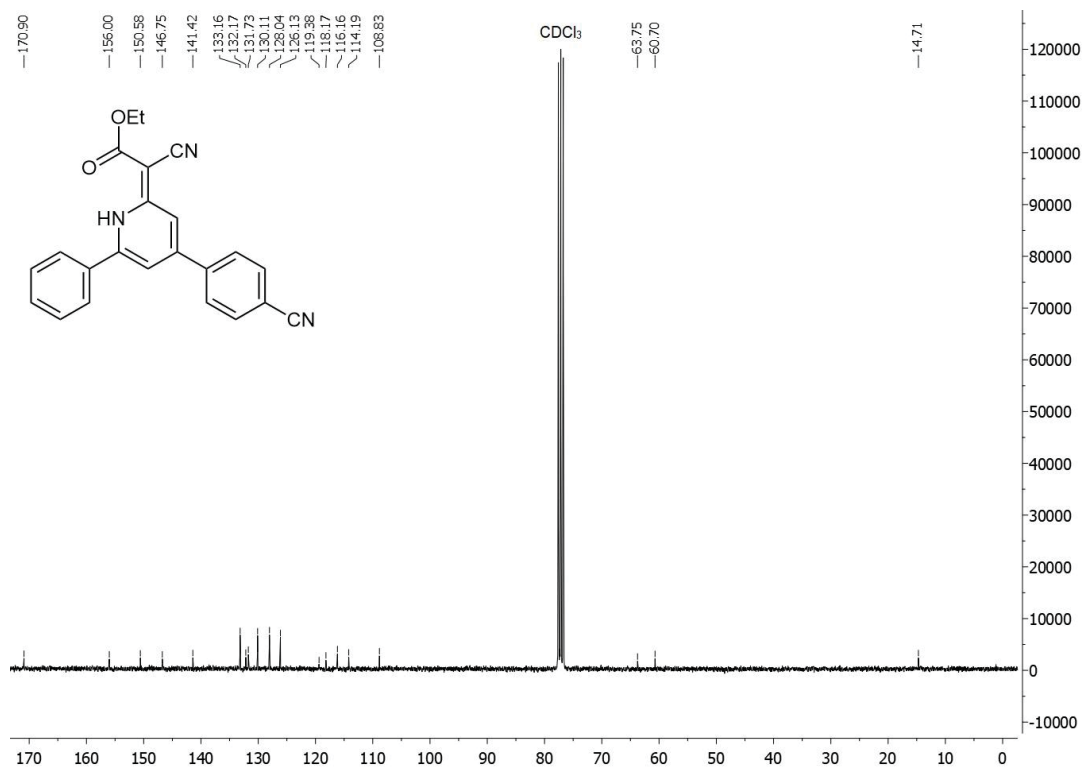
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 10d (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

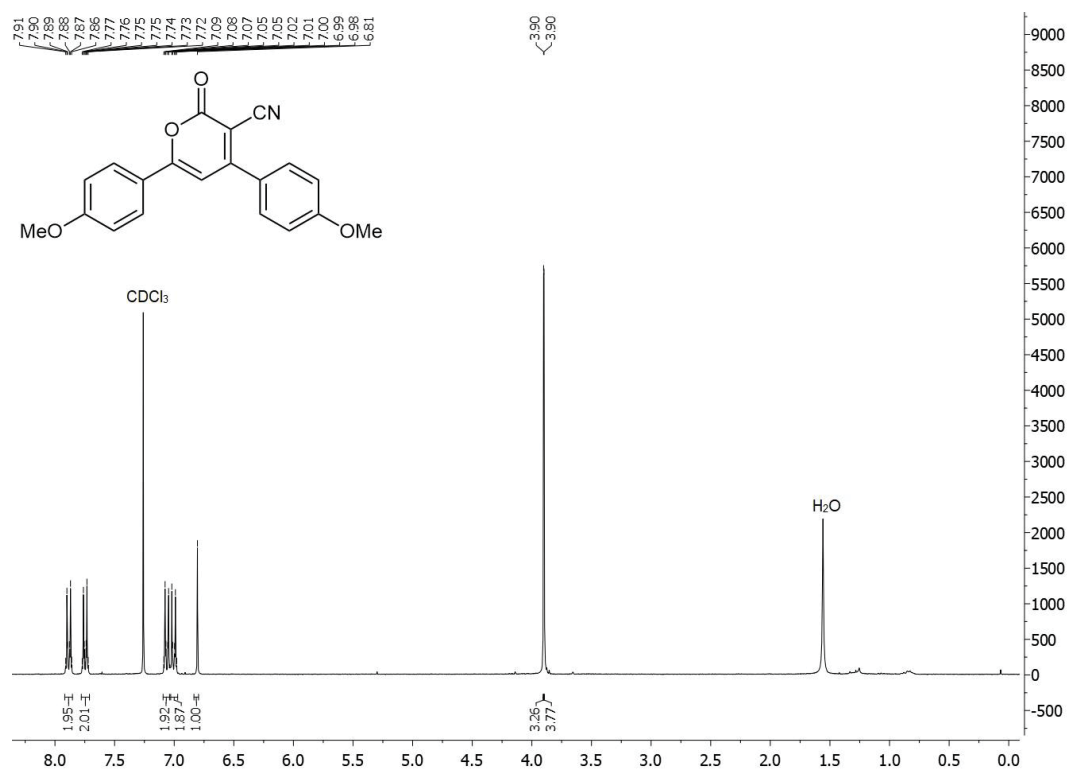
Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-{4-phenyl-6-[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyridin-2-yliden}acetat (11d)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11d** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

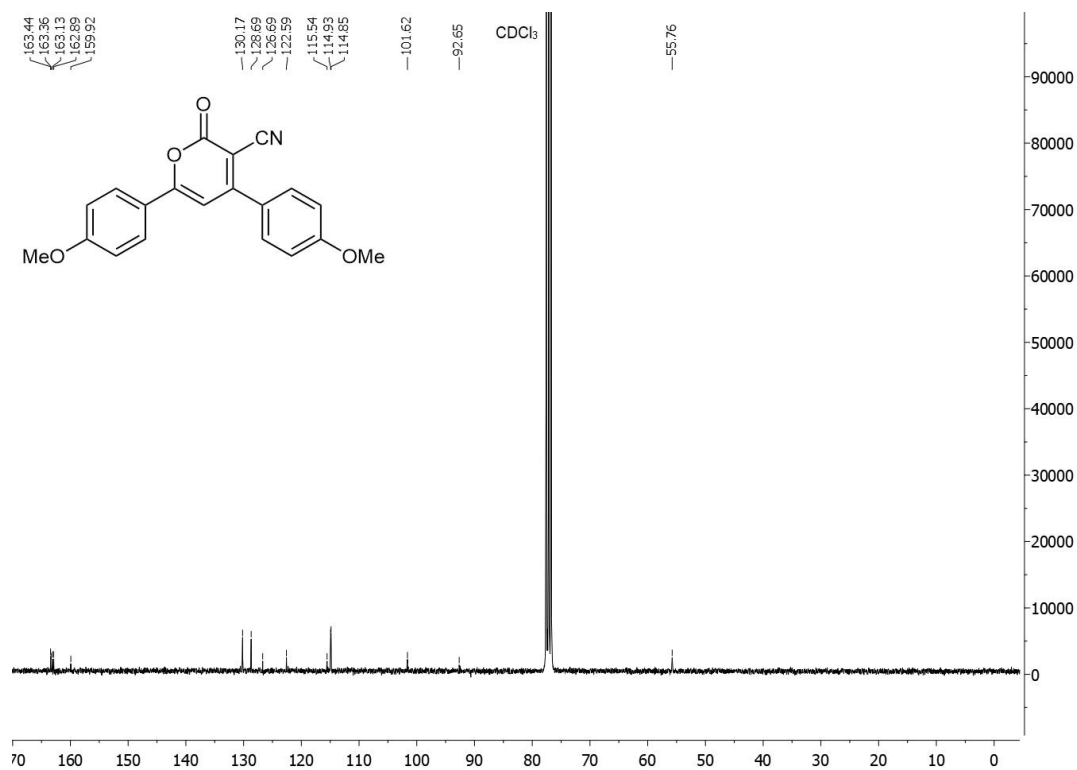


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11d** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

Ethyl-(Z)-2-Cyano-2-[6-(4-cyanophenyl)-4-phenyl-1H-pyridin-2-yliden]acetat (**11e**)¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11e** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11e** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

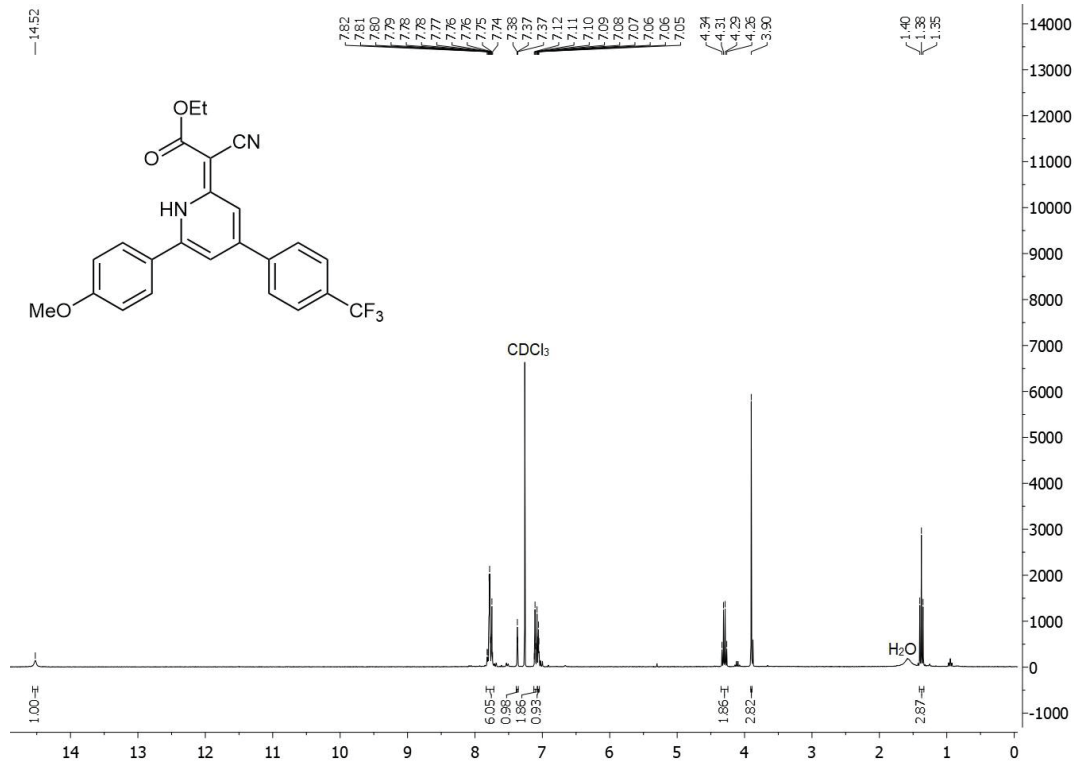
4,6-Bis(4-methoxyphenyl)-2-oxo-2H-pyran-3-carbonitril (10f)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **10f** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

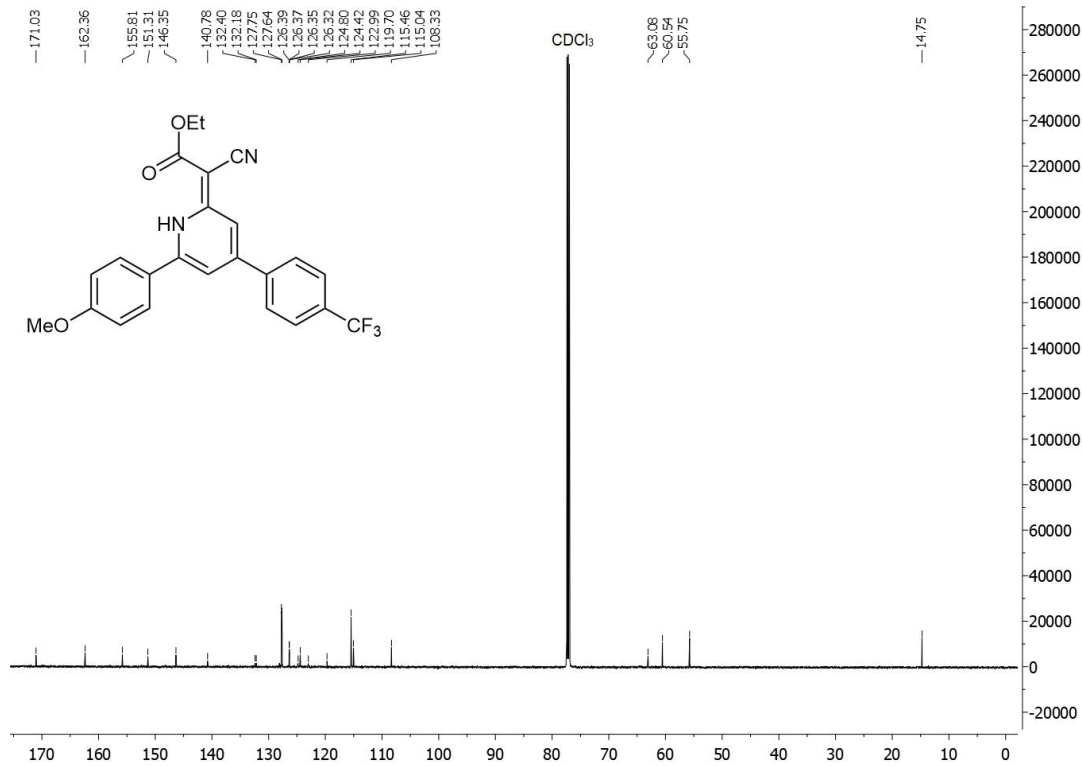


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **10f** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

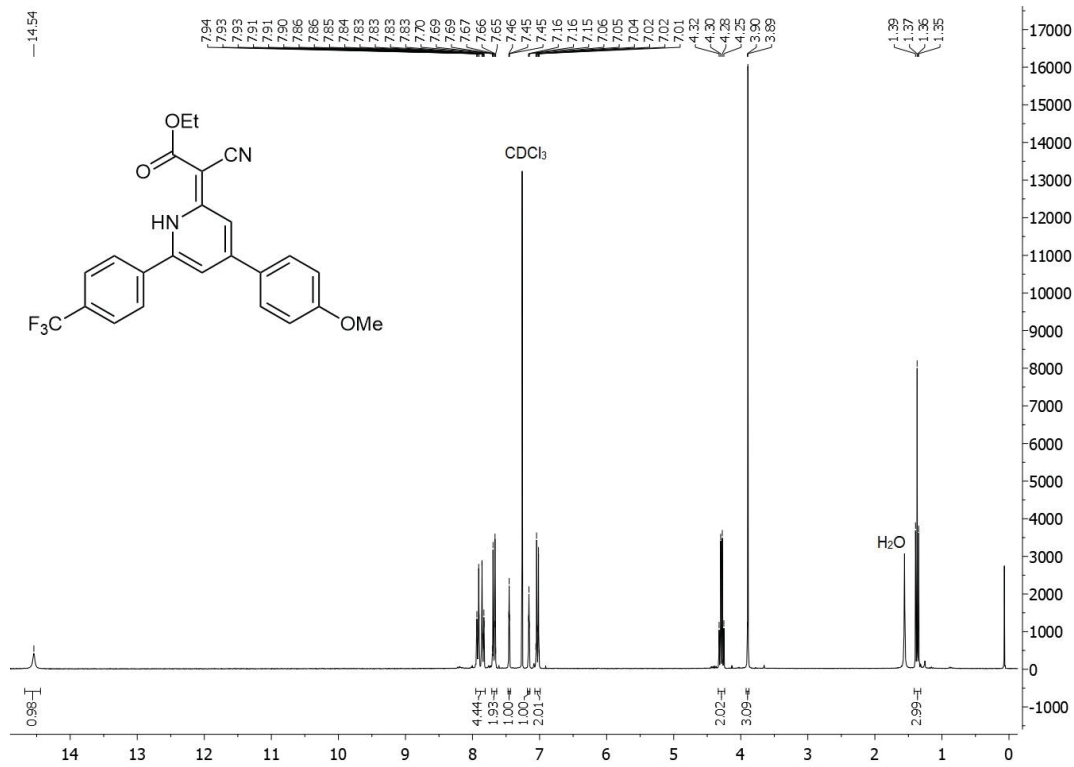
Ethyl-(Z)-2-cyano-2-[4-(4-methoxyphenyl)]-6-[4-(trifluoromethyl)phenyl]pyridin-2(1H)-yliden)acetat (11f)



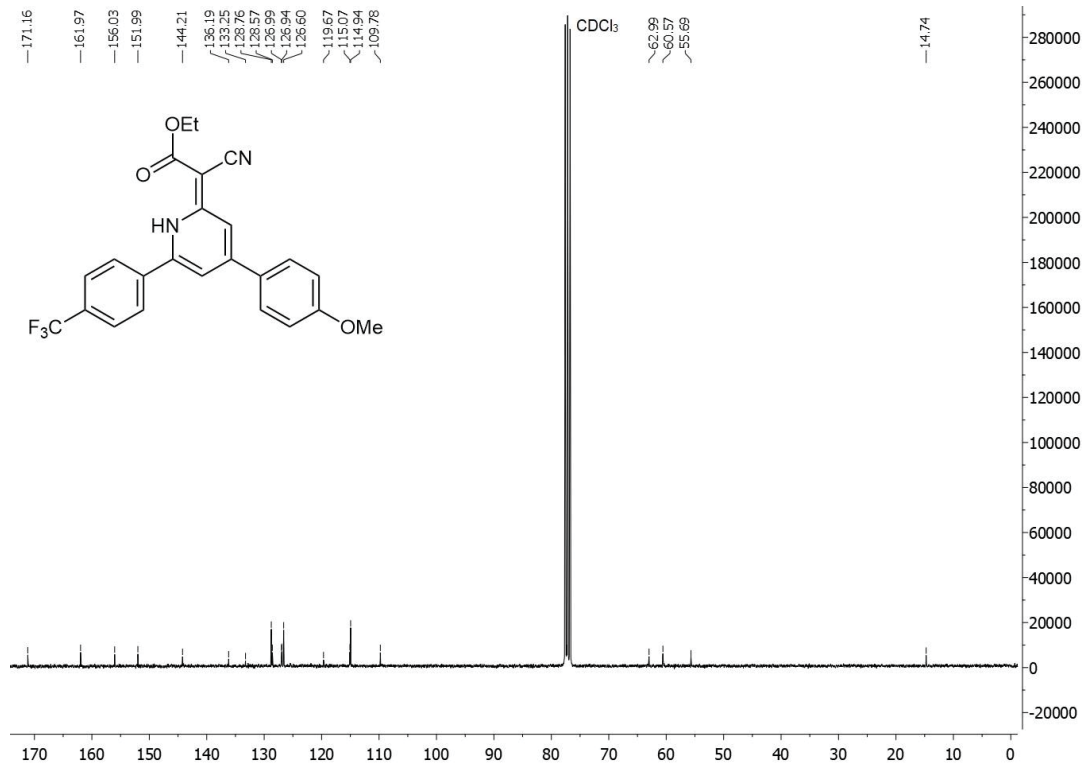
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11f** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11f** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

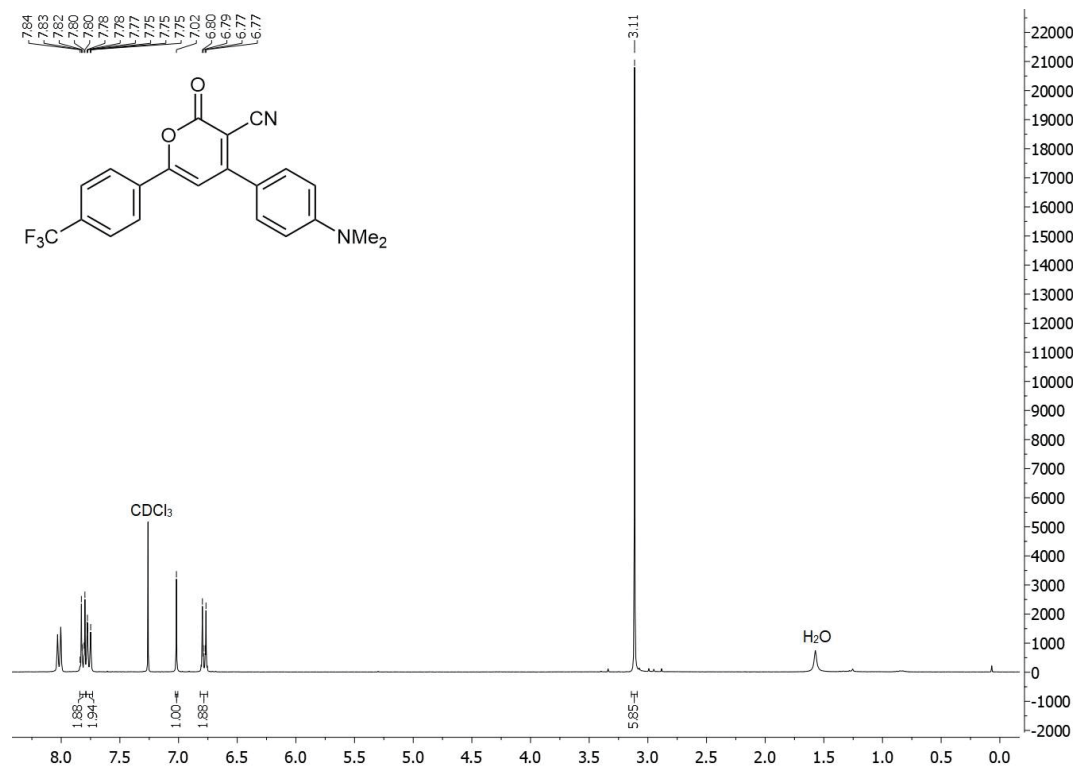
Ethyl-(Z)-2-cyano-2-{4-(4-methoxyphenyl)-6-[4-(trifluoromethyl)phenyl]pyridin-2(1H)-yliden}acetat (11g)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11g** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

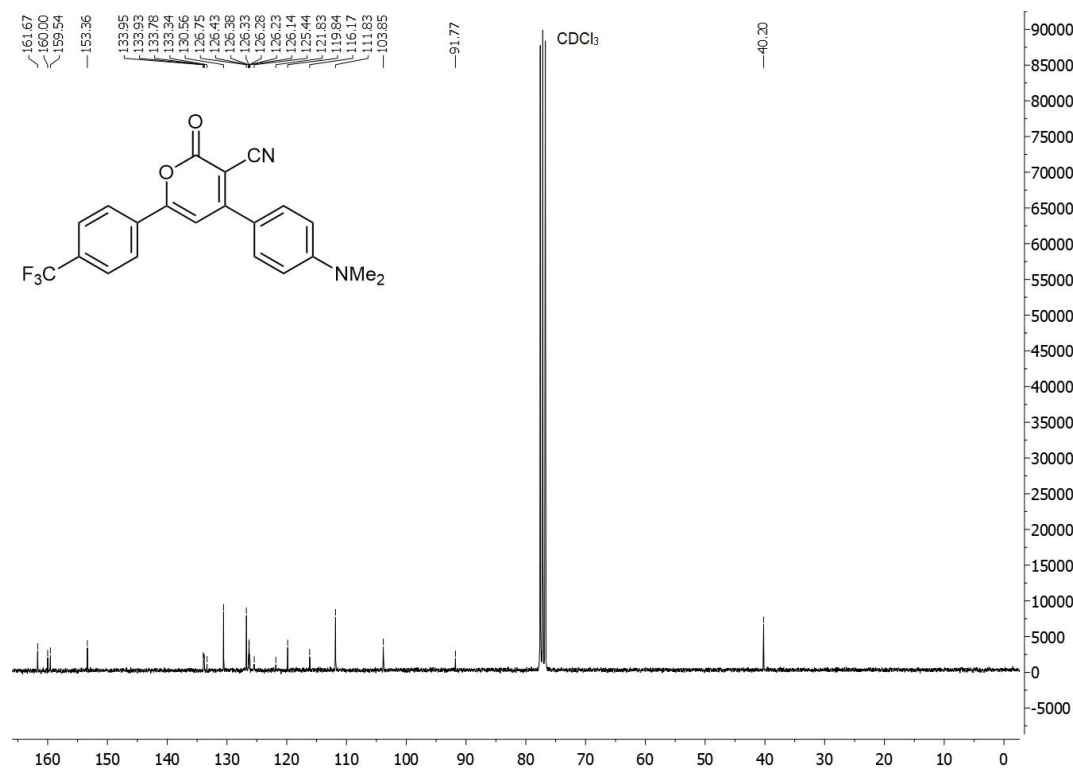


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11g** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-oxo-6-[4-(trifluoromethyl)phenyl]-2H-pyran-3-carbonitril (10g)

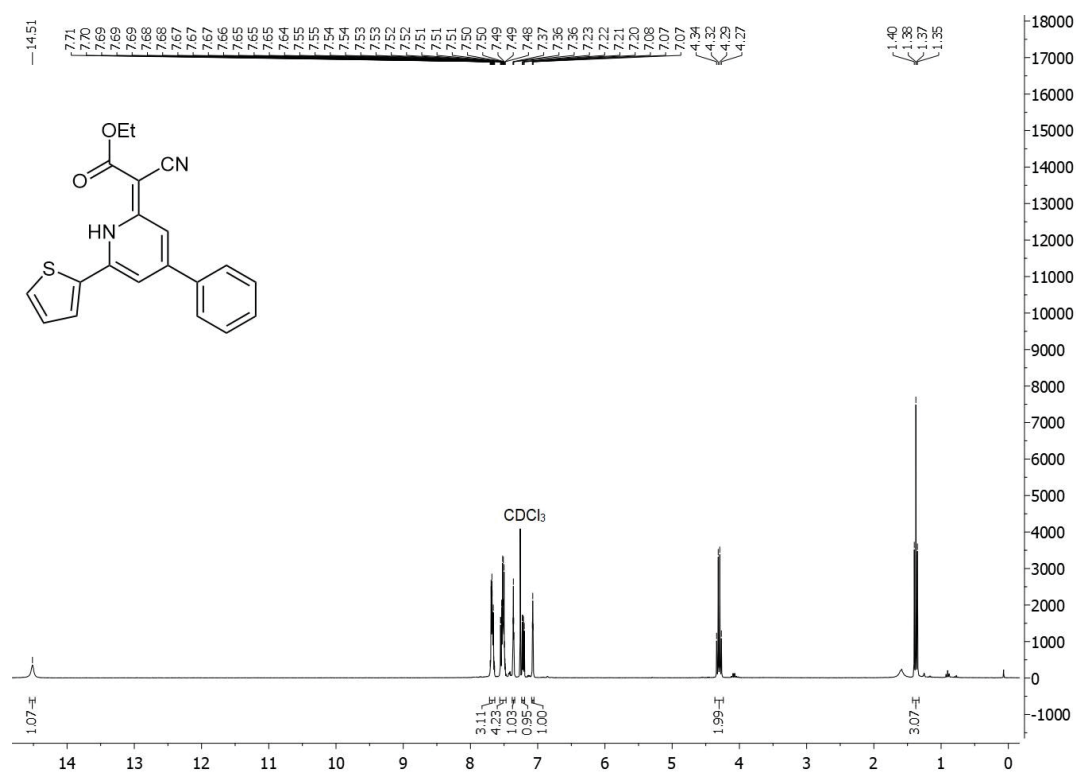


¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 10g (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

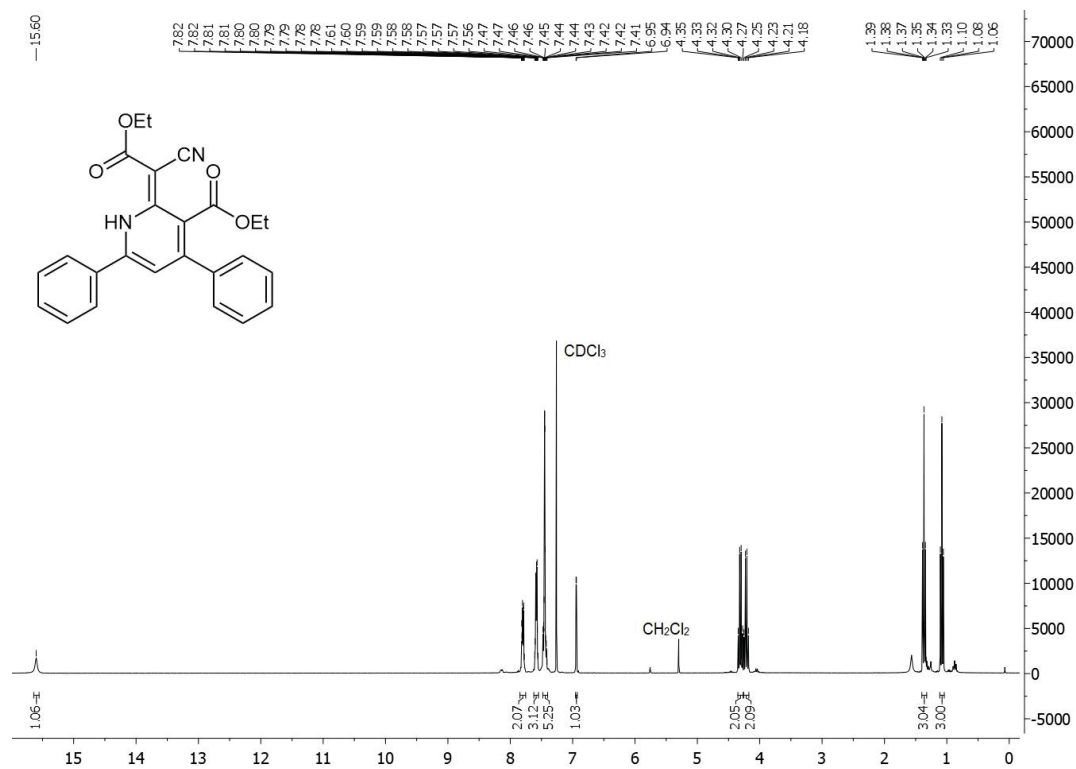


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 10g (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

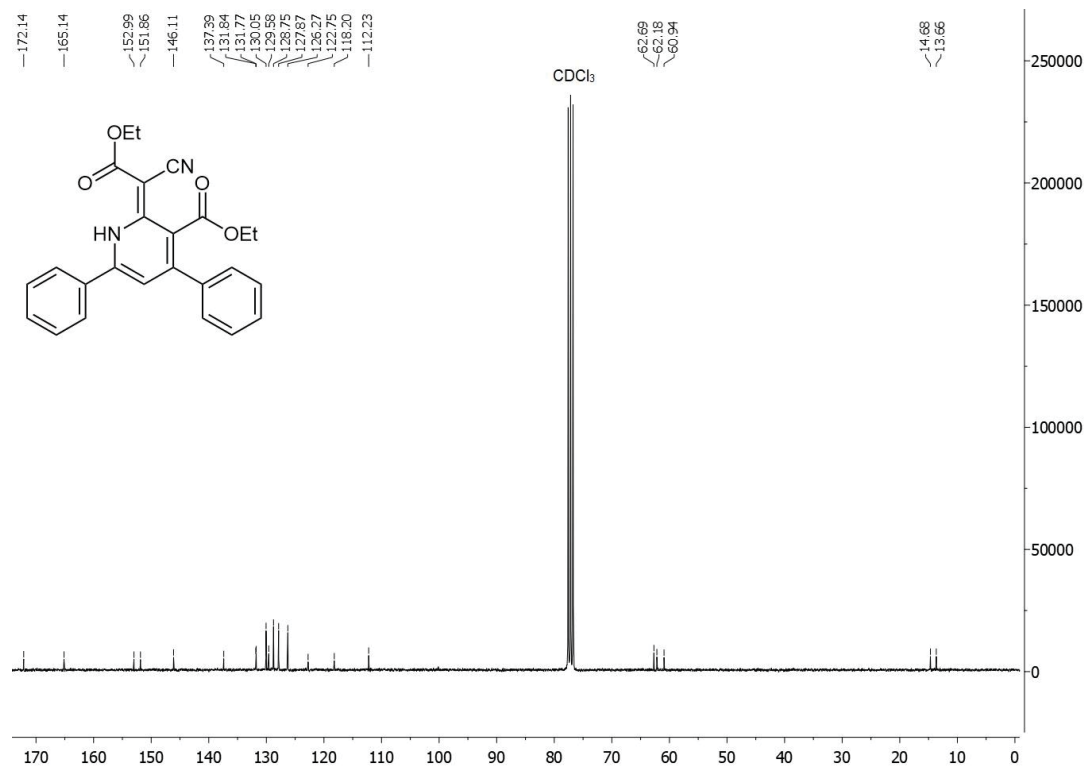
Ethyl-(Z)-2-cyano-2-[4-phenyl-6-(thiophen-2-yl)pyridin-2(1H)-yliden]acetat (11h)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11h** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11h** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

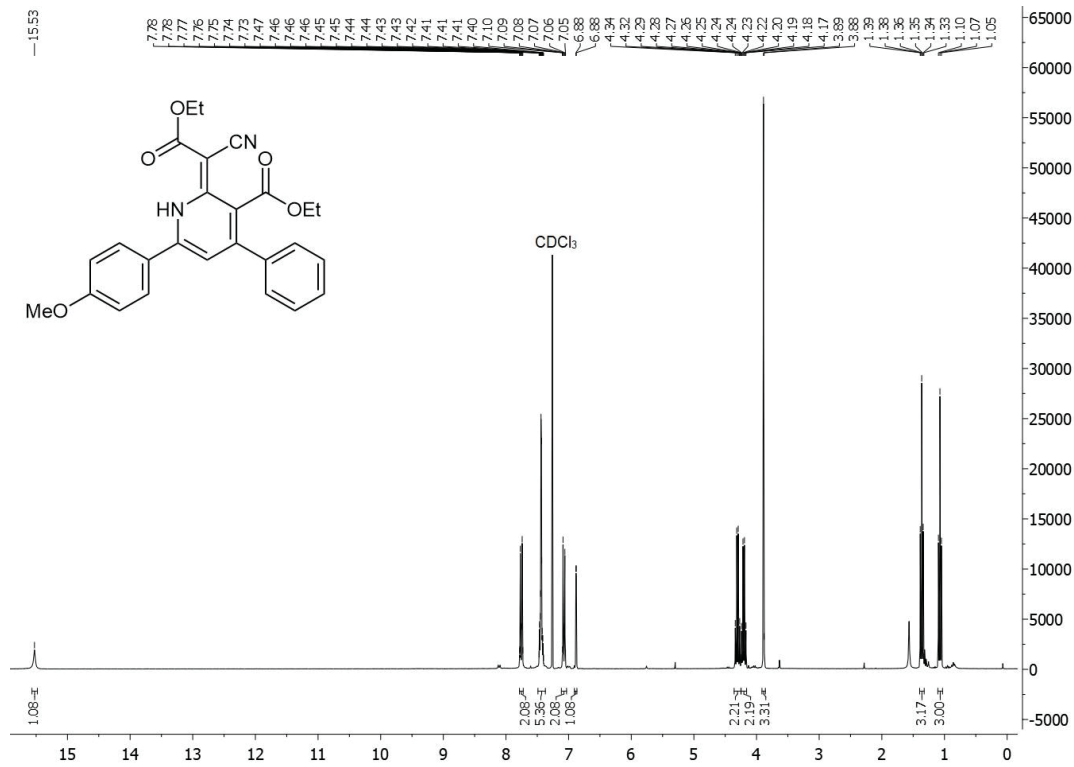
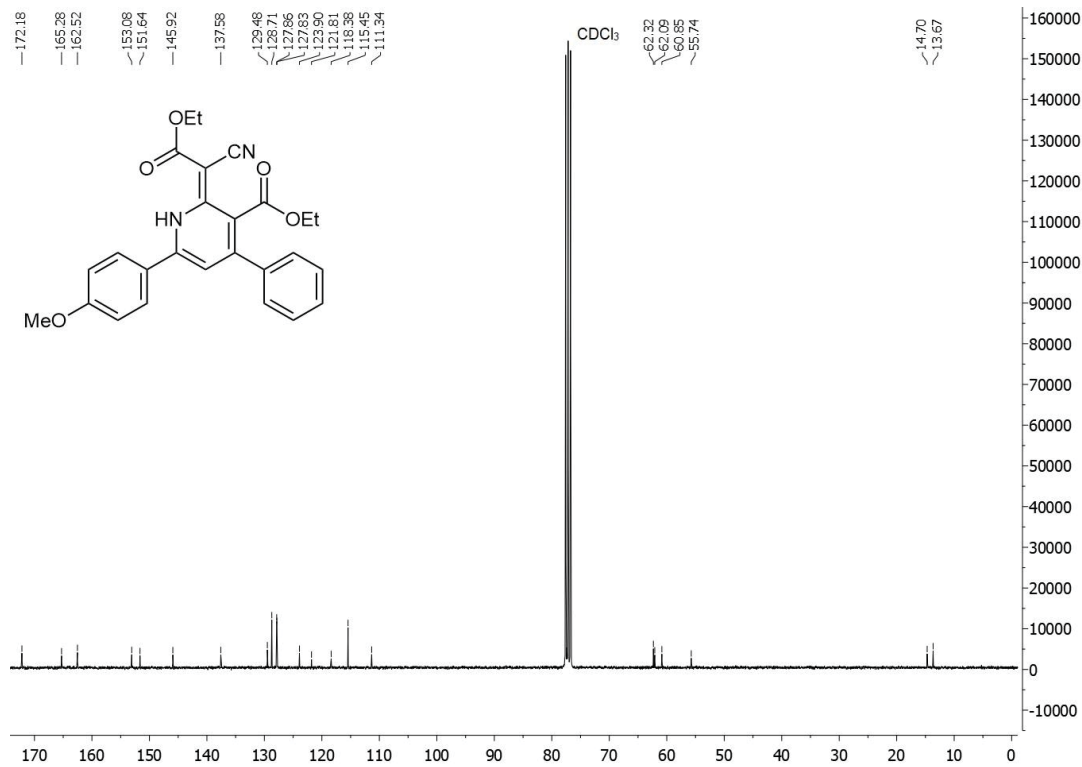
Ethyl-(Z)-2-(1-cyano-2-ethoxy-2-oxoethyliden)-4,6-diphenyl-1,2-dihydropyridin-3-carboxylat (16a)



¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 16a (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 16a (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

Ethyl-(Z)-2-(1-cyano-2-ethoxy-2-oxoethyliden)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1,2-dihydropyridin-3-carboxylat (16b)¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **16b** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **16b** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).