

Entwicklung katalytischer Kreuzkupplungs- und Hydroaminierungsreaktionen

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Andreas Althammer

aus Bad Reichenhall

Göttingen 2008

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne der Promotionsordnung der math.-nat. Fakultäten der Georg-August-Universität vom 13. September 2006 von Herrn Professor Dr. Lutz Ackermann betreut und von Herrn Professor Dr. Ulf Diederichsen vor der Fakultät für Chemie vertreten.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Göttingen, 09. September 2008

.....
Andreas Althammer

Dissertation eingereicht am 09. September 2008

Referent: Prof. Dr. Lutz Ackermann

Koreferent: Prof. Dr. Ulf Diederichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2008

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2006 bis Oktober 2008 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Lutz Ackermann am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität in Göttingen, sowie am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität in München.



Ich danke besonders meinem Doktorvater Prof. Dr. Lutz Ackermann für seine uneingeschränkte Unterstützung bei der Bearbeitung der interessanten und herausfordernden Themenstellungen, seine stete Diskussionsbereitschaft und die hervorragende fachliche Betreuung. Ich danke ihm herzlich für die Möglichkeit zur Teilnahme an zahlreichen Konferenzen und des Vertrauens zur Präsentation vieler unserer Forschungsergebnisse.

Herrn Prof. Dr. Ulf Diederichsen danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, sowie den Herren Prof. Dr. Dr. h.c. Lutz F. Tietze, Jun.-Prof. Dr. Christian Ducho, Prof. Dr. Dietmar Stalke und Prof. Dr. Franc Meyer für das Interesse an dieser Arbeit und die Teilnahme am Dissertationskolloquium.

Der DFG (Emmy Noether-Programm) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Anna Noll, Sebastian Barfüßer, René Sandmann, Sabine Fenner und Dr. Robert Born danke ich herzlich für das sorgfältige und zügige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern und Praktikanten des Arbeitskreises Ackermann danke ich für die gute Atmosphäre und die großartige Zeit. Ein besonderer Dank gilt Lutz, Ludwig, Robert, Christian, Sabine, Michael und Rubén, für die phantastische Zusammenarbeit bei gemeinsamen Projekten.

Danke an alle Mitglieder des AK Knochel, für die stete Hilfsbereitschaft, Chemikalien-spenden, dem stimulierenden „Seminar“ in Salzburg und dem Spaß in Japan.

Mein großer Dank gilt für tatkräftige Unterstützung im Laboralltag bzw. administrative Aufgaben Vladimir Malakhov, Simon Matthe und Yulia Tsvik in München, sowie Stefan Beußhausen, Karsten Rauch und Gabriele Keil-Knepel in Göttingen.

Bedanken möchte ich mich bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Departments Chemie und Biochemie der LMU München, sowie des Instituts für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen, für die gewissenhafte Durchführung der Analytik. Im besonderen: Dr. David Stephenson, Frau Claudia Dubler, Dr. Werner Spahl, Dr. Peter Mayer, Herrn Reinhard Machinek, Dr. Holm Frauendorf, Herrn Frank Hambloch und Herrn Olaf Senge.

Herrn Dr. Kai Lamottke danke ich sehr für das „Asyl“ im 4. Stock, die Bereitstellung eines Büros, seine langjährige Freundschaft und hervorragende Mentorenschaft.

Bei Nadine, Julia und Inge möchte ich mich ganz besonders für ihre Freundschaft, ein allzeit offenes Ohr und die kulinarischen Köstlichkeiten bedanken.

Von ganzem Herzen möchte ich mich aber vor allem bei meiner Großmutter, meinen Eltern und meinem Bruder Stefan für den emotionalen Rückhalt und finanzielle Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit bedanken.

Im Rahmen dieser Dissertation sind bisher folgende Publikationen entstanden:

- 1) "Cross-Coupling Reactions of Aryl and Vinyl Chlorides catalyzed by a Palladium Complex derived from an Air-Stable *H*-Phosphonate", L. Ackermann, C. J. Gschrei, A. Althammer, M. Riederer, *Chem. Commun.* **2006**, 1419–1421.
- 2) "One-Pot 2-Aryl/Vinylindole Synthesis Consisting of a Ruthenium-Catalyzed Hydroamination and a Palladium-Catalyzed Heck Reaction using 2-Chloroaniline", L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2006**, 3125–3129.
- 3) "Air-Stable PinP(O)H as Preligand for Palladium-Catalyzed Kumada Couplings of Unactivated Tosylates", L. Ackermann, A. Althammer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3457–3460.
- 4) "A Diaminochloro-phosphine for Palladium-Catalyzed Arylations of Amines and Ketones", L. Ackermann, J. H. Spatz, C. J. Gschrei, R. Born, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7789–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7627–7630.
- 5) "Domino N–H and C–H Bond Activation: Palladium-Catalyzed Synthesis of Annulated Heterocycles using Dichloro(hetero)arenes", L. Ackermann, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1652–1654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1627–1629.
- 6) "Hydroaminations of Unactivated Alkenes with Basic Alkylamines: Group 4 Metal Halide Catalysts and Brønsted-Acid Organocatalysts", L. Ackermann, L. T. Kaspar, A. Althammer, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 1975–1978.
- 7) "[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations with Bromides as Electrophiles", L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Synlett* **2007**, 2833–2836.
- 8) "[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations", L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Tetrahedron (Symposia in Print)* **2008**, *64*, 6115–6124.
- 9) "Phosphoric Acid Diesters as Efficient Catalysts for Hydroaminations of Nonactivated Alkenes and an Application to Asymmetric Hydroaminations", L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2008**, 995–998.
- 10) "Assisted Ruthenium-Catalyzed C–H Bond Activation: Carboxylic Acids as Cocatalysts for Generally Applicable Direct Arylations in Apolar Solvents", L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2299–2302.
- 11) "Palladium-Catalyzed Direct Arylations of Heteroarenes with Tosylates and Mesylates", L. Ackermann, A. Althammer, S. Fenner, *Angew. Chem.; Angew. Chem. Int. Ed.*, zur Veröffentlichung angenommen.

In liebevollem Gedenken an meine Mutter

Helga Althammer

*22.02.1957 – †25.06.2004

Je mehr Du gedacht,
je mehr Du getan hast,
desto länger hast Du gelebt.

Immanuel Kant

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iv
1 Allgemeiner Teil.....	1
1.1 Hydroaminierungsreaktionen.....	1
1.1.1 Allgemeines.....	1
1.1.2 Hydroaminierung von Alkinen.....	1
1.1.3 Intramolekulare Hydroaminierung elektronisch nicht-aktivierter Alkene	3
1.2 Kreuzkupplungsreaktionen	4
1.2.1 Chlorarene als Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen.....	4
1.2.2 Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit (Pseudo)Halogenarenen	7
1.2.3 Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen	9
1.2.4 Sekundäre Phosphanoxide als Ligandvorläufer in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Chlorarenen.....	11
1.2.5 Heteroatomsubstituierte sekundäre Phosphanoxide (HASPO) und Diaminochlorphosphane als Ligandvorläufer in Kreuzkupplungsreaktionen.....	14
1.2.6 Die Koordinationschemie heteroatoms substituierter sekundärer Phosphanoxide..	18
1.3 Direkte Arylierungen	21
1.3.1 Strategien direkter Arylierungen als Alternative zu „traditionellen“ Kreuzkupplungsreaktionen.....	21
1.3.2 Intra- und intermolekulare direkte Arylierungen	22
1.3.3 Direkte Arylierung von Heterocyclen	26
1.3.4 Dirigierende Gruppen in der direkten Arylierung nicht-aktivierter Arene	29
2 Aufgabenstellung.....	36
3 Ergebnisse und Diskussion.....	38
3.1 Eintopf-Synthese von 2-Aryl/Alkenyl-Indolen.....	38
3.1.1 Einführung.....	38
3.1.2 Reaktionsoptimierung	39
3.1.3 Anwendungsbreite der sequentiellen Eintopf-Indolsynthese	41
3.2 Intramolekulare Brønsted-säurekatalysierte Hydroaminierung von Alkenen.....	44
3.2.1 Einführung.....	44
3.2.2 Darstellung der Aminoalkene.....	45
3.2.3 Synthese der BINOL-Phosphorsäurediester.....	46
3.2.4 Reaktionsoptimierung der Brønsted-säurekatalysierten Hydroaminierung	47
3.2.5 Anwendungsbreite der Brønsted-säurekatalysierten intramolekularen Hydroaminierungsreaktion von Aminoalkenen.....	50
3.3 Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen	53
3.3.1 Einführung.....	53
3.3.2 Reaktionsoptimierung durch den Vergleich verschiedener HASPO-Präliganden	53
3.3.3 Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen.....	55
3.4 Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit (Hetero)Aryltosylaten	57
3.4.1 Einführung.....	57
3.4.2 Synthese kommerziell nicht erhältlicher Startmaterialien.....	57
3.4.3 Reaktionsoptimierung der palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit (Hetero)Aryltosylaten	61
3.4.4 Anwendungsbreite der palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit (Hetero)Aryltosylaten	63
3.5 Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen	69
3.5.1 Einführung.....	69

3.5.2	Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen mit einem Diaminochlorphosphan als Ligandvorläufer	69
3.6	Palladiumkatalysierte Synthese anellierter <i>N</i> -Heterocyclen über Domino-N–H/C–H-Bindungsaktivierungen	74
3.6.1	Einführung	74
3.6.2	Reaktionsoptimierung der Dominoreaktion	74
3.6.3	Anwendungsbreite der Dominoreaktion zum Aufbau anellierter <i>N</i> -Heterocyclen	76
3.6.4	Reaktionsoptimierung der Dominoreaktion für primäre Amine	78
3.6.5	Darstellung funktionalisierter <i>ortho</i> -Dichlorarene	79
3.6.6	Anwendungsbreite der Dominoreaktion zur Synthese N–H-ungeschützter Carbazole	79
3.6.7	Dominoreaktion zur Synthese von <i>Murrayafolin A</i>	83
3.7	Palladiumkatalysierte C–H-Bindungsfunktionalisierung mit Aryltosylaten	84
3.7.1	Einführung	84
3.7.2	Synthese kommerziell nicht erhältlicher Startmaterialien	84
3.7.3	Reaktionsoptimierung der direkten Arylierung von Benzoxazol mit Tosylaten	86
3.7.4	Direkte palladiumkatalysierte Arylierung von Benzoxazol mit Arylsulfonaten	91
3.7.5	Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Phenyloxazol und Koffein mit Aryltosylaten	93
3.7.6	Palladiumkatalysierte direkte Arylierungen von 1,2,3-Triazolen mit Tosylaten	95
3.8	Ligandfreie rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Arenen	99
3.8.1	Einführung	99
3.8.2	Synthese kommerziell nicht erhältlicher Startmaterialien	99
3.8.3	Pyridin als dirigierende Gruppe in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungen	101
3.8.4	Oxazolin als dirigierende Gruppe in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungen	103
3.8.5	Rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen von Pyrazolen und Ketiminen	105
3.9	Rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen in Toluol	107
3.9.1	Einführung	107
3.9.2	Synthese kommerziell nicht verfügbarer Startmaterialien	108
3.9.3	Reaktionsoptimierung durch den Vergleich verschiedener Cokatalysatoren	108
3.9.4	Anwendungsbreite der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung mit (Pseudo)Halogenarenen als Elektrophile in Toluol als Solvens	111
4	Zusammenfassung und Ausblick	114
5	Vorbemerkungen zum experimentellen Teil	120
6	Allgemeine Arbeitsvorschriften	126
6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Eintopf-Indolsynthese (AAV 1)	126
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur intramolekularen Brønsted-säurekatalysierten Hydroaminierung von Alkenen (AAV 2)	126
6.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von Chlorarenen (AAV 3)	127
6.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Arylsulfonaten (AAV 4)	127
6.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von Aryltosylaten (AAV 5)	127
6.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von Chlorarenen (AAV 6)	128
6.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Synthese von <i>N</i> -Phenyl-substituierten anellierten Heterocyclen (AAV 7)	128
6.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Synthese von <i>N</i> -unsubstituierten Carbazolen (AAV 8)	129

6.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,2,3-Triazolen (AAV 9)....	129
6.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von Benzoxazol mit Tosylaten und Pivalinsäure als Additiv (AAV 10).....	130
6.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 5-Phenyloxazol, Koffein und 1,2,3-Triazolen mit Tosylaten (AAV 11).....	130
6.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur ligandfreien rutheniumkatalysierten direkten Arylierung mit Bromarenen in NMP (AAV 12).....	130
6.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung mit 2,4,6-Trimethylbenzoesäure als Additiv in Toluol (AAV 13).....	131
7	Experimente.....	132
8	Kristallographischer Anhang.....	271
9	Literaturverzeichnis.....	279

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	<i>et al.</i>	et alumni
Ac	Acetyl	eV	Elektronenvolt
acac	Acetylacetonat	EWG	elektronenziehende Gruppe
Ad	Adamantyl	Fa.	Firma
Alk	Alkyl	FID	Flammenionisationsdetektor
aq.	wässrig	g	Gramm
Äquiv.	Äquivalente	GC	Gaschromatographie
Ar	Aryl	ges.	gesättigt
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion	h	Stunde
BINAP	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)- 1,1'-binaphthyl	<i>i</i>	<i>iso</i>
Bn	Benzyl	HASPO	heteroatoms substituiertes sekundäres Phosphanoxid
br	breit	Hept	Heptyl
Bu	Butyl	HIMes	1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl- phenyl)imidazolium
bzw.	beziehungsweise	HIPr	1,3-Bis-(2,6-diisopropyl- phenyl)imidazolium
°C	Grad Celsius	HMPT	Hexamethylphosphorsäure- triamid
ca.	circa	HR	Hochauflösung
cm	Zentimeter	HSIMes	1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl- phenyl)imidazolium
COD	1,5-Cyclooctadien	HSIPr	1,3-Bis-(2,6-diisopropyl- phenyl)imidazolium
Cp [*]	η^5 -C ₅ Me ₅	Hz	Hertz
Cy	Cyclohexyl	IR	Infrarotspektroskopie
δ	chemische Verschiebung	<i>J</i>	Kopplungskonstante
d	Dublett	<i>kat.</i>	katalytisch
DAOP	Diaminoxyphosphan	kcal	Kilocalorie
Dave-Phos	2-Dicyclohexylphosphino-2'- <i>N,N</i> -dimethylaminobiphenyl	L	Ligand
dba	Dibenzylidenaceton	L	Liter
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid	LDA	Lithiumdiisopropylamid
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid	<i>m</i>	<i>meta</i>
DG	dirigierende Gruppe	M	Metall
DIPEA	Diisopropylethylamin	M	molar
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	m	Multipllett
DME	1,2-Dimethoxyethan	[M ⁺]	Molekülpeak
DMEDA	<i>N,N</i> -Dimethylethylendiamin	mbar	Millibar
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Me	Methyl
DMPU	1,3-Dimethyl-3,4,5,6- tetrahydro-2-(1 <i>H</i>)-pyrimidinon	Me-Phos	2-Dicyclohexylphosphino-2'- methylbiphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	Mes	Mesityl
dppe	1,2-Bis-(diphenylphosphino)- ethan	mg	Milligramm
dppf	1,2-Bis-(diphenylphosphino)- ferrocen	min	Minute
E ⁺	Elektrophil	mL	Milliliter
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss	MOM	Methoxymethyl
EDG	elektronenschiebende Gruppe	MPV	Membranpumpenvakuum
EI	Elektronenstoßionisation	MS	Massenspektrometrie
ESI	Elektronensprayionisation		
Et	Ethyl		

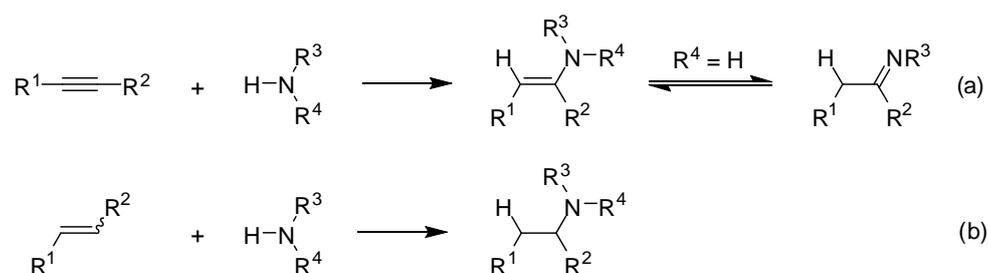
MW	Mikrowelle
<i>n</i>	normal
n.b.	nicht bestimmt
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i>	<i>ortho</i>
Oct	Octyl
OMs	Mesylat
ÖPV	Ölpumpenvakuum
OTf	Triflat
OTs	Tosylat
<i>p</i>	<i>para</i>
Pent	Pentyl
Ph	Phenyl
Pin	Pinakol
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl
q	Quartett
quint	Quintett
R	Rest
rac	racemisch
s	Singulett
Schmb.	Schmelzbereich
Sept	Septett
S-Phos	2-Dicyclohexylphosphino- 2',6'-dimethoxybiphenyl
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett
<i>t</i>	tertiär
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethan
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethyl- ethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Umsatzzahl
Tol	Tolyl
TON	Umsatzfrequenz
T3P [®]	2-Propylphosphorsäureanhydrid
ÜM	Übergangsmetall
UV	Ultraviolett
W	Watt
X	(Pseudo)Halogen
Xantphos	4,5-Bis-(diphenylphosphin)- 9,9-dimethylxanthen
X-Phos	2-Dicyclohexylphosphino- 2',4',6'- <i>triisopropyl</i> biphenyl
Y	(Pseudo)halogen
Zers.	Zersetzung

1 Allgemeiner Teil

1.1 Hydroaminierungsreaktionen

1.1.1 Allgemeines

Neben übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen besitzen u. a. Hydrierungen, Hydroformylierungen, Oligo- und Telomerisierungen, sowie die Entwicklung von Reaktionen zur Addition von Nucleophilen an ungesättigte C–C-Bindungen einen hohen Stellenwert auch für industrielle Prozesse.¹ Die Hydroaminierungsreaktion, die direkte Addition von Aminen an Alkine, Allene oder Alkene, eröffnet hierbei einen atomökonomischen² Zugang zu diversen Aminderivaten und *N*-Heterocyclen (Schema 1.1).³



Schema 1.1: Hydroaminierung von Alkinen (a) bzw. Alkenen (b).

Die inhärent hohe Aktivierungsenergie⁴ dieser Reaktion führt noch immer zu intensiver Forschungstätigkeit, um ökonomische und ökologisch-nachhaltige Katalysatoren zu etablieren. Mittlerweile sind zahlreiche katalytische System beschrieben, deren Nachteile oftmals in einer beschränkten Anwendungsbreite, Hydrolyseempfindlichkeit und hohen Kosten liegen.

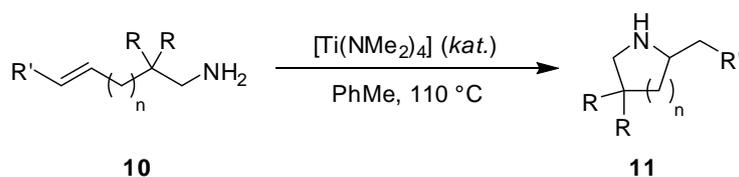
1.1.2 Hydroaminierung von Alkinen

Katalytische Hydroaminierungen von Alkinen werden im Wesentlichen von frühen Übergangsmetallkomplexen dominiert, wovon im Folgenden einige ausgewählte Vertreter präsentiert werden.⁵

1992 veröffentlichte *Bergman* eine zirkoniumkatalysierte Hydroaminierungsreaktion mit Anilinen (Schema 1.2).⁶

1.1.3 Intramolekulare Hydroaminierung elektronisch nicht-aktivierter Alkene

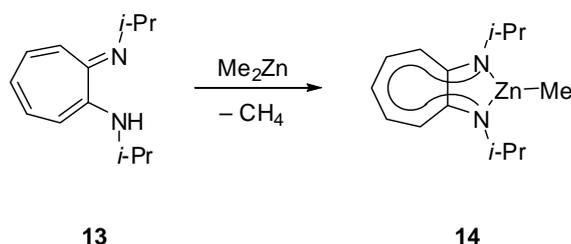
Neben der intermolekularen¹⁵ Hydroaminierung können intramolekulare Varianten zum Aufbau wichtiger Heterocyclen genutzt werden. Die intramolekulare Hydroaminierung von elektronisch nicht-aktivierten Olefinen ist hierbei mit diversen Übergangsmetallkatalysatoren möglich. So können sekundäre^{16,17} und primäre¹⁸ Aminoalkene mit Komplexen der Gruppe IV erfolgreich cyclisiert werden. *Schafer* zeigte, dass der kommerziell erhältliche, aber luftempfindliche Titantetrakisdimethylamidokomplex als Präkatalysator für primäre Amine **10** verwendet werden kann (Schema 1.4).¹⁹



Schema 1.4: Titankatalysierte intramolekulare Hydroaminierung nicht-aktivierter Aminoalkene **10** mit geminaler Disubstitution nach *Schafer*.¹⁹

Derartige Cyclisierungen werden durch den vorhandenen geminalen Dialkyleffekt bzw. Thorpe-Ingold-Effekt erleichtert.²⁰

2005 berichtete *Widenhoefer*, dass intramolekulare Hydroaminierungen nicht-aktivierter sekundärer Amine mit einem Platinkatalysator bestehend aus $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]_2$ und Triphenylphosphan (**12a**) möglich sind.²¹ Weiterhin beschrieben *Roesky* und *Blechert* den Zinkkatalysator **14** zur intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen. Von Nachteil erwies sich jedoch die Herstellung von **14** aus Aminotroponimin (**13**) und pyrophorem Dimethylzink (Schema 1.5).²²

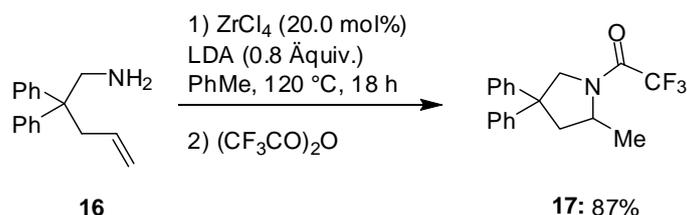


Schema 1.5: Synthese des Blechert–Roesky-Katalysators **14**.²²

Zudem musste für eine ausreichende katalytische Aktivität oftmals kostenintensives $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**15**) als „Aktivator“ zugesetzt werden.²³

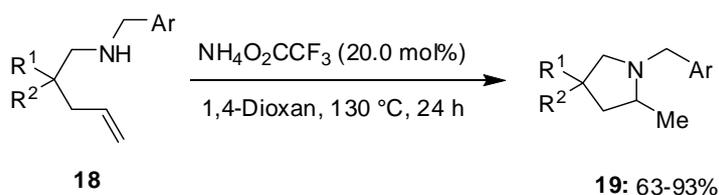
Erst kürzlich berichtete unsere Arbeitsgruppe von einer präparativ einfachen Hydroaminierungsreaktion von primären nicht-aktivierten Aminoalkenen mit katalytischen

Mengen ZrCl_4 in Kombination mit LDA zum Aufbau des wichtigen Pyrrolidin-Heterocyclus (Schema 1.6).²⁴



Schema 1.6: Intramolekulare ZrCl_4 -katalysierte Hydroaminierung eines nicht-aktivierten Alkens **16** nach Ackermann.²⁴

Da diese Methodik auf Grund ihrer Mechanismus nicht auf sekundäre Amine anwendbar ist, zielte eine nachfolgende Optimierung auf die Verwendung von Brønsted-Säuren als Katalysatoren ab.^{25,26} Bemerkenswerterweise wurde die intramolekulare Hydroaminierung elektronisch nicht-aktivierter Aminoalkene **18** mit katalytischen Mengen an preiswertem Ammoniumtrifluoracetat (0.12 €/mmol, SIGMA-ALDRICH, 2008) effizient ermöglicht (Schema 1.7).²⁴



Schema 1.7: Brønsted-säurekatalysierte intramolekulare Hydroaminierung nicht-aktivierter Alkene nach Ackermann.²⁴

Unter Verwendung dieser Methodik wurden wichtige Funktionalitäten toleriert. Zudem konnten ebenso primäre Aminoalkene eingesetzt werden. Eine geminale Disubstitution erwies sich bemerkenswerterweise als nicht notwendig.

1.2 Kreuzkupplungsreaktionen

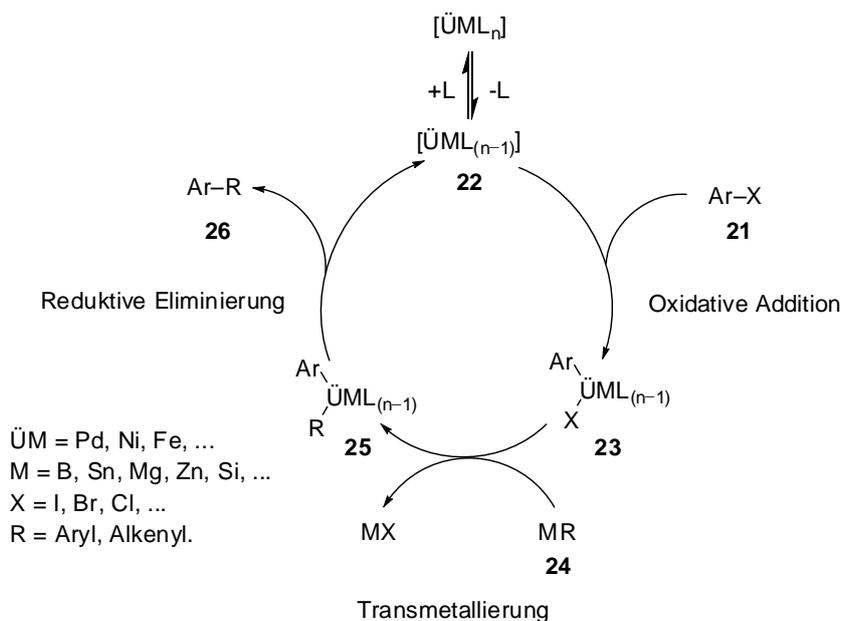
1.2.1 Chlorarene als Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen

In den frühen 1970er Jahren wurde mit den ersten Arbeiten von Kochi²⁷, Kumada²⁸ und Corriu²⁹ zu katalytischen Kreuzkupplungsreaktionen von Grignard-Verbindungen **20** mit Aryl- und Alkenylhalogeniden der Grundstein zu einem der nützlichsten Verfahren der C-C-Verknüpfungen gelegt. Kreuzkupplungen können effizient zum Aufbau von Biarylstrukturen,

welche in Pharmazeutika, Herbiziden, Naturstoffen und funktionalen Materialien aufzufinden sind, genutzt werden.³⁰ Durch die geschickte Wahl der Reaktanden, Reaktionsbedingungen und Katalysatoren sind den Synthesen von organischen Materialien oder Transformationen an hoch komplexen Naturstoffen³¹ kaum Grenzen gesetzt.^{32,33}

Chlorarene haben bislang nur in geringem Maß Einzug in industrielle Prozesse gefunden, da bis vor wenigen Jahren keine allgemein anwendbaren Methoden für ihren Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen bekannt waren. Den Vorzügen einer einfachen Zugänglichkeit und geringerer Kosten, steht die hohe relative Stabilität der C–Cl-Bindung gegenüber.³⁴ Die oxidative Addition an Übergangsmetallkatalysatoren ist bei einer erhöhten C–Cl-Bindungsdissoziationsenergie von 96 kcal/mol, gegenüber jenen der C–Br- (81 kcal/mol) und der C–I-Bindung (65 kcal/mol), erheblich erschwert.³⁵

Die Benennung der Kreuzkupplungsreaktionen erfolgt nach dem verwendeten metallorganischen Nucleophil. Aufgrund ihrer breiten Anwendbarkeit und hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, sind die am häufigsten eingesetzten palladiumkatalysierten Kupplungen die Suzuki–Miyaura- (Organoborverbindungen) und die Stille-Kreuzkupplung (Organostannane). Daneben sind vor allem die Kumada–Corriu- (Magnesiumorganyle), die Negishi- (Zink- und Aluminiumorganyle) und die Hiyama-Kreuzkupplungsreaktionen (Siliciumorganyle) von Bedeutung. Vereinfacht betrachtet können die meisten Kreuzkupplungen über einen gemeinsamen Katalysezyklus beschrieben werden (Schema 1.8).^{30,32,33} Zu Beginn erfolgt die oxidative Addition des Elektrophils **21** an die katalytisch aktive Übergangsmetallspezies **22**. Insbesondere für die weniger reaktiven Chlorarene wird dieser Schritt häufig als geschwindigkeitsbestimmend angenommen. Durch eine Transmetallierungsreaktion überträgt das metallorganische Nucleophil **24** seinen organischen Rest auf das Übergangsmetallzentrum von **23**. Der resultierende Komplex **25** unterliegt abschließend einer reduktiven Eliminierung zum arylierten Produkt **26** und regeneriert den katalytisch aktiven Komplex **22**.



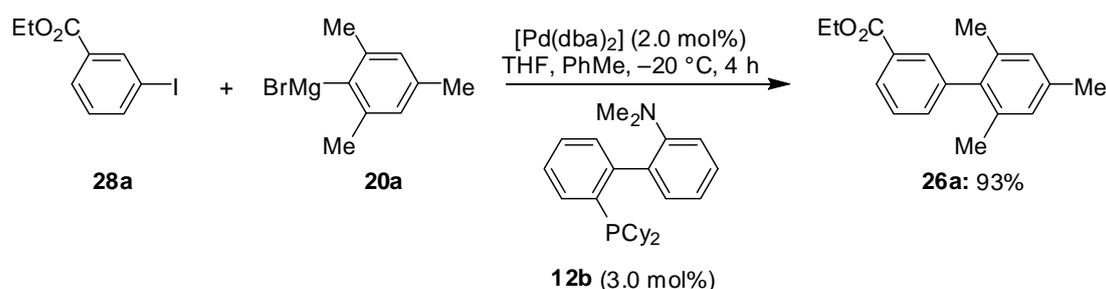
Schema 1.8: Verallgemeinerter Katalysezyklus der übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zur Arylierung metallorganischer Verbindungen **24**.

Neben zahlreichen Palladium(II)- oder Nickel(II)-Komplexen als Katalysatorvorläufer können auch Metall(0)-Komplexe, wie $[Pd(dba)_2]$ oder $[Ni(COD)_2]$, direkt eingesetzt werden.

Durch die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme, basierend auf elektronenreichen, sperrigen Phosphanen **12** und Carbenen **8**, können auch die reaktionsträgeren Chlorarene **27** in zunehmendem Maße als Substrate für Kreuzkupplungen eingesetzt werden. Ursachen für diese erhöhte katalytische Aktivität begründen sich auf dem Vorliegen monokoordinierter, elektronenreicher Übergangsmetallkomplexe, welche eine erleichterte oxidative Addition ermöglichen.³⁶ Für die Kupplung von Chlorarenen **27** wurden unterschiedliche Liganden entwickelt, wobei der Einsatz elektronenreicher, stabilisierender Phosphane **12** dominiert. Die Nachteile dieser Phosphan-basierten Systeme stellen oftmals ihre Sensitivität gegenüber Luftsauerstoff, die hohen Preise durch patentrechtliche Ansprüche und ihre aufwendige Synthesen dar. Aus diesen Gründen ist die Suche nach preiswerten, modular zugänglichen und benutzerfreundlichen Katalysatoren für die katalytische Umsetzung anspruchsvoller Chlorarene **27** von fortwährendem Interesse.³⁷

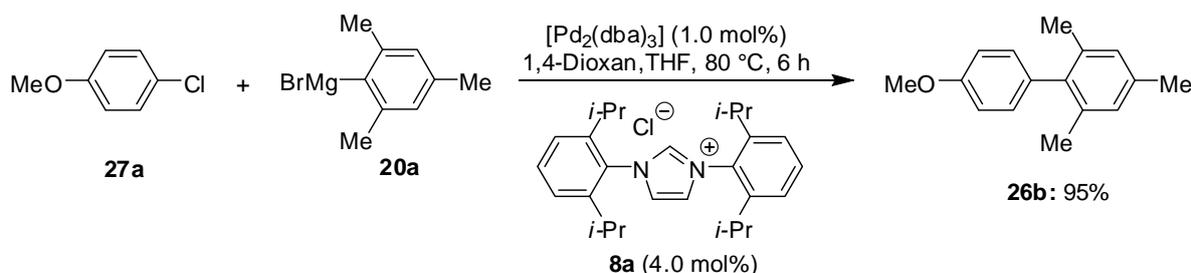
1.2.2 Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit (Pseudo)Halogenarenen

Die für Kreuzkupplungsreaktionen benötigten Organometallverbindungen werden häufig durch Ummetallierungen ausgehend von Lithium- oder Magnesiumorganylen gewonnen.³⁸ Trotz der limitierten Toleranz der Grignard-Reagenzien **20**³⁹ gegenüber funktionellen Gruppen, stellt ihr direkter Einsatz eine attraktive Alternative dar, um zusätzliche Syntheseoperationen zu vermeiden. Vielfältig funktionalisierte Grignard-Verbindungen **20** können durch eine Iod⁴⁰- oder Brom⁴¹-Magnesium-Austauschreaktion generiert werden, so dass die Kumada–Corriu-Reaktion wieder zunehmend an Beachtung gewinnt.^{42,43} Kürzlich gelang es *Buchwald* und *Martín*, Ester- und Nitrilfunktionalitäten in einer palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung in einem Temperaturbereich von -20 bis -60 °C zu tolerieren (Schema 1.9).⁴⁴ Diese Methode verwendete Dave-Phos (**12b**) als stabilisierendem Liganden, und ist jedoch auf den Einsatz von Iodarenen **28** beschränkt.



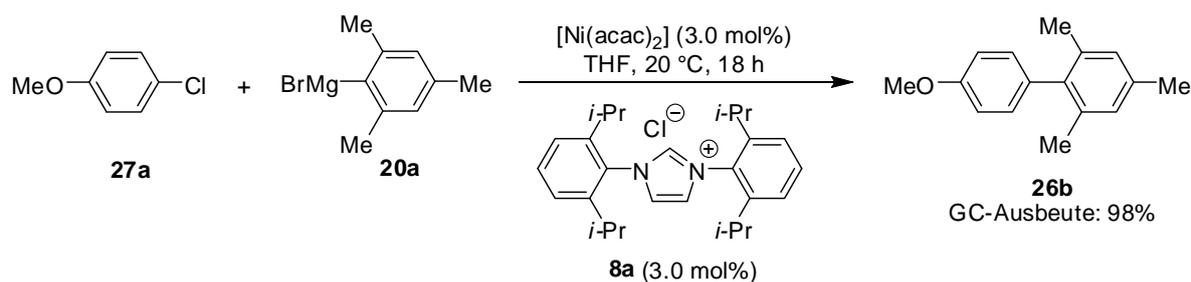
Schema 1.9: Tieftemperatur-Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit einem funktionalisierten Iodaren **28a**.⁴⁴

Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen deaktivierter Chlorarene **27** gelangen bereits 1999 der Gruppe von *Nolan*.⁴⁵ In Gegenwart des *N*-heterocyclischen Carben-vorläufers⁴⁶ (NHC) HPrCl (**8a**) konnte das sterisch anspruchsvolle Mesitylgrignard-Reagenz (**20a**) effizient mit dem elektronenreichem 4-Chloranisol (**27a**) gekuppelt werden, obschon bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C die Toleranz funktioneller Gruppen erheblich vermindert war (Schema 1.10).



Schema 1.10: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit elektronisch deaktiviertem Chloraren **27a** unter Verwendung des Imidazoliumchlorids **8a** als Ligandvorläufer.⁴⁵

Ein vorteilhafter Ersatz für die kostenintensiven Palladiumkomplexe in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen sind preiswerte Nickel(II)-Salze, welche oftmals als Katalysatoren eingesetzt werden können. *Herrmann* und Mitarbeiter berichteten 2000 von einer nickelkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung deaktivierter Chlorarene **27** mit Arylgrignard-Reagenzien **20**, die bereits bei Umgebungstemperatur effizient verlief.⁴⁷ Mit luftstabilem $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ in Gegenwart des Imidazoliumsalzes HPrCl (**8a**) als Ligandvorläufer, gelang die Umsetzung des elektronenreichen Chlorarens **27a** in hoher GC-Ausbeute (Schema 1.11).



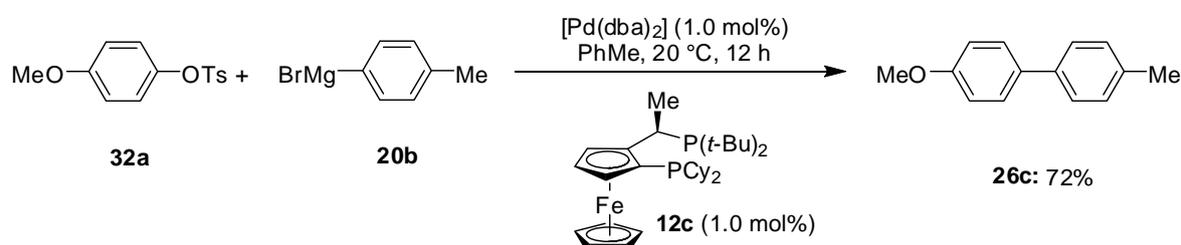
Schema 1.11: Nickelkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung nach *Herrmann* mit **8a** als Ligandvorläufer.⁴⁷

Unter den Halogenarenen stellen die Fluorarene **29** aufgrund der extremen Stärke der C–F-Bindung (126 kcal/mol), die am wenigsten reaktiven und damit anspruchsvollsten Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen dar.⁴⁸ Ein entscheidender Beitrag zum Einsatz dieser Substratklasse in Kreuzkupplungsreaktionen wurde von der Gruppe um *Herrmann* geleistet, die erneut unter Verwendung des NHC-Vorläufers **8a** und $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ zeigen konnte, dass Fluorarene **29** in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen in mittleren Ausbeuten zu den gewünschten Biphenyl-Verbindungen reagierten.⁴⁹

Neben den „klassisch“ verwendeten Halogenarenen werden im zunehmenden Maße auch Pseudohalogenarene, wie Sulfonate und Phosphate, als Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt.⁵⁰ Unter den Sulfonaten fanden bislang überwiegend Triflate **30** und Nonaflate **31** Anwendung in Kreuzkupplungsreaktionen, da derartige fluorierte Verbindungen sehr reaktive Abgangsgruppen darstellen.⁵¹ Wegen ihrer kostengünstigen Darstellung⁵² und höherer Hydrolysestabilität, stellen Tosylate **32**, im Vergleich zu den entsprechenden Triflaten **30**, wesentlich attraktivere Substrate für Arylierungsreaktionen dar. Jedoch bedingt die erhöhte Stabilität der meist hochkristallinen Tosylate **32** den Einsatz spezieller Liganden, um einen erfolgreichen Umsatz in Kreuzkupplungen zu ermöglichen.⁵³

Bislang konnte nur *Hartwig* ein allgemein anwendbares Katalysatorsystem, welches elektronenarme und elektronisch deaktivierte arylische⁵⁴ und alkenylische⁵⁵ Tosylate in Kumada–Corriu-Reaktionen umzusetzen vermag, präsentieren. Die Kreuzkupplungen wurden

effizient durch ein elektronenreiches Josiphos-Analogon **12c** bereits bei Umgebungstemperatur katalysiert (Schema 1.12). Die Inkompatibilität mit wichtigen stickstoffhaltigen Heteroarenen, wie Pyridinen und Chinolinen, stellt jedoch eine erhebliche Limitierung dieses Systems dar.

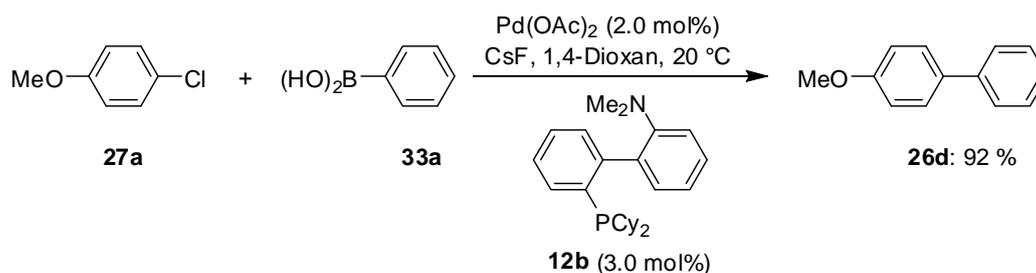


Schema 1.12: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit Tosylat **32a** nach *Hartwig*.⁵⁴

1.2.3 Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen

Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion, unter Verwendung von Boronsäuren, Boronsäureestern und Boronaten als metallorganische Nucleophile, nach *Suzuki* und *Miyaura* stellt eine der bedeutsamsten Methodiken zur Knüpfung von C–C-Bindungen dar und ermöglicht eine hohe Toleranz gegenüber synthetisch wichtigen funktionellen Gruppen.^{56,57} Diese Reagenzien zeichnen sich oftmals als temperatur-, luft- und feuchtigkeitsstabile Feststoffe aus, was sie für benutzerfreundliche Anwendungen sehr attraktiv macht.⁵⁸ Desweiteren sind sie kommerziell in hoher Anzahl verfügbar und reagieren zu toxikologisch unbedenklichen, leicht abtrennbaren Nebenprodukten.

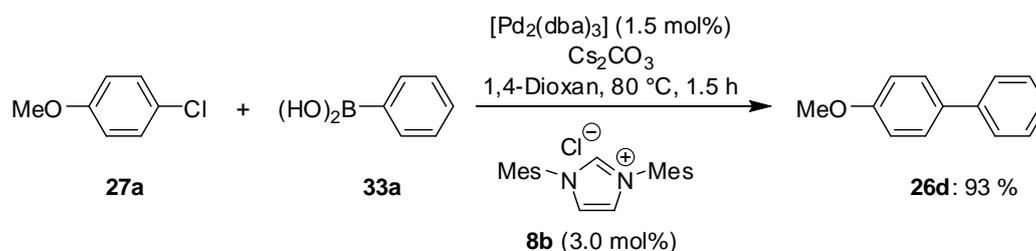
Allerdings war bis 1998 keine generell anwendbare Methode zur palladiumkatalysierten Kupplung mit elektronisch nicht-aktivierten Chlorarenen **27** bekannt.^{34,59} Für die erfolgreiche Umsetzung mit Boronsäuren mussten hierzu erst geeignete katalytische Systeme entwickelt werden. Der Gruppe von *Buchwald* gelang es, mit dem elektronenreichen Phosphan-Liganden Dave-Phos (**12b**) sowohl elektronenarme als auch elektronenreiche Chlorarene **27** unter milden Reaktionsbedingungen bei Umgebungstemperatur umzusetzen (Schema 1.13).⁶⁰



Schema 1.13: Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von 4-Chloranisol (**27a**) nach *Buchwald* mit Dave-Phos (**12b**) als Ligand.⁶⁰

Unabhängig davon präsentierten *Littke* und *Fu* mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ und dem sterisch stark gehinderten, elektronenreichen Tri-*tert*-butylphosphan (**12d**) ein Katalysatorsystem, das elektronisch deaktivierte Chlorarene **27** in Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen umzusetzen vermochte.⁶¹ Diese Methode erforderte jedoch erhöhte Temperaturen und ebenso die Verwendung einer teuren Cäsiumbase zur Aktivierung der Boronsäure **33** als nucleophileres Boronat.⁶¹ In Kooperation mit EVONIK-DEGUSSA entwickelte *Beller* ein System bestehend aus $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ und *n*-BuPAd₂ (**12e**), das im Fall elektronisch aktivierter Chlorarene **27** eine Reduzierung der Katalysatorbeladung auf beachtliche 0.001 mol% ermöglichte, und hierbei eine Umsatzzahl von bis zu 69000 erzielte.⁶²

Ab 1998 wurde ebenfalls über das Potential *N*-heterocyclischer Carbene **8** als Liganden in Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen berichtet.⁶³ *Nolan* setzte NHC-Vorläufer **8b** ein, um durch Deprotonierung in der Reaktionslösung einen katalytisch aktiven NHC-Komplex *in-situ* zu generieren (Schema 1.14).⁶⁴

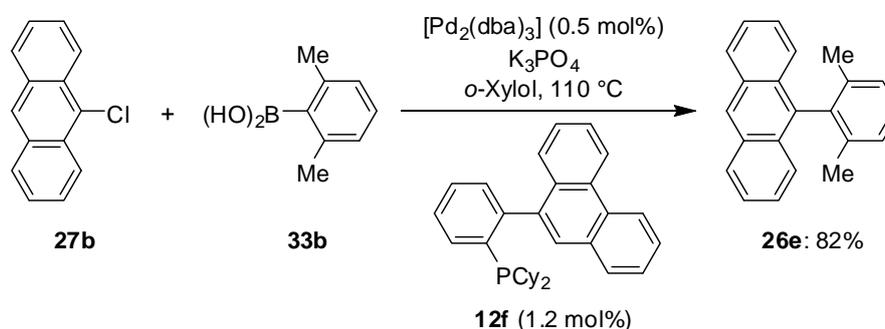


Schema 1.14: Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung mit Imidazoliumchlorid **8b** als Ligandvorläufer nach *Nolan*.⁶⁴

Für dieses katalytische System, welches analog zu sterisch anspruchsvollen Phosphan-Liganden ein äquimolares Palladium-Ligand-Verhältniss als leistungsstärkste Kombination kennzeichnete, wurde der aktive Katalysator als monokoordiniert postuliert, dessen Zentrum als 12-Valenzelektronenspezies vorliegt.³⁶

Seither wurden diese Systeme hinsichtlich Stabilität, Effizienz (TON, TOF) und Anwendbarkeit für den Umsatz von hochfunktionalisierten und elektronisch deaktivierten Chlorarenen sowie anspruchsvollen Chlorheteroarenen⁶⁵ weiterentwickelt. Der Aufbau hochsubstituierter Biaryle mit mindestens drei *ortho*-ständigen Substituenten, welche den Zugang zu axial chiralen Verbindungen⁶⁶ eröffnen, stellte hierbei eine enorme Herausforderung an das Ligandendesign dar. Der Gruppe von *Buchwald* gelang hier eine erste katalytische, asymmetrische Suzuki–Miyaura-Reaktion mit einem chiralen BINAP-Liganden.⁶⁷ Die Methode ergab die Produkte in guten isolierten Ausbeuten unter Verwendung von Brom-, Iod- und aktivierten Chlorarenen, obgleich die Enantiomerenüberschüsse noch verbesserungswürdig waren. Die Darstellung tetra-*ortho*-substituierter Biaryle, ausgehend von deaktivierten Chloraromaten **27**, gelang derselben Gruppe mit einem vom Phenanthren

abgeleiteten Phosphan-Liganden **12f** (Schema 1.15).⁶⁸ Eine Kristallstrukturanalyse des isolierten Palladiumkomplexes belegte die Stabilisierung der monokoordinierten Spezies durch π -Wechselwirkungen.



Schema 1.15: Tetra-*ortho*-substituiertes Biaryl durch eine Suzuki–Miyaura-Reaktion nach *Buchwald*.⁶⁸

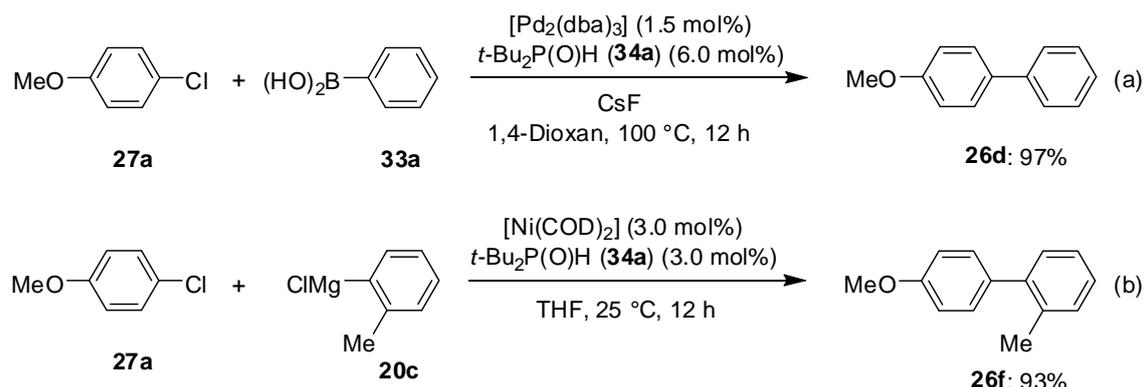
Glorius verwendete von Bioxazolinen abgeleitete NHC-Liganden **8** in Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von Chlorarenen **27** zum Aufbau hochsubstituierter Biaryle.⁶⁹ Die raumerfüllenden Cycloalkan-Substituenten ermöglichten hierbei durch flexible Konformationsänderungen die Annäherung voluminöser Substrate an das Palladiumzentrum. Allerdings konnte der NHC-Vorläufer nicht direkt eingesetzt werden, sondern musste durch Deprotonierung mit Kaliumhydrid und *KOt*-Bu unter Inertgas-Bedingungen vorab aktiviert werden.

1.2.4 Sekundäre Phosphanoxide als Ligandvorläufer in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Chlorarenen

Die in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzten elektronenreichen Phosphanliganden oder deren Komplexe haben den gravierenden Nachteil, dass sie oftmals nicht luftstabil sind oder ihre Nutzung durch patentrechtliche Ansprüche eingeschränkt ist. Tertiäre Phosphane können in „maskierter“ Form als BH_3 -Addukte⁷⁰ oder Phosphoniumsalze⁷¹ als Ligandvorläufer eingesetzt werden. Eine andere Strategie benutzt tertiäre Phosphanoxide, die *in-situ* zu den Phosphanen reduziert werden müssen.⁷² 2001 beschrieb *Li* als benutzerfreundliche Alternative luftstabile sekundäre Phosphanoxide **34** als Ligandvorläufer, die er in Kreuzkupplungen als potente Ligandenvorläufer verwenden konnte.⁷³ Vorteilhafterweise können diese Verbindungen, im Vergleich zu den mit zusätzlichem Syntheseaufwand „geschützten“ tertiären Phosphanen, direkt in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden.

Die Reaktivität der sekundären Phosphanoxide **34** resultiert aus einem in Lösung vorliegenden Tautomerengleichgewicht mit ihren entsprechenden phosphinigen Säuren **35**,

welche mit Übergangsmetallen katalytisch aktive Komplexe bilden (siehe Kapitel 1.2.5). Das elektronisch deaktivierte 4-Chloranisol (**27a**) konnte bei 100 °C mit CsF als Lewis-Base in einer palladiumkatalysierten Suzuki–Miyaura-Kupplung nahezu quantitativ umgesetzt werden. Ebenso gelang dies in einer Kumada–Corriu-Kreuzkupplungsreaktion mit $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ als Übergangsmetallquelle bereits bei Umgebungstemperatur (Schema 1.16). Zusätzlich konnte die Aktivität von $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**34a**) in Buchwald–Hartwig-Aminierungen und C–S-Bindungsknüpfungen mit Chlorarenen **27** demonstriert werden.⁷³



Schema 1.16: Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura- (a) und nickelkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung (b) nach *Li* unter Verwendung des sekundären Phosphanoxids **34a** als Ligandvorläufer.⁷³

Die nachfolgend synthetisierten, von $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**34a**) abgeleiteten, luftstabilen Pd(II)-Komplexe **35a–35c** wurden zudem erfolgreich in Heck-, sowie in C–N- und C–S-Bindungsknüpfungsreaktionen eingesetzt (Abbildung 1.1).⁷⁴ ^{31}P -NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, dass die katalytisch aktive Spezies durch Dissoziation und Deprotonierung der eingesetzten Vorläufer **35** entsteht und als einkerniger, anionischer und daher elektronenreicher Komplex vorliegen könnte.

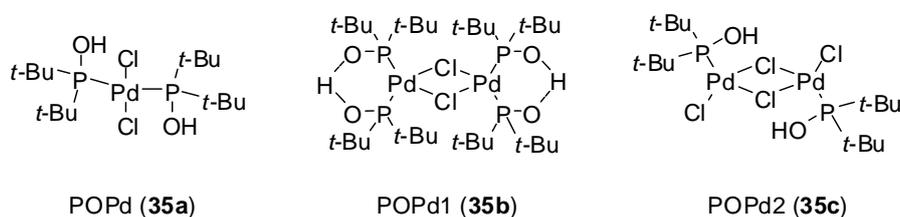
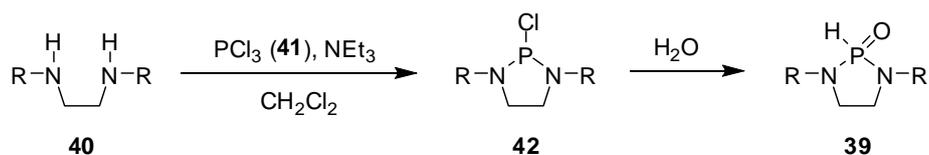


Abbildung 1.1: Strukturen der Palladium(II)-Komplexe **35a**, **35b** und **35c**.⁷⁴

In vergleichbarer Aktivität zu ihrer *in-situ* Generierung⁷³, konnten ebenso die isolierten Komplexe **35** Negishi- und Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen mit Chlorarenen **27** katalysieren.^{75,76} Zudem fanden die Palladium-Komplexe Anwendung in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen **27**, wobei die Reaktionen bereits bei Umgebungstemperatur abliefen (Schema 1.17).⁷⁷ Die strukturell analogen, luftstabilen Phosphansulfide

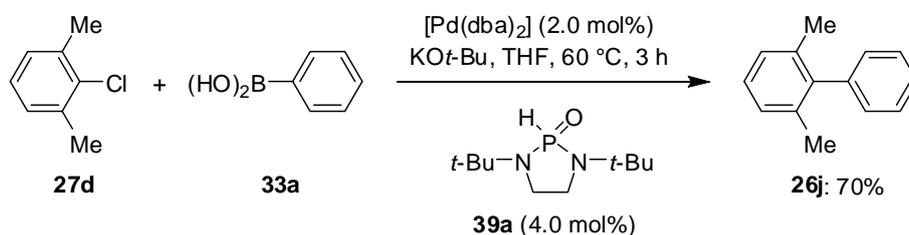
1.2.5 Heteroatomsubstituierte sekundäre Phosphanoxide (HASPO) und Diaminochlorphosphane als Ligandvorläufer in Kreuzkupplungsreaktionen

Für die Synthese der alkyl- oder arylsubstituierten Phosphanoxide **34** werden die entsprechenden metallierten Verbindungen benötigt, was den flexiblen Zugang zu diesen Ligandvorläufern deutlich limitiert.^{73,75} Vorteilhaft dagegen ist die in unserem Arbeitskreis entwickelte Ligandklasse der heteroatomsubstituierten sekundären Phosphanoxide (HASPO) **39**,⁸² die präparativ einfach, modular und kostengünstig aus den entsprechenden Diolen, Diaminen oder Aminoalkoholen darstellbar ist (Schema 1.20).^{83,84} Hierzu werden diese, wie für die Diamine **40** in Schema 1.20 gezeigt, in Anwesenheit von Triethylamin als Base mit preiswertem Phosphortrichlorid (**41**) umgesetzt, wodurch zuerst die Diaminochlorphosphane **42** entstehen. Diese können als hochkristalline Verbindungen isoliert werden oder in einem Eintopf-Verfahren zu den Phosphanoxiden **39** hydrolysiert werden. In analoger Weise führt die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff⁸⁵ zu den jeweiligen, ebenso luftstabilen Phosphansulfiden **36**.⁸⁶



Schema 1.20: Modularer Zugang zu HASPO-Präliganden **39** aus Diaminen **40** nach *Ackermann*.⁸⁴

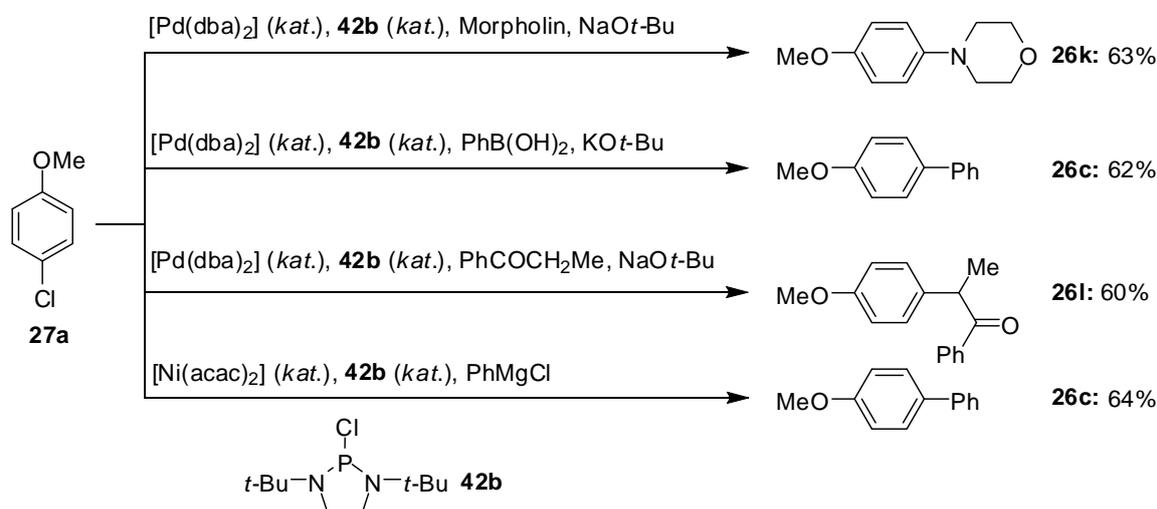
2005 berichteten *Ackermann* und *Born* über den erstmaligen Einsatz eines HASPO-Präliganden **39** in Kreuzkupplungen von elektronenarmen wie -reichen Chlor(hetero)arenen **27**, wobei Biaryle mit bis zu zwei *ortho*-Substituenten aufgebaut werden konnten (Schema 1.21).^{84,87}



Schema 1.21: Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung mit HASPO **39a** als Ligandvorläufer nach *Ackermann*.⁸⁴

Ebenso wurde ein von *Enders* beschriebenes TADDOL-Derivat **39b**⁸⁸ erfolgreich als Ligandvorläufer verwendet. Desweiteren gelang es unserem Arbeitskreis zu zeigen, dass auch das Diaminochlorphosphan **42a** als effizienter Ligandvorläufer palladiumkatalysierte Buchwald–Hartwig-Aminierungen, α -Arylierungen von enolisierbaren Ketonen, Suzuki–Miyaura-

Kreuzkupplungen und nickelkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungsreaktionen zu vermitteln vermag (Schema 1.22).⁸⁴ In sämtlichen Kupplungsreaktionen konnten elektronenreiche Chlorarene **27** umgesetzt werden, wobei unter Verwendung der nucleophilen Base NaOt-Bu die Bandbreite an tolerierten funktionellen Gruppen jedoch noch limitiert war.



Schema 1.22.: Katalytische Kreuzkupplungen von Chlorarenen **27a** unter Verwendung von Diaminochlorphosphan **42b** als Ligandvorläufer nach *Ackermann*.⁸⁴

Mechanistische Studien durch *Born* und *Ackermann* zum Wirkmechanismus des Katalysators belegten, dass Alkoxid-Basen unter Salzeliminierung mit dem Chlorphosphan **42b** zum entsprechenden Diaminooxyphosphan (DAOP) **43a** reagierten (Abbildung 1.2). Das synthetisierte DAOP **43a** zeigte als Ligandvorläufer mit 4-Chloranisol (**27a**) in einer Buchwald–Hartwig-Aminierung vergleichbare Aktivität wie das Chlorphosphan **42b**.⁸⁴

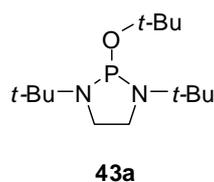
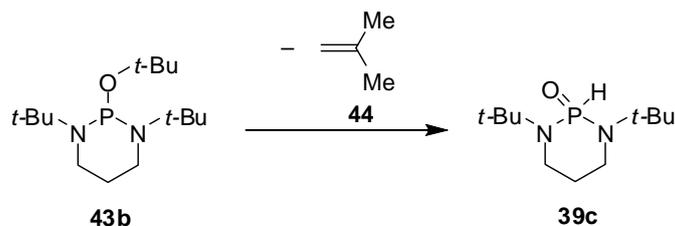


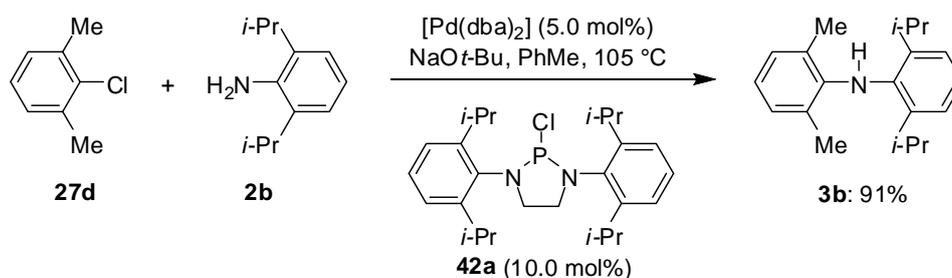
Abbildung 1.2: Diaminooxyphosphan (DAOP) **43a**.⁸⁴

In der Literatur ist der Brønsted-Säure-induzierte Zerfall von Diaminooxyphosphanen **43** unter Eliminierung von Isobuten **44** zu Phosphanoxiden **39** beschrieben (Schema 1.23).⁸⁹ Eine analoge Zerfallsreaktion führte vermutlich nach Koordination von **43a** an das Lewis-saure Übergangsmetall zur katalytisch aktiven Spezies.



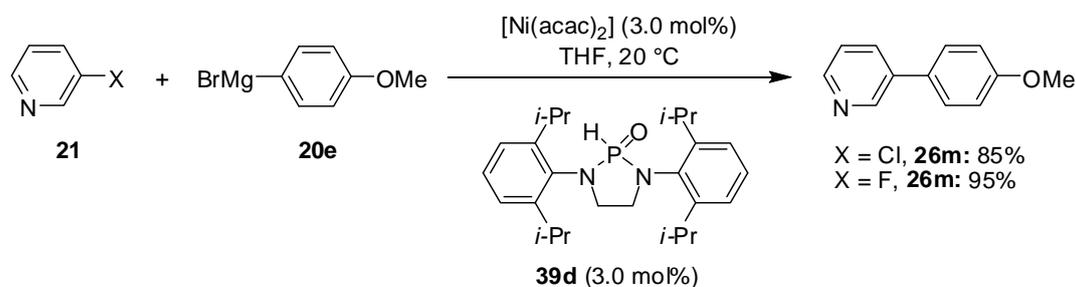
Schema 1.23: Thermischer Zerfall des Diaminooxyphosphans **43b** zum HASPO **39c**.^{89a}

2006 verwendete unsere Gruppe das mittlerweile kommerziell erhältliche,⁹⁰ sterisch anspruchsvolle Diaminochlorphosphan **42a** als Prälignand in C–C- und C–N-Bindungsknüpfungsreaktionen.^{91,92} Damit war eine Möglichkeit zum Aufbau sterisch stark gehinderter Diarylamine **3** mit elektronisch deaktivierten Chlorarenen **27** eröffnet (Schema 1.24). Die Methodik war ebenso auf alkylsubstituierte Amine anwendbar. Zudem erwies sich Chlorphosphan **42a** als geeigneter Ligandenvorläufer, um enolisierbare Ketone in α -Position zu arylieren.^{92,93}



Schema 1.24: Palladiumkatalysierte Aminierung mit anspruchsvollen Substraten nach *Ackermann*.⁹²

Ein *in-situ* generierter Katalysator aus HASPO **39d** und $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, erwies sich als hochwirksam in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen zwischen Chlorarenen **27** und Arylmagnesiumhalogeniden **20** bei Umgebungstemperatur.^{91,94} Die Reaktionsbedingungen ließen sich auch erfolgreich auf die Umsetzung wenig reaktiver Fluorarene **29** übertragen, wobei dieser Katalysator in Aktivität und Selektivität ein bereits von *Herrmann*^{47,49} beschriebenes System übertraf (Schema 1.25).⁹²



Schema 1.25: Nickelkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von 3-Chlor-(**27e**) und 3-Fluorpyridin (**29a**) bei Umgebungstemperatur mit HASPO **39d** als Ligandenvorläufer nach *Ackermann*.⁹²

Später demonstrierte *Tamao* die Fähigkeit von Diphosphan-Nickel-Komplexen zur Aktivierung polyfluorierter Arene und Alkene.⁹⁵ *Nakamura* gelang es unter Einsatz eines bidentaten Liganden hohe isolierte Ausbeuten in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungsreaktionen⁹⁶ mit Fluorarenen **29** zu erzielen.⁹⁷ Ein postulierter heterobimetallischer Mechanismus, in dem das Magnesium-Atom in der Nähe des Fluors präkoordiniert in einem heterobimetallischen Komplex vorliegt, wurde durch quantenmechanische Rechnungen gestützt (Abbildung 1.3).

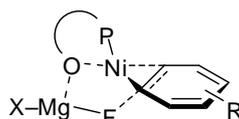
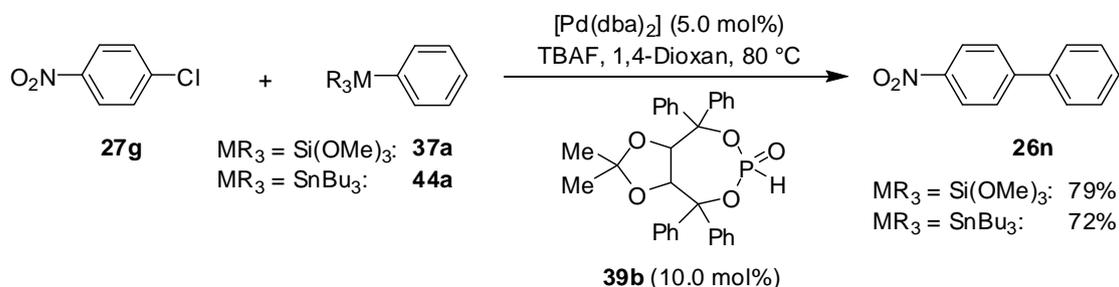


Abbildung 1.3: Postulierter Übergangszustand einer C(sp²)-F-Aktivierung nach *Nakamura*.⁹⁶

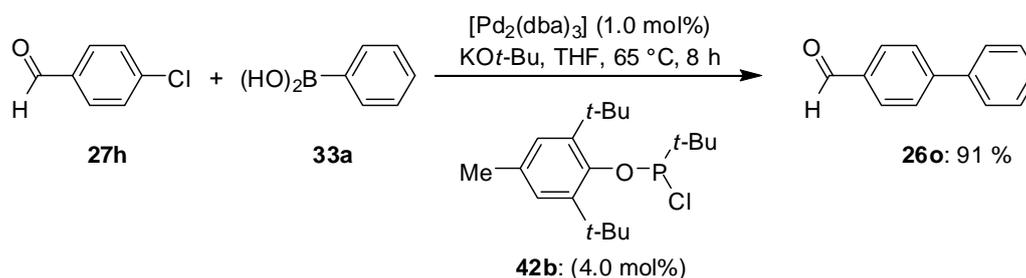
Das von TADDOL⁸⁸ abgeleitete *H*-Phosphonat **39b** ermöglichte als luftstabiler Präligand palladiumkatalysierte Hiyama- und Stille-Kreuzkupplungen unter Erhalt sensitiver Funktionalitäten, wie Ester-, Nitril-, Carbonyl- und Nitrogruppen (Schema 1.26).^{93,98} Mit diesem katalytischen System konnten ebenso Chlorarene **27** mit Boronsäuren **33** gekuppelt werden, obgleich die milde Lewis-Base TBAF durch nucleophileres Kalium-*tert*-butoxid ersetzt werden musste.⁹⁸



Schema 1.26: Hiyama- und Stille-Kreuzkupplung mit HASPO **39b** als Ligandvorläufer nach *Ackermann*.⁹⁸

Auch andere Forschungsgruppen erkannten das Potential der HASPO-Präliganden in Kreuzkupplungsreaktionen und entwickelten nachfolgend katalytische Systeme. *Knochel* und Mitarbeiter verwendeten Diethylphosphit (**39e**) in Negishi-Kreuzkupplungen mit einer geringen Nickelbeladung von 0.05 mol%.⁹⁹ Der Zusatz von 4-(Dimethylamino)pyridin und *N*-Ethylpyrrolidon als Cokatalysatoren war jedoch essentiell, um funktionalisierte Zinkorganyle mit Aryltriflaten, Brom- und elektronisch aktivierten Chlorarenen bei Umgebungstemperatur umzusetzen. Die Gruppe von *Gao* verwendete ein sterisch anspruchsvolles, hydrolyseunempfindliches Chlorphosphan **42b**, mit dem sich palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen **27** in guten isolierten Ausbeuten durchführen ließen (Schema 1.27).¹⁰⁰ Die Reaktivität wurde von den

Autoren auf die bereits von *Ackermann* und *Born* beschriebene Reaktion eines Alkoxids mit Chlorphosphanen **42** zurückgeführt.^{84,89a}



Schema 1.27: Chlorphosphan **42b** als Ligandvorläufer in Suzuki-Kreuzkupplungen nach *Gao*.¹⁰⁰

HASPO-Systeme, die aus unsymmetrisch-substituierten Diaminen zugänglich sind und einen stereogenen Phosphor besitzen, wurden erstmals von *Hamada* in einer asymmetrischen palladiumkatalysierten allylischen Substitutionsreaktion eingesetzt.^{101,102} Bemerkenswerterweise sind diese Präliganden sowie ihre Komplexe in Lösung konfigurationsstabil, wobei über ihr Potential in asymmetrischen Kreuzkupplungsreaktionen bislang keine Arbeiten erschienen sind (Abbildung 1.4).¹⁰³

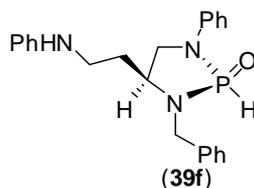
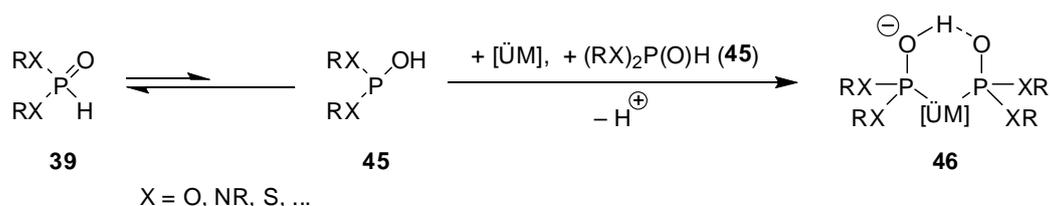


Abbildung 1.4: Chirales Diaminophosphanoxid **39f** von *Hamada*.¹⁰¹

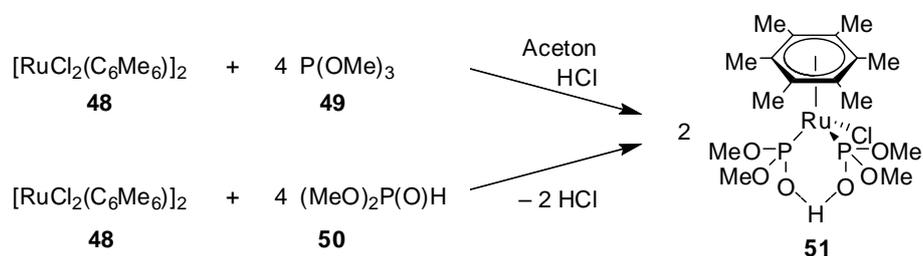
1.2.6 Die Koordinationschemie heteroatoms substituierter sekundärer Phosphanoxide

Ähnlich zu den Dialkyl- und Diarylphosphanoxiden **34**,¹⁰⁴ stehen die heteroatoms substituierten sekundären Phosphanoxide **39** im tautomeren Gleichgewicht mit ihren jeweiligen trivalenten Phosphorverbindungen **45**.¹⁰⁵ Bei Umgebungstemperatur dominieren die pentavalenten Spezies **39**, woraus die Luftstabilität dieser Substanzklasse resultiert. In Anwesenheit eines späten Übergangsmetalls kann durch die Koordination des trivalenten Phosphor-Atoms eine Gleichgewichtsverschiebung erreicht werden.^{105,106} Nach Deprotonierung resultiert ein phosphorgebundener Phosphito-Ligand, der über eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit einem weiteren phosphorgebundenen, neutralen Phosphit einen bidentaten anionischen Komplex **46** ausbilden kann (Schema 1.28).^{82,107}



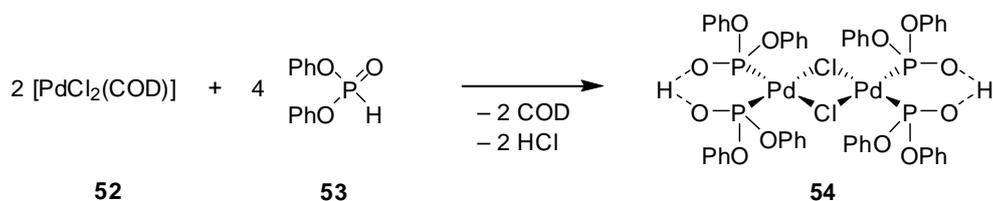
Schema 1.28: Die tautomeren Formen **39** und **45** von HASPOs und die Bildung eines Übergangsmetallkomplexes **46**.⁸²

Im Folgenden werden hier ausgewählte Beispiele zur Darstellung von HASPO-Komplexen vorgestellt.¹⁰⁸ Neben der Verwendung der Phosphanoxide **39** als Ausgangsverbindungen, führt die Hydrolyse von Chlorphosphanen **42** zu den entsprechenden sekundären Phosphiten. Ausgehend von Trialkylphosphiten **47** kann nach erfolgter Koordination an ein spätes Übergangsmetall durch eine Arbuzov-artige Dealkylierung das Phosphito-Anion dargestellt werden.¹⁰⁹ Dieser Mechanismus lag vermutlich auch bei der Bildung der katalytisch aktiven Spezies DAOP **43a** in den Buchwald–Hartwig-Aminierungsreaktionen vor (siehe Kapitel 1.1.5).⁸⁴ Kläui synthetisierte ausgehend von Trimethylphosphit (**49a**) und dem Ruthenium- η^6 -Arenkomplex **48** einen einkernigen Phosphit/Phosphito-Ruthenium-Komplex **51** (Schema 1.29).¹¹⁰ Derselbe Ruthenium-Komplex konnte auch durch Reaktion mit Dimethylphosphonat (**50**) unter HCl-Eliminierung erhalten werden (Schema 1.29).¹¹¹



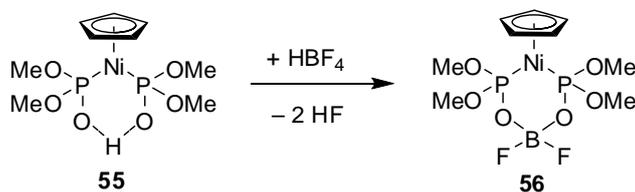
Schema 1.29: Synthese eines Phosphit/Phosphito-Ruthenium-Komplexes **51** aus Trimethylphosphit (**49**)¹¹⁰ und Dimethylphosphonat (**50**) nach Kläui.¹¹¹

Kürzlich wurde die Synthese eines zweikernigen Palladiumkomplexes **54** mit bidentaten Phosphit/Phosphito-Liganden beschrieben (Schema 1.30).^{104,112}



Schema 1.30: Synthese eines zweikernigen Phosphit/Phosphito-Palladium(II)-Komplexes **54**.¹¹²

Werden Komplexe dieser bidentaten Phosphit/Phosphito-Liganden mit Lewis-Säuren, wie BF_3 , TMSCl oder Übergangsmetallsalzen behandelt, so kann das acide, verbrückende Proton ersetzt werden (Schema 1.31).¹¹³



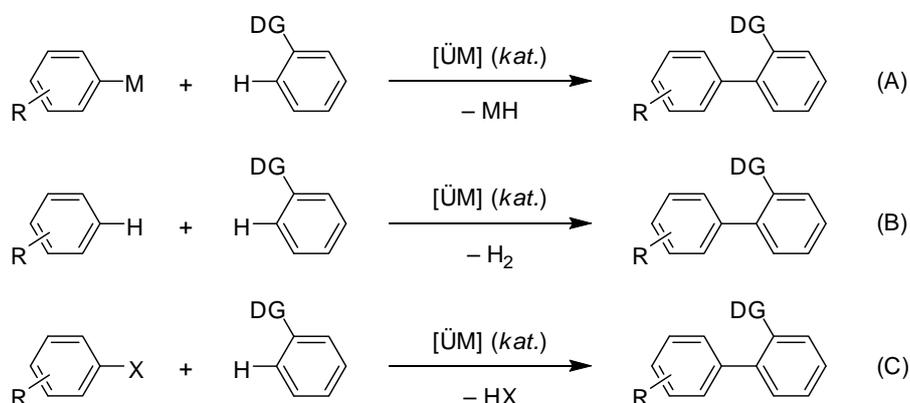
Schema 1.31: Bildung des Komplexes **56** nach *Werner*.¹¹³

Die mögliche *in-situ* Ausbildung derartiger heterobimetallischer Komplexe in Anwesenheit metallorganischer Reagenzien sollte daher in Betracht gezogen werden. Diese Beispiele zeigen, dass anionische, elektronenreiche Komplexe aus luftstabilen *H*-Phosphonaten **39** über verschiedene Wege zugänglich sind.

1.3 Direkte Arylierungen

1.3.1 Strategien direkter Arylierungen als Alternative zu „traditionellen“ Kreuzkupplungsreaktionen

„Klassische“ Kreuzkupplungen benötigen zur Knüpfung von $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Bindungen Aryl(pseudo)halogenide als Elektrophile und stöchiometrische Mengen organometallischer Nucleophile.^{30,33} Diese Metallorganyle sind jedoch oftmals nicht kommerziell erhältlich oder stellen kostenintensive Ausgangsmaterialien dar, deren mangelnde Langzeitstabilität eine zusätzliche Limitierung für synthetische Anwendungen mit sich bringen kann. Zudem verursachen ihre teils aufwendigen Synthesen¹¹⁴ und deren anschließende Umsetzungen die Bildung unerwünschter, oftmals toxischer Nebenprodukte. Eine ökonomisch wie ökologisch vielversprechende Alternative hierzu bieten direkte Arylierungsstrategien durch Aktivierung von C–H-Bindungen.^{30a,115} Da im Sinne einer direkten Arylierung unterschiedliche C–H-Bindungen adressiert werden können, ist die Entwicklung regioselektiver Methoden für die präparative organische Synthesechemie von enormer Bedeutung.¹¹⁶ Die regioselektive direkte Arylierung kann hierbei durch sterische Wechselwirkungen, oder über elektronische Effekte in aromatischen Heterocyclen,¹¹⁷ oder mittels elektronegativer¹¹⁸ Substituenten am Aren gesteuert werden. Die große Herausforderung liegt jedoch in der Entwicklung regioselektiver direkter Arylierungsmethodiken elektronisch nicht-aktivierter Arene.¹¹⁹ Ein möglicher Lösungsansatz hierzu stellt die Verwendung von dirigierenden Gruppen dar, die entweder permanent am Aren verbleiben, oder abspaltbar bzw. einfach zu derivatisieren sind (Schema 1.32).¹²⁰

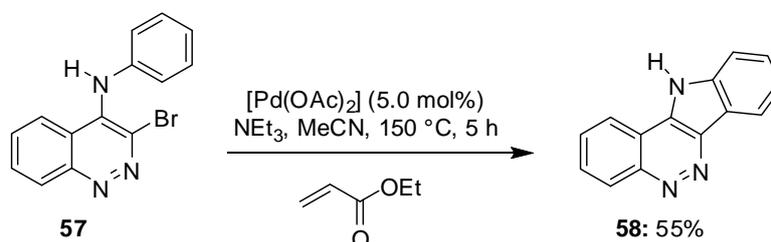


Schema 1.32: Strategien zur intermolekularen, direkten Arylierung in *ortho*-Position zu einer dirigierenden Gruppe (DG).

Das Reaktionsprinzip basiert auf der Koordination des Katalysators an eine dirigierende Gruppe (DG), wodurch die selektive *ortho*-Funktionalisierung an Arenen ermöglicht wird. Dabei können als Reaktionspartner metallorganische Reagenzien (A), Arene (B) und (Pseudo)halogenide (C) eingesetzt werden (Schema 1.32). Unter Verwendung äquimolarer Mengen metallorganischer Verbindungen (A) werden zwar nicht die fundamentalen Nachteile der traditionellen Kreuzkupplungsreaktionen vermieden, jedoch wird auch dieser Ansatz mit regem Interesse weiterentwickelt.^{121,122} Oxidative Kupplungen¹²³ zwischen zwei elektronisch nicht-aktivierten Arenen (B) erfordern den stöchiometrischen Einsatz von Oxidationsmitteln, wie Kupfer(II)-salzen¹²⁴ oder Oxon.¹²⁵ Neben der angestrebten regioselektiven¹²⁶ direkten Arylierung, bietet sich Luftsauerstoff als preiswertestes und umweltfreundlichstes Oxidationsmittel an.¹²⁷ Die Verwendung von (Pseudo)halogeniden (C) in der direkten Arylierung von Heterocyclen, sowie unter Verwendung dirigierender Gruppen zur C–H-Bindungsaktivierung nicht-aktivierter Arene, steht jedoch überragend im Fokus aktueller Forschungsaktivitäten.

1.3.2 Intra- und intermolekulare direkte Arylierungen

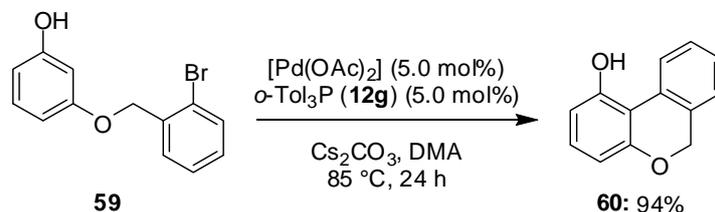
Obwohl elektronisch nicht-aktivierte Arene, aufgrund ihrer geringen Nucleophilie, reaktions-träge Reaktionspartner für direkte Arylierungen darstellen, wurden beträchtliche Fortschritte zu deren Verwendung in intra- und intermolekularen direkten Arylierungen erreicht. Ein erstes Beispiel einer intramolekularen direkten Arylierung wurde 1982 von *Ames* berichtet. Unter Einsatz der heterocyclischen Verbindung **57** wurde anstelle des erwarteten Heck-Reaktionsproduktes, das cyclisierte Produkt **58** gemäß einer intramolekularen direkten Arylierungsreaktion erhalten (Schema 1.33).¹²⁸



Schema 1.33: Palladiumkatalysierte intramolekulare direkte Arylierung nach *Ames*.¹²⁸

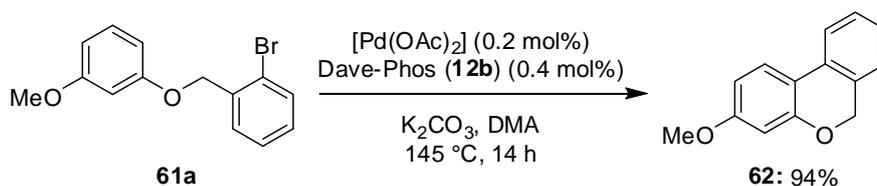
Desweiteren konnte diese Methode zum Aufbau anellierter Benzofuran-Derivate ausgeweitet werden, wobei die Reaktionsbedingungen mit einer hohen Katalysatorbeladung und bei Temperaturen von $170\text{ }^\circ\text{C}$ noch optimierungsbedürftig waren.¹²⁹ Durch Verwendung von Phenolen, die mit Cäsiumcarbonat *in-situ* zu reaktiveren Phenolaten reagieren, waren *Rawal*

und Mitarbeiter in der Lage, unter milden Reaktionsbedingungen intramolekulare Arylierungen mit hoher Selektivität in *ortho*-Stellung zur Hydroxy-Gruppe durchzuführen (Schema 1.34).¹³⁰



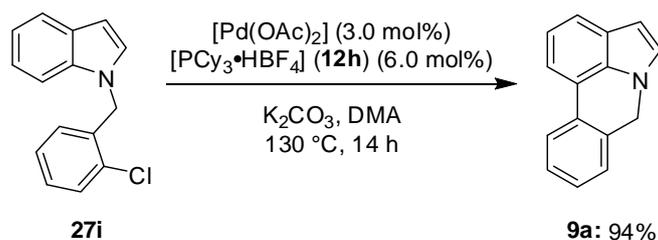
Schema 1.34: Intramolekulare direkte Arylierung nach Rawal.¹³⁰

Nach einem intensiven Screening-Verfahren fanden *Fagnou* und Mitarbeiter einen generell anwendbaren Palladiumkatalysator zur intramolekularen direkten Arylierung.¹³¹ Mit Dave-Phos (**12b**) als elektronenreichem Biphenyl-Phosphanliganden und polar-aprotischem Dimethylacetamid als Lösungsmittel, konnten funktionalisierte Bromarene **61** mit einer Palladiumbeladung von 0.1 mol% effizient umgesetzt werden (Schema 1.35). Die Synthese eines siebengliedrigen heterocyclischen Analogons wurde hingegen mit einem elektronenarmen Phosphan-Liganden bewerkstelligt.



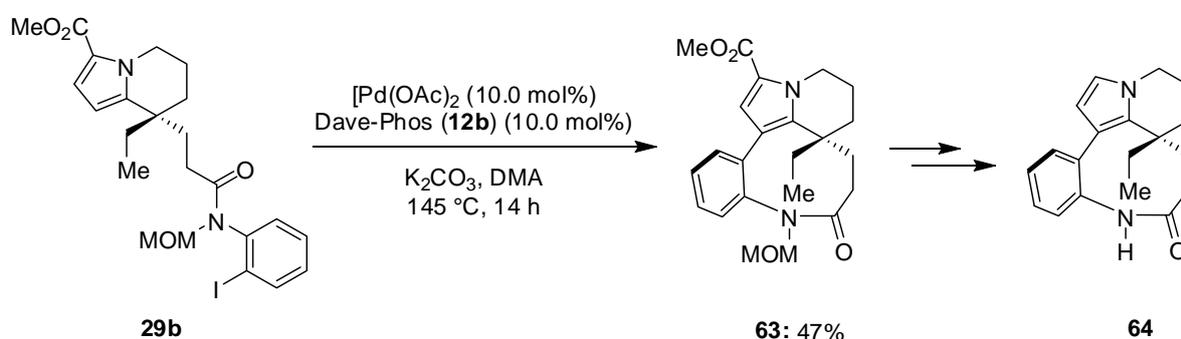
Schema 1.35: Intramolekulare C–H-Bindungsfunktionalisierung mit Bromarenen **61** nach *Fagnou*.¹³¹

Die Limitierung des Katalysators, eine exklusive Anwendbarkeit auf Bromarene **61** als Elektrophile, wurde durch den Einsatz des NHC-Präliganden **8a**¹³² aufgehoben und anschließend mit der Verwendung des luftstabilen Tricyclohexylphosphonium-Salzes **12h** zu einem breit einsetzbaren katalytischen System optimiert.¹³³ Funktionalisierte Brom- und Chlorarene konnten direkt zur Synthese etlicher Carbo- und Heterocyclen, wie dem Indol **9a**, erfolgreich verwendet werden (Schema 1.36).



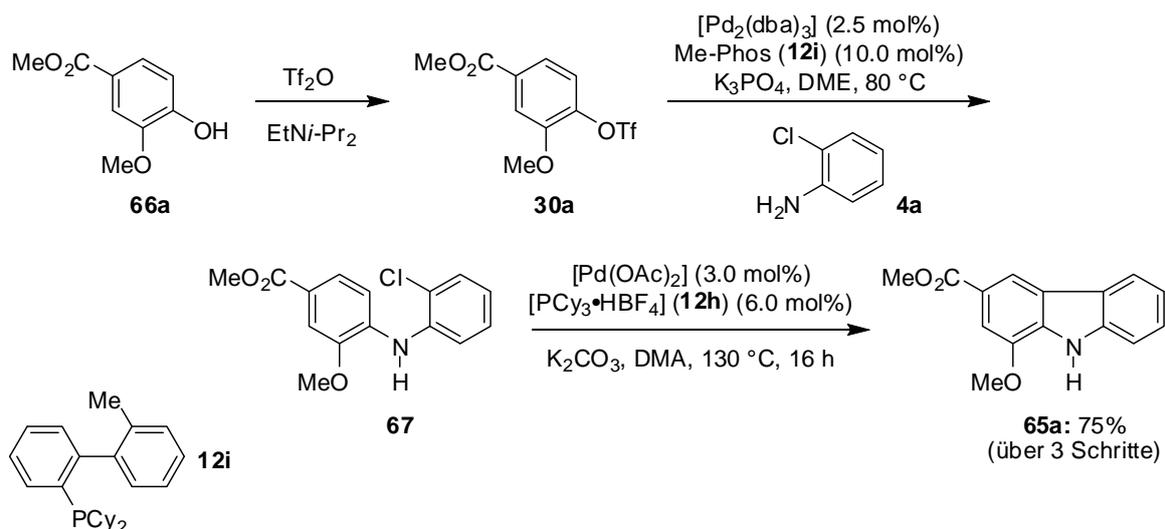
Schema 1.36: Intramolekulare Arylierung von Chlorid **27i** zu Indol **9a** nach *Fagnou*.¹³³

Bislang wurde das Potential der intramolekularen C–H-Bindungsaktivierung lediglich an kleineren, ausgewählten Molekülen demonstriert, da die Anwendbarkeit dieser Methode, im Vergleich zu „traditionellen“ Kreuzkupplungen, erst in den letzten Jahren zunehmend erkannt und genutzt wurde. Mittlerweile konnte auch in Totalsynthesen über den Schlüsselschritt einer direkten Arylierung, wie von *Gilvocarcin M*, *Korupensamin A*, *Benanomycin B* und *Fronodosin B*, erfolgreich berichtet werden.¹³⁴ So präsentierte *Trauner* kürzlich eine palladiumkatalysierte Synthese von racemischem *Rhazinilam* (**64**), einem hochaktiven Tubulin-Inhibitor. Mittels direkter Arylierung des iodierten Startmaterials **29b** gelang es, ein neungliedriges Ringsystem **63** in beachtlicher isolierter Ausbeute von 47% darzustellen, welches abschließend zu *rac-Rhazinilam* **64** weiter umgesetzt wurde (Schema 1.37).¹³⁵



Schema 1.37: Direkte Arylierung als Schlüsselschritt in der Synthese von *rac-Rhazinilam* (**64**) nach *Trauner*.¹³⁵

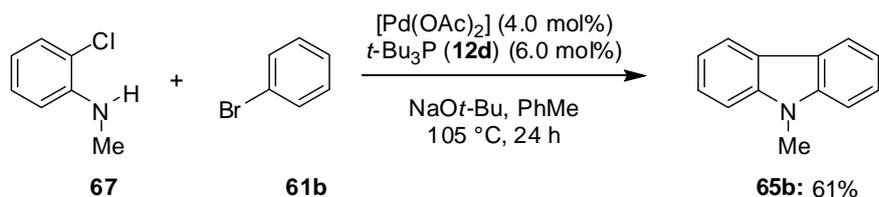
Carbazol-Derivate **65** stehen aufgrund ihrer biologischen Aktivität im Interesse aktueller Forschungsunternehmungen.¹³⁶ Die Gruppe von *Fagnou* wählte zur Synthese des zytotoxischen Alkaloids *Mukonin* (**65a**) einen Zugang über eine dreistufige Reaktionssequenz.¹³³ Das gewünschte Produkt konnte nach palladiumkatalysierter intramolekularer direkter Arylierung in einer Gesamtausbeute von 75% erhalten werden, jedoch musste für die Buchwald–Hartwig-Aminierung mit 2-Chloranilin (**4a**) zuerst ein kostenintensives Triflat **30a**⁵² synthetisiert werden (Schema 1.38).



Schema 1.38: Synthese von Carbazol *Mukonin* (**65a**) nach *Fagnou*.¹³³

Von modernen Reaktionen werden neben kostengünstigen Startmaterialien und einer hohen Chemo-, Regio- und Stereoselektivität, ebenso Anforderungen an eine effiziente und ökologische Durchführbarkeit gestellt. Katalytische Verfahren können hierzu einen wesentlichen Beitrag leisten, insbesondere wenn sie im Rahmen von Dominoreaktionen Anwendung finden. Unter Dominoreaktionen werden Prozesse verstanden, in denen unter identischen Bedingungen von zwei oder mehr nacheinander ablaufenden Transformationen, in denen unter Bindungsknüpfung oder Fragmentierung die jeweils nachfolgende Reaktion an den im vorhergehenden Schritt gebildeten Funktionalitäten erfolgt.^{137,138}

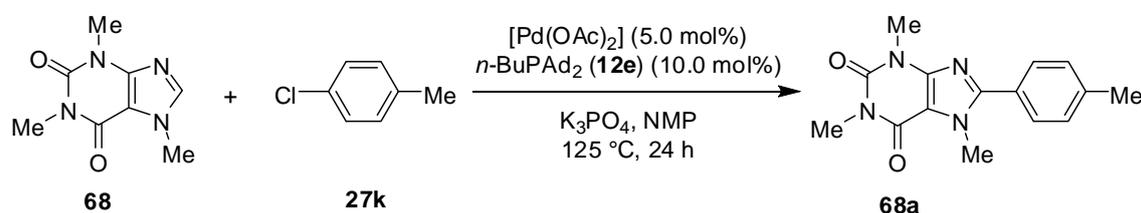
2002 berichtete die Gruppe von *Bedford* über einen Dominoprozess zur Darstellung von *N*-substituierten Carbazolen **65**, der auf einer übergangsmetallkatalysierten Buchwald–Hartwig-Aminierungsreaktion eines Bromarens **61b** und einer cyclisierenden direkten Arylierung mit einem Chloranilin **67** beruht (Schema 1.39).¹³⁹ Die resultierenden Carbazole **65** konnten in moderaten Ausbeuten isoliert werden, obgleich der Zugang zu funktionalisierten Verbindungen durch die verwendete nucleophile Base NaOt-Bu erheblich beschränkt war. Ebenso konnten unter Einsatz preiswerter Chlorarene **27** bzw. primärer Aniline bisher keine *N*-H-freien Carbazole **65** synthetisiert werden.



Schema 1.39: Synthese von *N*-substituierten Carbazolen **65** via Dominoreaktion nach *Bedford*.¹³⁹

1.3.3 Direkte Arylierung von Heterocyclen

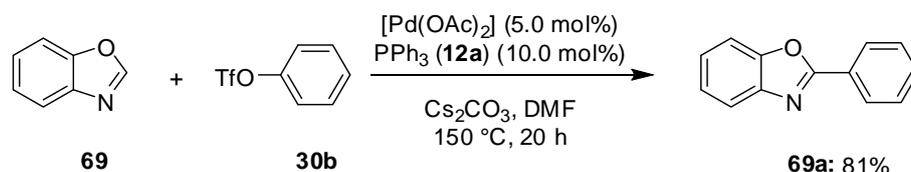
Die modulare Synthese und Funktionalisierung heterocyclischer Verbindungen sind von großer Relevanz für die medizinische Chemie sowie in den Materialwissenschaften.¹⁴⁰ Eine moderne Variante, welche diese Anforderungen adressiert, stellt die palladiumkatalysierte direkte C–H-Bindungsaktivierung heterocyclischer Verbindungen dar.¹¹⁷ Seit der ersten intermolekularen direkten Arylierung eines Imidazols im Jahr 1984, wurden zahlreiche heterocyclische Verbindungen im Sinne einer direkten C–H-Bindungsaktivierung funktionalisiert, um zusätzliche synthetische Anstrengungen zur Darstellung halogener oder metallierter Ausgangsmaterialien zu vermeiden.^{117,141} Pionierarbeiten von *Ohta*¹⁴² stimulierten etliche Forschungsgruppen zur Untersuchung elektronenreicher,¹¹⁶ als auch elektronenarmer¹⁴³ Heterocyclen in direkten Arylierungsreaktionen. *Daugulis*¹⁴⁴ zeigte eine direkte Arylierung verschiedener Heterocyclen mit Iodarenen **28** auf, die ausschließlich durch Kupfer(I)-iodid katalysiert wurde.¹⁴⁵ Dem vorteilhaften Einsatz eines preiswerten Kupfersalzes stand jedoch die Verwendung der stark nucleophilen Base LiOt-Bu gegenüber. Die meisten Strategien zur palladium-¹¹⁷ oder rhodiumkatalysierten¹⁴⁶ direkten Funktionalisierung heterocyclischer Verbindungen zielen auf die Verwendung von (Pseudo)Halogenarenen ab, wobei über den generellen Einsatz preiswerter Chlorarene **27** bislang wenig berichtet wurde. 2007 präsentierte *Daugulis* eine Methode zur direkten C–H-Bindungsaktivierung mit funktionalisierten Chlorarenen **27**.¹⁴⁷ Dazu setzte er das von *Beller*⁶² entwickelte Phosphan *n*-BuPAd₂ (**12e**) in Kombination mit [Pd(OAc)₂] als Katalysator ein. Dieses System erlaubte mit der milden anorganischen Base Kaliumphosphat die Anwesenheit sensitiver funktioneller Gruppen und konnte erfolgreich auf die direkte Arylierung verschiedener elektronenreicher Heteroaromaten, wie Koffein¹⁴⁸ (**68**), angewendet werden (Schema 1.40).



Schema 1.40: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Koffein (**68**) mit Chlorarenen **27k** nach *Daugulis*.¹⁴⁷

Neben den gängigen Halogenarenen können ebenso Pseudohalogenarene in palladiumkatalysierten direkten Arylierungsreaktionen von heteroaromatischen Verbindungen eingesetzt werden. Beispielsweise war die Gruppe von *Doucet* in der Lage, Aryltriflate **30** mit elektronenreichen Heterocyclen umzusetzen.¹⁴⁹ Als optimale Bedingungen beschrieben sie ein katalytisches System bestehend aus [Pd(OAc)₂] und Triphenylphosphan (**12a**) in

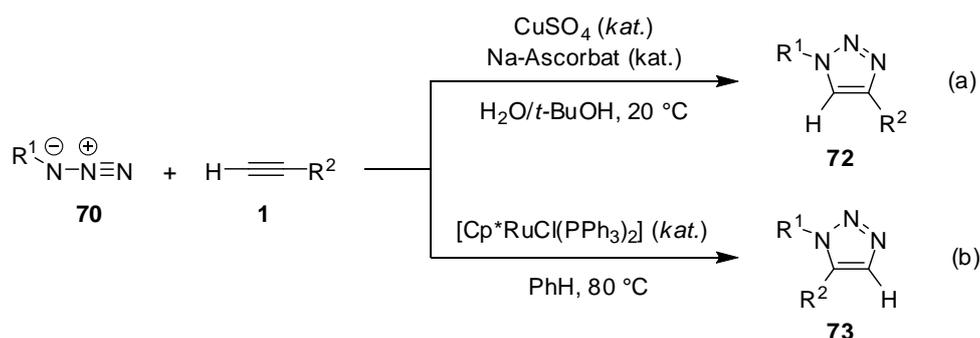
Kombination mit den milden Basen Kaliumacetat oder Cäsiumcarbonat bei erhöhter Temperatur (Schema 1.41).



Schema 1.41: Direkte Arylierung von Benzoxazol **69** mit Aryltriflat **30b** nach *Doucet*.¹⁴⁹

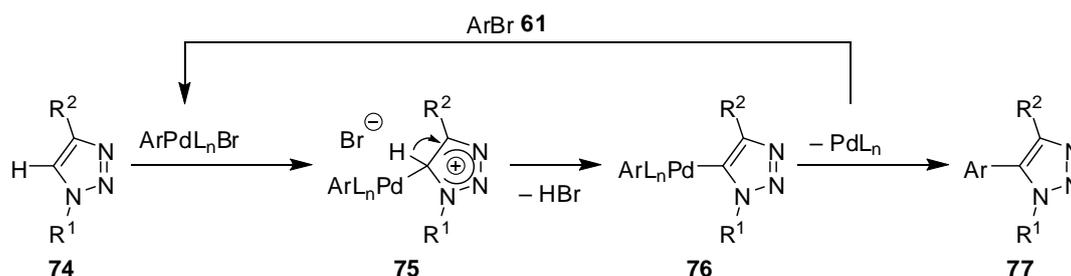
Die Autoren hoben hervor, dass nur elektronenreiche Triflate **30** die Arylierungsprodukte in mässigen bis guten Ausbeuten ergaben. Hingegen wurden mit funktionalisierten, elektronisch-aktivierten Substraten überwiegend nur die jeweiligen Phenole, durch Hydrolyse, erhalten. Erhebliche Mengen an Homokupplungsprodukten der jeweiligen Elektrophile verminderten zudem die Effizienz dieser Methodik. Die preiswerteren, stabileren Aryltosylate **32**⁵² konnten jedoch bisher nicht erfolgreich in palladiumkatalysierten direkten Arylierungsreaktionen umgesetzt werden.

1,2,3-Triazole stellen wichtige Substrukturen in vielen Substanzen mit vielversprechendem biologischem Potential, wie beispielsweise anti-allergischer, anti-bakterieller und anti-HIV Aktivität, dar.¹⁵⁰ Daher wurden bereits zahlreiche Synthesestrategien entwickelt, unter denen *Huisgens* 1,3-dipolare [3+2]-Cycloaddition von Aziden **70** und Alkinen **1** zu den bedeutendsten zählt.¹⁵¹ Nachdem diese pericyclische Reaktion meist bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden muss und zudem Regioisomergemische, bei der Umsetzung unsymmetrisch substituierter Alkine erhalten werden, zielten moderne katalytische Weiterentwicklungen auf eine Vermeidung jener Nachteile ab. Mit dem Einsatz preiswerter Kupfer(I)-Katalysatoren konnten *Meldal* und *Sharpless* selektiv 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole **72** in exzellenten Umsätzen durch eine „Click-Reaktion“ mit Aziden **70** und terminalen Alkinen **71** darstellen (Schema 1.42, (a)).^{152,153,154} Zudem wurde in Kooperation mit *Jia*¹⁵⁵ eine komplementäre, ruthenium(II)-katalysierte Methodik zum Aufbau 1,5-disubstituierter 1,2,3-Triazole **73** entwickelt (Schema 1.42, (b)).¹⁵⁶



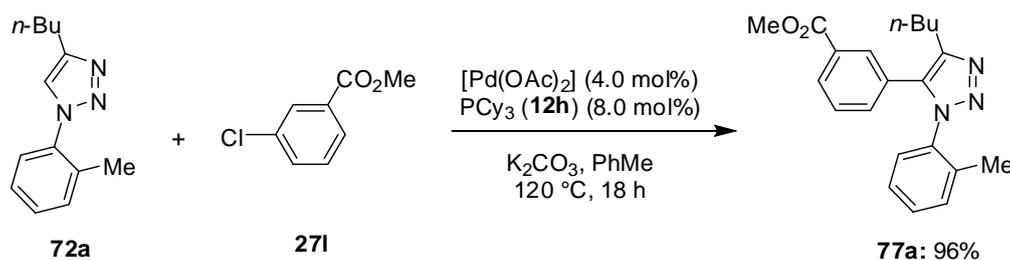
Schema 1.42: Komplementäre kupfer-(a) und rutheniumkatalysierte (b) Triazolsynthesen.

Während die Methode durch ihre generelle Anwendbarkeit auf terminale Alkine **71** synthetisch wertvoll ist, werden bei Umsetzungen unsymmetrisch-substituierter interner Alkine **1** jedoch in der Regel schwer trennbare Regioisomergemische erhalten.¹⁵⁷ Ein Zugang zu vollständig substituierten 1,2,3-Triazolen ist über konventionelle Kreuzkupplungsreaktionen möglich, für die jedoch vorab synthetisierte 5-Halo-1,2,3-triazole oder sehr reaktive metallierte Triazole benötigt werden.¹⁴¹ Eine aussichtsreiche Alternative hierzu bietet die direkte Arylierung, die von *Gevorgyan* und Mitarbeitern an 1,2,3-Triazolen mit Bromarenen **61** unter palladiumkatalysierten Jeffrey-Bedingungen vorgestellt wurden.¹⁵⁸ Experimentelle Studien und Berechnungen legen einen elektrophilen aromatischen substitutionsartigen Mechanismus nahe, in dem die Arylpalladiumverbindung zuerst von dem elektronenreichen Triazol **74** angegriffen wird (Schema 1.43). Die nachfolgende Eliminierung von HBr aus dem kationischen Intermediat **75** resultiert in der Organopalladiumspezies **76**, deren abschließende reduktive Eliminierung das arylierte Produkt **77** freisetzt und den eigentlichen Katalysator-Komplex regeneriert.



Schema 1.43: Postulierter Mechanismus für die direkte Arylierung von 1,2,3-Triazolen **74** nach *Gevorgyan*.¹⁵⁸

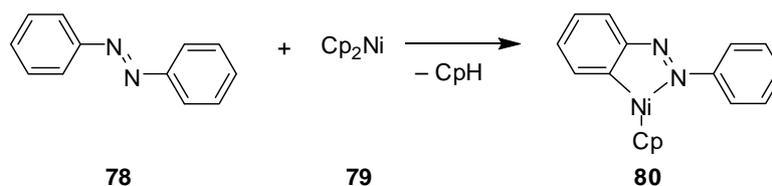
Ackermann und Mitarbeiter hingegen beschrieben die Verwendung von preiswerten Chlorarenen **27** in einer palladiumkatalysierten C–H-Bindungs-funktionalisierung von divers substituierten 1,2,3-Triazolen.^{159,160} Die generelle Anwendbarkeit konnte durch die Kompatibilität sensitiver funktioneller Gruppen, wie einem Ester-Derivat **271**, und sterisch anspruchsvoller Substrate erfolgreich demonstriert werden, wobei die vollständig substituierten Triazole **77** in guten bis sehr guten isolierten Ausbeuten erhalten wurden (Schema 1.44).



Schema 1.44: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von 1,2,3-Triazol **72a** mit Chloraren **271** nach *Ackermann*.¹⁵⁹

1.3.4 Dirigierende Gruppen in der direkten Arylierung nicht-aktivierter Arene

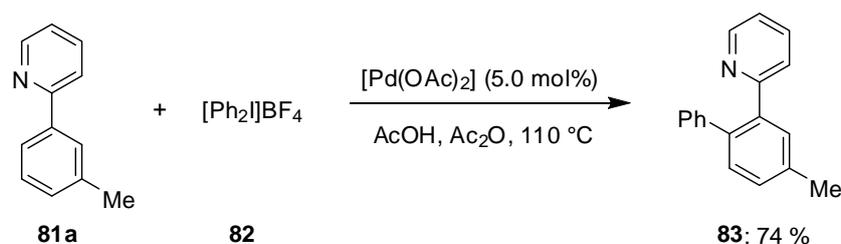
Das Konzept der regioselektiven C–H-Bindungsaktivierung unter Verwendung dirigierender Gruppen geht auf *Kleimann* und *Dubeck* zurück, die Azobenzol (**78**) mit einer stöchiometrischen Menge Cp_2Ni (**79**) umsetzten (Schema 1.45).¹⁶¹ Die koordinierende Lewis-basische Azo-Gruppe lenkte die C–H-Bindungsinsertion des Übergangsmetalls zu dem resultierenden Metallacyclus **80**.



Schema 1.45: Regioselektive C–H-Bindungsaktivierung mittels dirigierender Gruppe.¹⁶¹

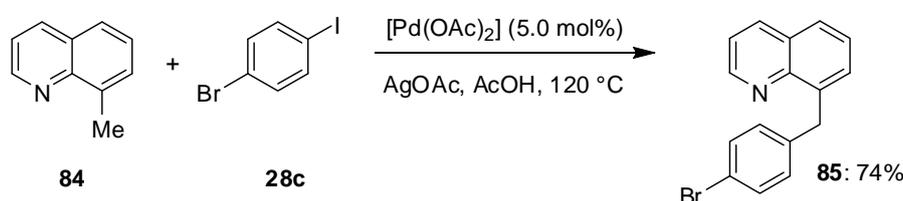
In analoger Weise kann die Regiokontrolle in katalytischen C–H-Bindungsaktivierungen gesteuert werden: Durch die Ausbildung eines Metallacyclus wird die *ortho*-ständige C–H-Bindung aktiviert und selektiv nachfolgend funktionalisiert. Die Anwesenheit freier Elektronenpaare in der dirigierenden Gruppe ist hierbei essentiell, um eine erfolgreiche Cyclometallierung, durch Präkoordination an dem Übergangsmetall, zu ermöglichen. Bei unsymmetrisch substituierten Pronucleophilen kann die Arylierung unter sterischer Kontrolle an der weniger gehinderten C–H-Bindung selektiv verlaufen.¹⁶²

1993 berichteten *Murai*, *Kakiuchi* und *Chatani* über eine eindrucksvolle Anwendung dieses Konzepts, in der verschiedene (hetero)aromatische Ketone rutheniumkatalysiert mit Olefinen umgesetzt wurden.¹⁶³ Unter Verwendung von Palladium- und Rhodiumkatalysatoren konnten etliche Pronucleophile mit sauerstoff- oder stickstoffhaltigen dirigierenden Gruppen erfolgreich mit Halogenarenen umgesetzt werden.^{115,162,164} *Sanford* und Mitarbeiter berichteten über direkte Arylierungen an Substraten, die über ein Stickstoffatom an das Metall koordinieren. *N*-heterocyclisch- und amidsubstituierte Aromaten können hierbei mit hypervalenten Iodverbindungen **82** aryliert und die erzielten Regioselektivitäten über den Substitutionsgrad gesteuert werden (Schema 1.46).¹⁶⁵ Die Verwendung hypervalenter Iodverbindungen **82** war essentiell, da diese gleichzeitig als Oxidationsmittel in einem postulierten Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus fungieren.



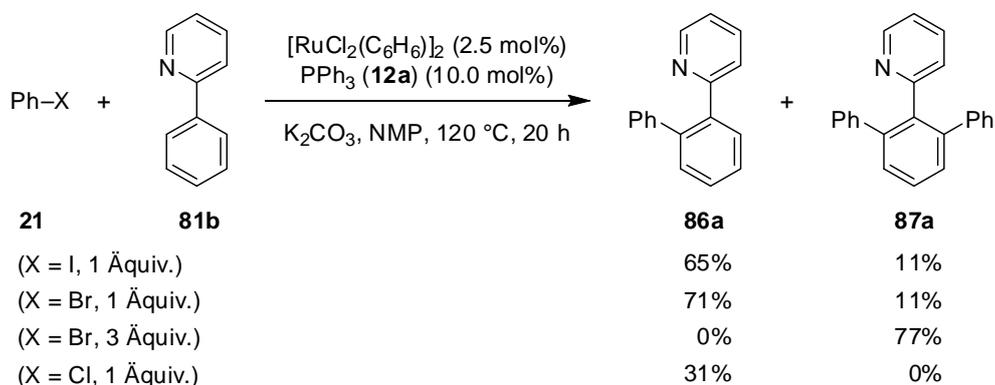
Schema 1.46: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Pyridin **81a** mit der hypervalenten Iodverbindung **82** nach *Sanford*.¹⁶⁵

Daugulis präsentierte eine ligandfreie palladiumkatalysierte Arylierung von sp^2 - und sp^3 -C–H-Bindungen in Pyridinen, Chinolinen und Pyrazolen mit Iodarenen **28** (Schema 1.47).¹⁶⁶ Allerdings war die Zugabe stöchiometrischer Mengen Silberacetat nötig, um das entstandene Iodid abzufangen und die katalytisch aktive Palladiumspezies zu regenerieren.¹³³



Schema 1.47: Palladiumkatalysierte direkte C(sp^3)–H-Bindungsfunktionalisierung nach *Daugulis*.¹⁶⁶

Neben den bedeutenden rhodium-^{164b} und palladiumkatalysierten C–H-Bindungstransformationen erwiesen sich die wesentlich preiswerteren Rutheniumkatalysatoren als potent in direkten Arylierungen mit Halogenarenen. Die Gruppe von *Oi* konnte 2-Phenylpyridin (**81b**) mit funktionalisierten Brom- und Iodarenen in Anwesenheit katalytischer Mengen des dimeren $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ -Komplexes und PPh_3 (**12a**) als stabilisierendem Liganden umsetzen (Schema 1.48).¹⁶⁷

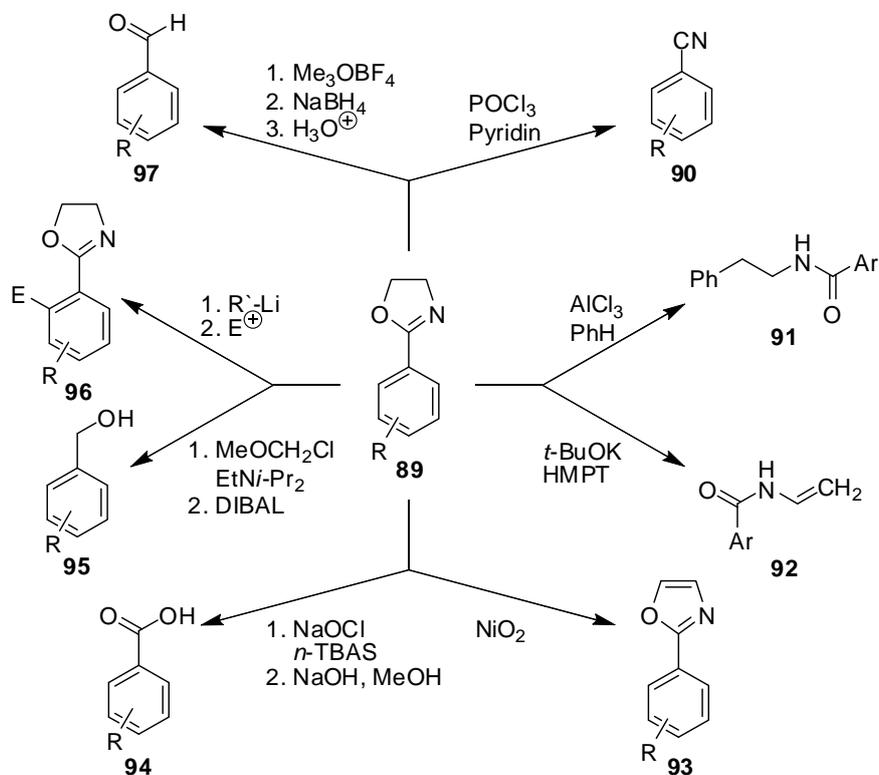


Schema 1.48: Rutheniumkatalysierte Arylierung von 2-Phenylpyridin (**81b**) mit Halogenbenzolen **21** nach *Oi*.¹⁶⁷

Die besten Umsätze wurden mit Kaliumcarbonat als Base und dem polar-aprotischen Lösungsmittel NMP erreicht. Während mit äquimolaren Mengen Brombenzol (**61b**)

überwiegend das Monoarylierungsprodukt **86a** erhalten wurden, konnte mit einem Überschuss an Elektrophil das diarylierte Produkt **87a** selektiv dargestellt werden. Bei Verwendung des weniger reaktiven Chlorbenzols (**27m**) konnten nur 31% des monoarylierten Produkts **86a** erhalten werden. Weiterhin konnten *Oi* und Mitarbeiter den vorgestellten Katalysator erfolgreich bei *ortho*-Arylierungen und *ortho*-Alkenylierungen aromatischer, acyclischer Imine **88** einsetzen, wobei unsubstituierte Pronucleophile ein Gemisch aus mono- und difunktionalisierten Produkten ergaben.¹⁶⁷

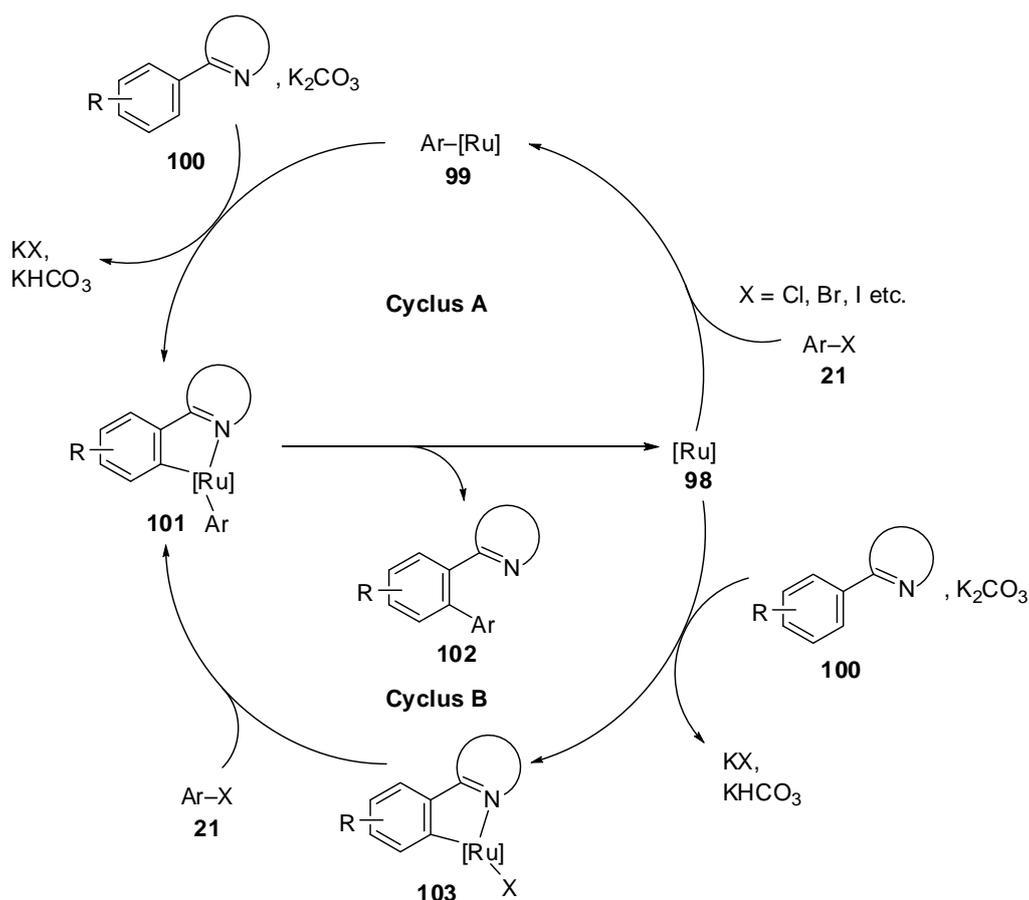
Dirigierende Gruppen, welche nur vorübergehend installiert sind bzw. einfach in andere wichtige Funktionalitäten transformiert werden können, sind für die Synthesechemie besonders wertvoll. Neben Iminen **88** trifft dies auch auf die Oxazoline **89** zu, die zu verschiedenen wertvollen Funktionalitäten derivatisiert werden können (Schema 1.49).¹⁶⁸



Schema 1.49: Ausgewählte Beispiele zur Derivatisierung von Oxazolinen **89**.¹⁶⁸

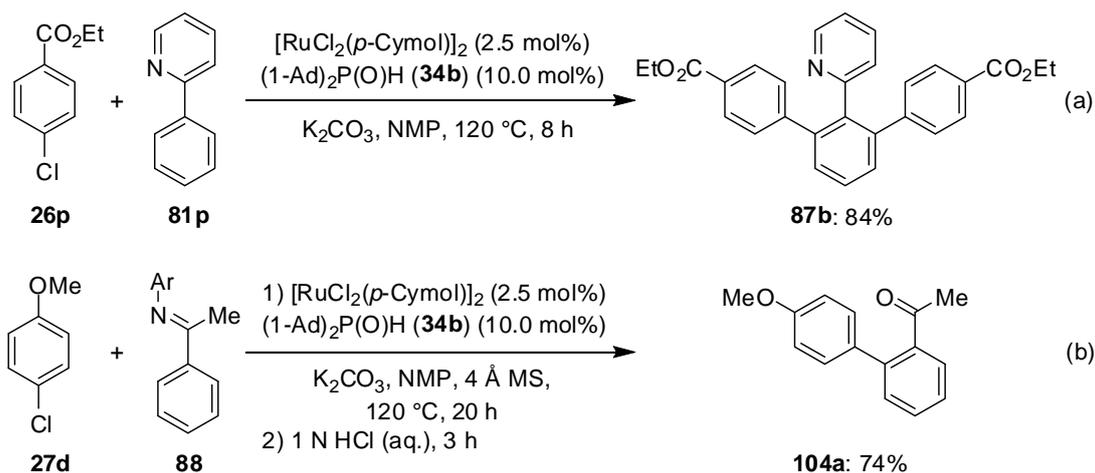
Seit den Arbeiten von *Murai*¹⁶⁹ sind Oxazoline **89** als leistungsfähige dirigierende Gruppen etabliert und wurden von *Oi* und Mitarbeitern ebenso effizient in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungsreaktionen mit Bromarenen¹⁷⁰ und -heteroarenen¹⁷¹ eingesetzt.

Schema 1.50 illustriert zwei mögliche Mechanismen (Cyclen A und B), welche für die rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Aromaten mit stickstoffhaltigen dirigierenden Gruppen vorgeschlagen wurden. Im Katalysezyklus A wird erst durch eine oxidative Addition des Halogenarens **21** an den Rutheniumkomplex **98** das Arylrutheniumintermediat **99** gebildet, welches dann, gelenkt durch die dirigierende Gruppe, über *ortho*-Ruthenierung des Pronucleophils **100** den entsprechenden Ruthenacyclus **101** bildet. Abschließend wird durch reduktive Eliminierung das Produkt **102** erzeugt und der katalytisch aktive Rutheniumkomplex **98** regeneriert. Im Katalysezyklus B wird zuerst der Ruthenacyclus **103** gebildet, an den danach das Halogenaren **21** oxidativ addiert, wodurch das Intermediat **101** entsteht, welches analog zu Cyclen A durch reduktive Eliminierung in das Produkt **102** und den Komplex **98** übergeht.



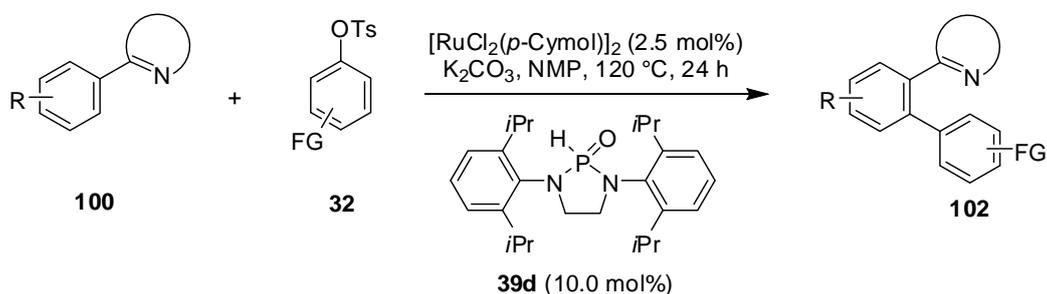
Schema 1.50: Mögliche Reaktionsmechanismen der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung.¹⁷⁰

Obwohl beide Reaktionswege für plausibel erachtet werden, favorisieren *Oi* und Mitarbeiter in neueren Arbeiten den Katalysezyklus B,¹⁷¹ wobei eine mögliche Beteiligung von radikalischen Zwischenstufen nicht ausgeschlossen werden konnte. Diese Arylierungsmethodik war jedoch auf die Verwendung von Bromiden oder Iodiden als Elektrophile beschränkt, bis *Ackermann* 2005 über eine generell anwendbare rutheniumkatalysierte direkte C–H-Bindungsaktivierung mit elektronenreichen und -armen Chlorarenen **27** berichtete.¹⁷² Mit $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ als Rutheniumvorläufer und dem einfach zugänglichen, luftstabilen Bis-(1-adamantyl)phosphanoxid (**34b**)¹⁷³ als stabilisierenden Ligand konnte 2-Phenylpyridin (**81b**) bereits nach wenigen Stunden mit Chlorarenen **27** doppelt aryliert werden. Hierbei wurden funktionelle Gruppen wie enolisierbare Ketone und Ester toleriert (Schema 1.51, (a)). Der Einsatz von Iminen **88** als dirigierenden Gruppen hingegen ergab, nach abschließender saurer Hydrolyse, selektiv die monofunktionalisierten Acetophenonderivate **104** (Schema 1.51, (b)).



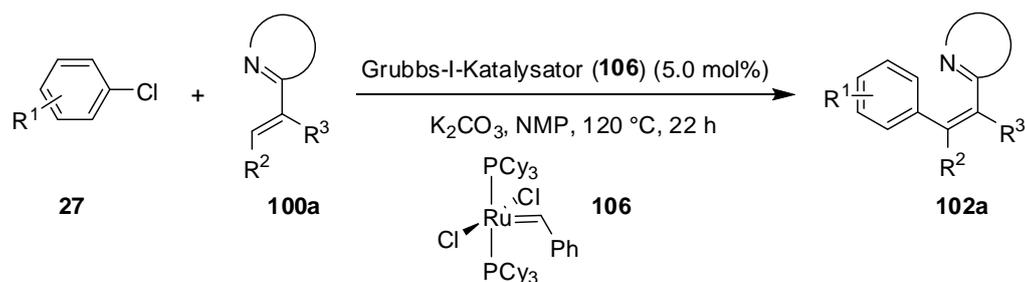
Schema 1.51: Rutheniumkatalysierte selektive direkte Arylierung mit Chlorarenen **27** nach *Ackermann* (Ar = 4 MeOC₆H₄).¹⁷²

Allerdings war es mit Chlorarenen **27** nicht möglich, Phenylpyridine **81** oder -pyrazole **105** selektiv einfach zu arylieren. Unserer Gruppe gelang es jedoch mit dem HASPO-Präliganden **39d** und dem erstmaligen Einsatz von Aryltosylaten **32** als Elektrophile in direkten C–H-Bindungsfunktionalisierungen, selektiv die monoarylierten Produkte zu synthetisieren (Schema 1.52).^{86,174,175}



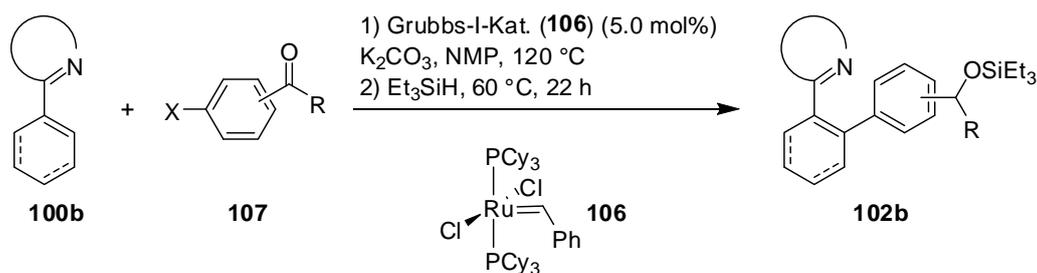
Schema 1.52: Selektive rutheniumkatalysierte Monoarylierung eines Arens **100** unter Verwendung von Aryltosylaten **32** als Elektrophile nach *Ackermann*.¹⁷⁵

Desweiteren konnten wir zeigen, dass Chlorarene **27**¹⁷⁶ in der direkten Arylierung von Alkenen umgesetzt werden können.^{174,177} Neben [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ und (1-Ad)₂P(O)H (**34b**) als *in-situ* gebildetes Katalysatorsystem, erwies sich vor allem der Ruthenium(IV)-alkyliden-Metathesekatalysator **106** als hochaktiv (Schema 1.53). Zahlreiche Alkenylpyridine und Alkenylpyrazole konnten direkt aryliert werden, wobei die gebildeten Alkene **102a** eine zu Heck- bzw. Kreuzmetatheseprodukten komplementäre Stereoselektivität aufwiesen.



Schema 1.53: Rutheniumkatalysierte direkte Alkenarylierung mit Chlorarenen **27** unter Verwendung des Grubbs-I-Carbens **106** als Katalysator nach *Ackermann*.¹⁷⁷

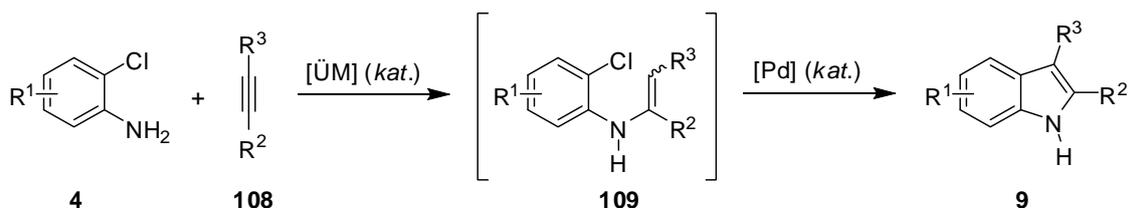
Abschließend demonstrierten *Ackermann* und Mitarbeiter das Potential rutheniumkatalysierter direkter C–H-Bindungsfunctionalisierungen in der sequentiellen Katalyse anhand einer direkten Arylierungs/Hydrosilylierungssequenz.¹⁷⁷ Hierbei wurden alkenylische und aromatische Pyridine **81**, Pyrazole **105** und Oxazoline **89** mit zahlreichen chlosubstituierten Phenonen **107** aryliert und anschließend durch Zugabe von Triethylsilan effizient silyliert (Schema 1.54).



Schema 1.54: Rutheniumkatalysierte Reaktionssequenz bestehend aus direkter Arylierung und Hydrosilylierung nach *Ackermann*.¹⁷⁷

2 Aufgabenstellung

Die effiziente Knüpfung von C–N-Bindungen durch katalytische Hydroaminierungs-methodiken ist von großem Interesse. Ein erstes Ziel dieser Arbeit war daher die Optimierung einer sequentiellen Hydroaminierungs-Heck-Reaktion zum Aufbau des wichtigen Indol-Heterocyclus **9** ausgehend von kostengünstigen 2-Chloranilinderivaten **4** (Schema 2.1).



Schema 2.1: Sequentielle Indol-Eintopfsynthese.

Daneben sollte eine übergangsmetallfreie, asymmetrische Hydroaminierungsreaktion von elektronisch nicht-aktivierten Alkenen entwickelt werden.

Gegenstand dieser Arbeit war zudem die Entwicklung effizienter Arylierungsstrategien zum Aufbau wichtiger Biaryl-Substrukturen, welche in zahlreichen Naturstoffen und funktionalen Materialien aufzufinden sind.

Eine Möglichkeit zur Darstellung dieses Strukturmotivs sind die übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen zwischen metallierten Arenen und Halogenarenen. Diaminophosphanoxid **39d** hat sich bereits als potenter Ligandvorläufer in C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen von Chlor- und Fluorarenen,^{84,92} sowie Tosylaten¹⁷⁵ als Elektrophile bewährt. Die Anwendbarkeit der ebenso luftstabilen *H*-Phosphonate **110** als Präliganden in palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Reaktionen mit unreaktiven (Pseudo)Halogenarenen sollte untersucht werden (Abbildung 2.1).¹⁷⁸

Da Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen eine hohe Kompatibilität gegenüber wichtigen funktionellen Gruppen aufweisen, sollte die Anwendungsbreite mit dem inzwischen kommerziell erhältlichen Chlorphosphan-Ligandvorläufer **42a** mit Chlor(hetero)arenen **27** als Elektrophile geprüft werden (Abbildung 2.1).

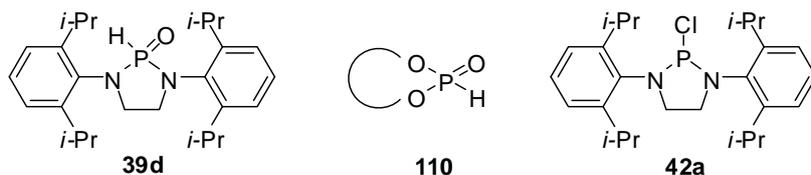
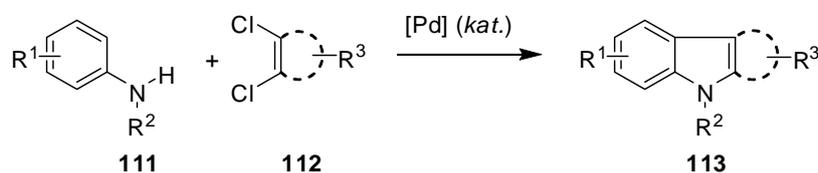


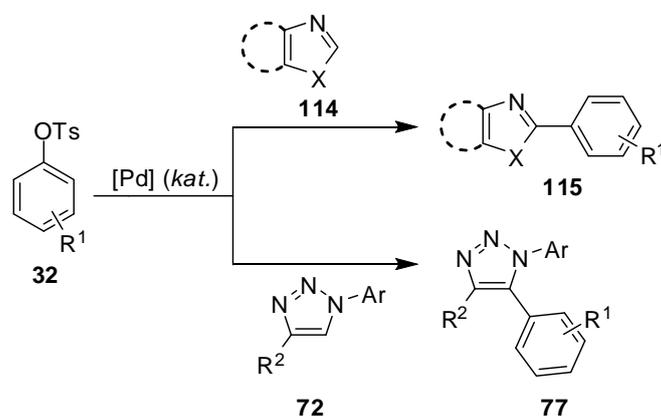
Abbildung 2.1: Diaminophosphanoxid **39d**, *H*-Phosphonate **110** und Diaminochlorphosphan **42a**.

Eine vorteilhafte Alternative zu traditionellen Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien stellen direkte Arylierungen dar. Erstmals sollte durch eine Dominoreaktion mit preisgünstigen *ortho*-Dichlor(hetero)arenen **112** eine schutzgruppenfreie Synthese biologisch aktiver *N*-Heterocyclen **113** ermöglicht werden (Schema 2.2).



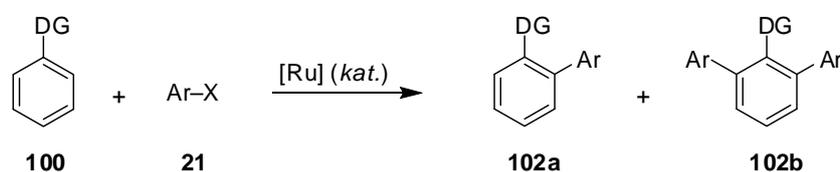
Schema 2.2: Dominoreaktion zur Synthese anellierter *N*-Heterocyclen.

Eine weitere Aufgabenstellung dieser Arbeit lag in der Entwicklung einer palladium-katalysierten direkten Arylierung diverser C–H-acider Heterocyclen unter erstmaliger Verwendung hydrolysestabiler Tosylate **32** (Schema 2.3).



Schema 2.3: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung mit Tosylaten **32**.

Im Fokus der Arbeit stand ebenfalls die Entwicklung einfacher und kostengünstiger Katalysatorsysteme für rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen mit verschiedenen dirigierenden Gruppen **100** und (Pseudo)halogen(hetero)arenen **21** (Schema 2.4).



Schema 2.4: Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Eintopf-Synthese von 2-Aryl/Alkenyl-Indolen

3.1.1 Einführung

Indolderivate stellen eine der am weitesten verbreiteten Heterocyclenklassen sowohl in natürlich vorkommenden, als auch in synthetischen biologisch aktiven Stoffen dar.¹⁷⁹ Als populäre Vertreter seien hier die essentielle Aminosäure L-Tryptophan (**108**), der Neurotransmitter Serotonin (**109**), das Alkaloid Strychnin (**110**) sowie das Antidepressivum Vilazodon[®] (**111**) aufgeführt (Abbildung 3.1). Die zentrale Bedeutung des Indolgerüsts führt noch immer zur Entwicklung moderner Methoden zum gezielten Aufbau dieser Substanzklasse, samt anschließenden Funktionalisierungsreaktionen.¹⁸⁰ Auch in unserem Arbeitskreis wurde von katalytischen Verfahren zur effizienten Indolsynthese berichtet.^{13,14,181} Im Folgenden wird eine sequentielle Eintopf-Methodik vorgestellt, die einen regioselektiven Zugang zu *N*-ungeschützten 2-Aryl/Alkenyl-substituierten Indolen ermöglicht. Der Fokus lag hierbei auf der Verwendung von 2-Chloranilinderivaten **4**, da diese erheblich preiswertere Startmaterialien darstellen (2-Chloranilin (**4a**): 6 €/mol),¹⁰ als die korrespondierenden *ortho*-Bromverbindungen (2-Bromanilin (**112a**): 157 €/mol)¹⁰ oder die für Larock's Indolsynthese¹⁸² häufig benötigten *ortho*-Iodaniline (2-Iodanilin (**113a**): 662 €/mol).¹⁰

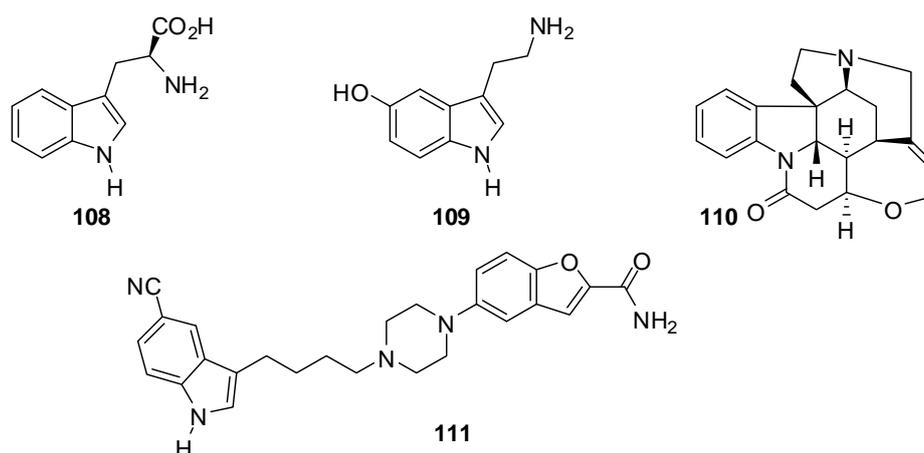
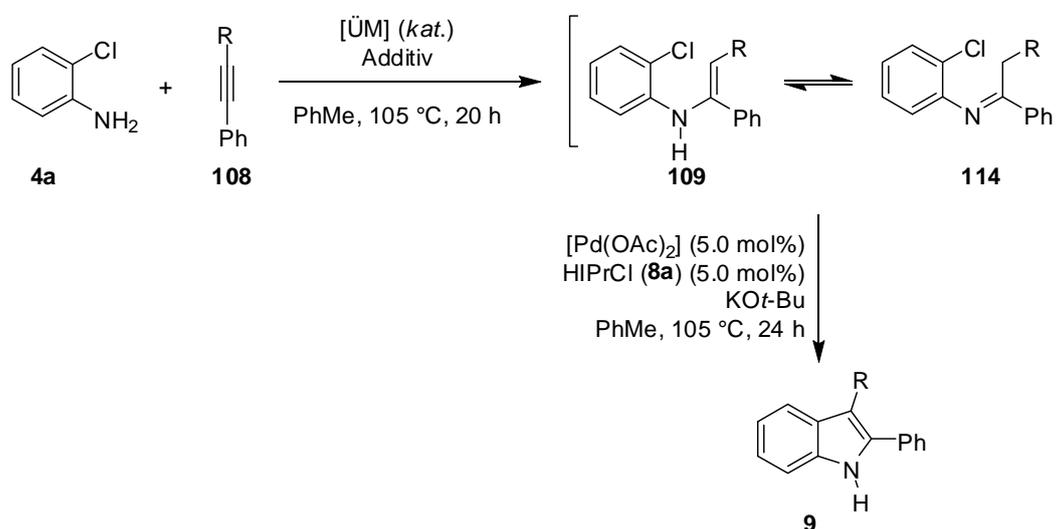


Abbildung 3.1: Indolderivate L-Tryptophan (**108**), Serotonin (**109**), Strychnin (**110**) und Vilazodon[®] (**111**).

3.1.2 Reaktionsoptimierung

Die Optimierung der angestrebten Indolsynthese wurde anhand einer Testreaktion mit *ortho*-Chloranilin (**4a**) und Tolan (**1a**) in Toluol als Lösungsmittel bei 105 °C durchgeführt (Tabelle 3.1). Da der erste Schritt eine metallkatalysierte Hydroaminierungsreaktion beinhaltet, waren zunächst Versuche zur Bestimmung eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators nötig. Zunächst erfolgt hierbei eine Hydroaminierung zum Enamin **109**, dem formalen Markownikow-Additionsprodukt, welches im tautomeren Gleichgewicht mit Imin **114** steht. Nachfolgend wurde mit dem NHC-Vorläufer **8a**¹⁸³ eine Aza-Heck-Reaktion bei 105 °C durchgeführt.

Tabelle 3.1: Optimierung der Eintopf-Indolsynthese.^[a]



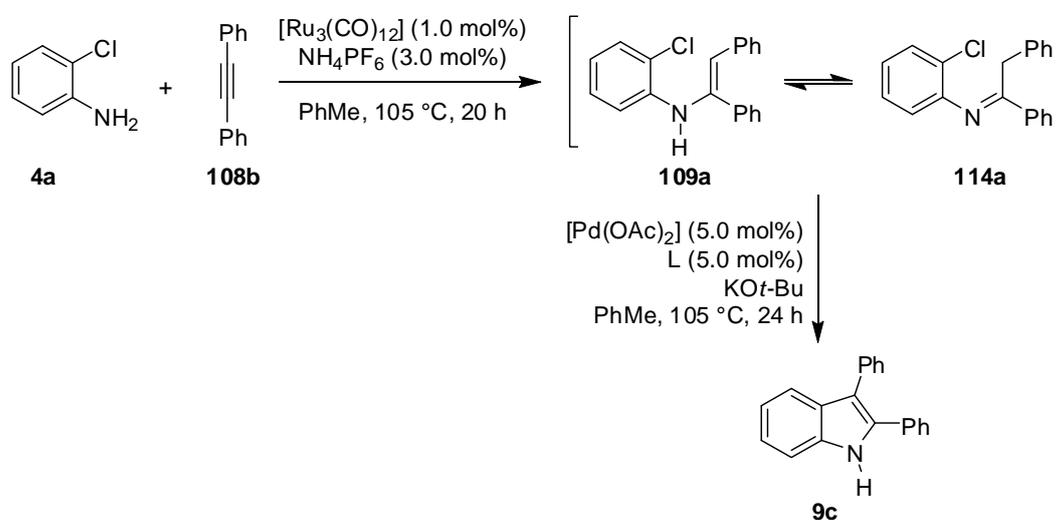
Eintrag	[ÜM]	[mol%]	R		Isolierte Ausbeute
1	[FeCl ₃ (H ₂ O) ₆]	5.0	H	108a	---
2	[FeCl ₃ (H ₂ O) ₆]	5.0	Ph	108b	---
3	[PtCl ₂]	3.0	H	108a	---
4	[PtCl ₂]	3.0	Ph	108b	24%
5	[Ru ₃ (CO) ₁₂] NH ₄ PF ₆	1.0 3.0	H	108a	60%
6	[Ru ₃ (CO) ₁₂] NH ₄ PF ₆	1.0 3.0	Ph	108b	89%

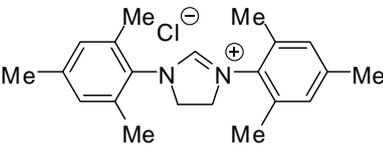
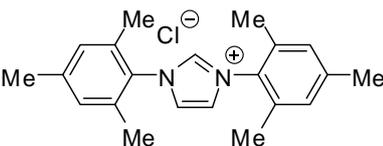
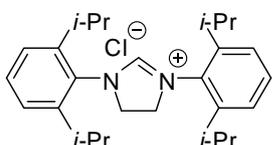
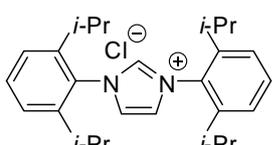
[a] Reaktionsbedingungen: **4a** (1.0 mmol), **108** (1.5 mmol), [ÜM] (*kat.*), PhMe, 105 °C, 20 h; [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), HIPrCl (**8a**) (5.0 mol%), KO*t*-Bu (2.0 mmol), PhMe, 105 °C, 24 h.

Bei Verwendung von [FeCl₃(H₂O)₆] als potentiellm Katalysator¹⁸⁴ für die angestrebte Hydroaminierungsreaktion konnte weder für das terminale Alkin **108a**, noch für das interne Alkin **108b** ein Umsatz zu **9b** bzw. **9c** festgestellt werden (Einträge 1 und 2). Platinchlorid¹⁸⁵ ermöglichte zwar eine Umsetzung sowohl von Phenylacetylen (**108a**) als auch Tolan (**108b**),

jedoch waren die Nebenreaktionen bei Verwendung des terminalen Alkins **108a** zu stark ausgeprägt, um den geringen Umsatz zu Indol **9b** eindeutig zu bestimmen (Eintrag 3). 2,3-Diphenylindol (**9c**) konnte unter Platinkatalyse in mäßiger Ausbeute von 24% isoliert werden (Eintrag 4). Die Verwendung von katalytischen Mengen $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ zur Hydroaminierung von Anilinen mit terminalen Alkinen ist beschrieben.¹⁸⁶ *Wakatsuki* und Mitarbeiter erkannten dabei den entscheidenden Reaktivitätsgewinn durch Verwendung katalytischer Mengen acider Ammoniumsalze mit schwach koordinierenden Gegenanionen.²³ Als bestes Ammoniumsalz wurde NH_4PF_6 identifiziert, welches vermutlich den $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ -Cluster wirksam aufzubrechen vermag. Bis *dato* wurde für dieses katalytische System weder die Anwendung auf interne Alkine, noch für einen sequentiellen Prozess beschrieben. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass ein derartiger Katalysator die gewünschte Hydroaminierung mit nachfolgender Heck-Cyclisierung in 60% bzw. 89% Ausbeute die gewünschten Indolderivate ergab (Einträge 5 und 6). In beiden Fällen konnten demnach erfolgreich ein terminales als auch ein internes Alkin umgesetzt werden. Zuletzt wurde der Einfluß einiger stabilisierender Liganden für den palladiumkatalysierten Aza-Heck-Cyclisierungsschritt betrachtet (Tabelle 3.2). Triphenylphosphan (**12a**) lieferte das Produkt **9c** in einer geringen Ausbeute von 24% (Eintrag 1). Die Verwendung des elektronenreichen Tricyclohexylphosphans (**12h**) und eines als $[\text{HBF}_4]$ -Addukt maskierten Phosphans **12d** ergab 2,3-Diphenylindol (**9c**) in 44% bzw. 32% isolierten Ausbeuten (Einträge 2 und 3). Unter den eingesetzten NHC-Vorläufern **8** wurde das sterisch anspruchsvolle Imidazoliumsalz **8a** als potentester Präligand gefunden, welches das gewünschte Indol **9c** in guter Ausbeute von 89% ergab (Eintrag 7).

Tabelle 3.2: Optimierungsstudie zur palladiumkatalysierten Aza-Heck-Reaktion.^[a]



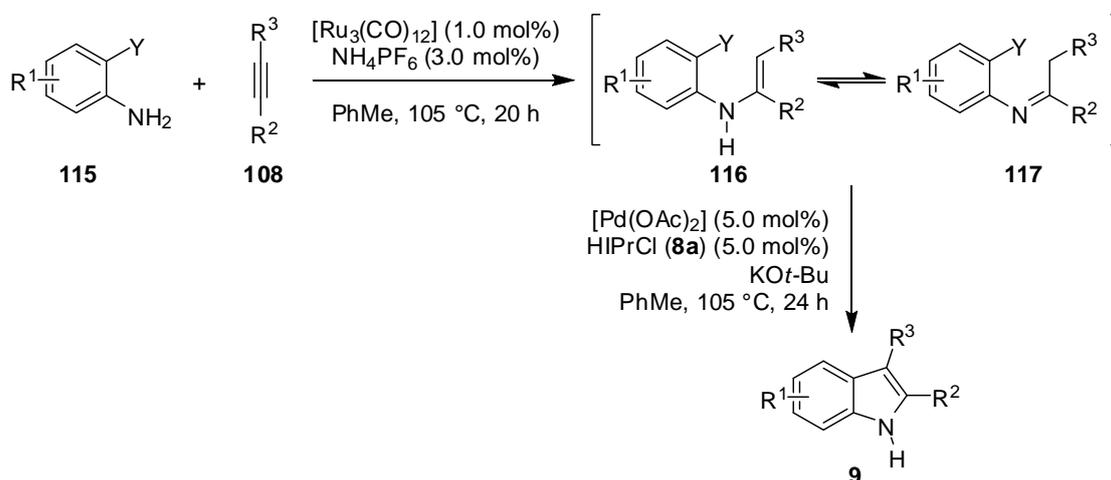
Eintrag	L		Isolierte Ausbeute
1	PPh ₃	12a	24%
2	PCy ₃	12h	44%
3	[Pt-Bu ₃ •HBF ₄]	12d	32%
4		8c	15%
5		8b	19%
6		8d	31%
7		8a	89%

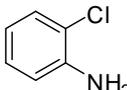
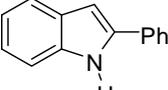
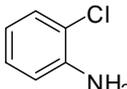
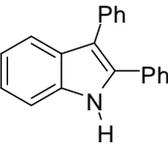
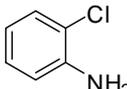
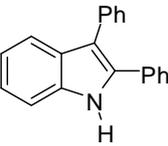
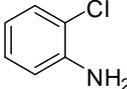
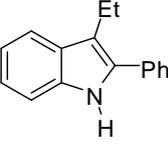
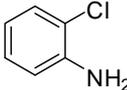
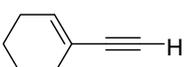
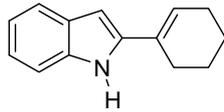
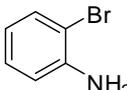
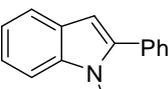
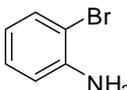
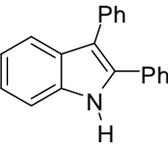
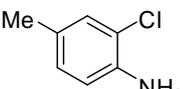
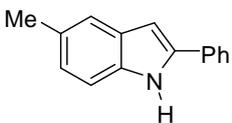
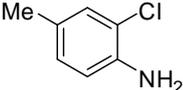
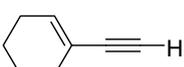
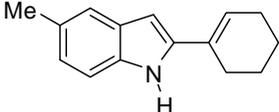
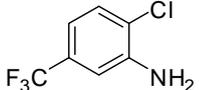
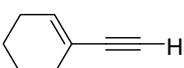
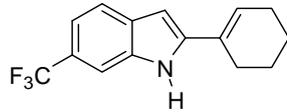
[a] Reaktionsbedingungen: **4a** (1.0 mmol), **108b** (1.5 mmol), [Ru₃(CO)₁₂] (1.0 mol%), [NH₄PF₆] (3.0 mol%), PhMe, 105 °C, 20 h. [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), Ligand (5.0 mol%), KO^t-Bu (2.0 mmol), PhMe, 105 °C, 24 h.

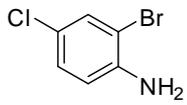
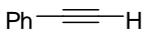
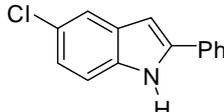
3.1.3 Anwendungsbreite der sequentiellen Eintopf-Indolsynthese

Anhand der optimierten Reaktionsparameter wurde nun die Anwendungsbreite des Syntheseprotokolls mit diversen *ortho*-Halogenanilinen und substituierten Alkinen untersucht (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Darstellung von 2-Aryl/Alkenylindolen über rutheniumkatalysierte Hydroaminierungs-, palladiumkatalysierte Heck-Reaktion-Sequenz.^[a]



Eintrag	115	108	Methode	Produkt	Isolierte Ausbeute
1		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	A		< 5% ^[b]
2	4a	108a	B	9b	60%
3		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	A		< 5% ^[b]
4		108b	B		89%
5	4a	108b	C	9c	60%
6		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Et}$	B		< 2% ^[b]
	4a	108c		9d	
7			C		22% ^[b]
8	4a	108c	D	9e	49%
9		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	B		78%
	112a	108a		9b	
10		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	B		73%
	112a	108b		9c	
11		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	E		75%
	4b	108a		9f	
12			E		55% ^[b]
	4b	108d		9g	
13			D		35%
	4c	108d		9h	

Eintrag	115	108	Methode	Produkt	Isolierte Ausbeute
14			B		87%
	115b	108a		9i	

[a] Reaktionsbedingungen: **115** (1.0 Äquiv.), **108** (1.5 Äquiv.), KO t -Bu (2.0 Äquiv.), PhMe, 105 °C. A: [Ru₃(CO)₁₂] (1.0 mol%), [NH₄PF₆] (3.0 mol%), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), **8a** (5.0 mol%), 20 °C. B: [Ru₃(CO)₁₂] (1.0 mol%), [NH₄PF₆] (3.0 mol%), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), **8a** (5.0 mol%). C: [Ru₃(CO)₁₂] (1.0 mol%), [NH₄PF₆] (3.0 mol%), [Pd(OAc)₂] (1.0 mol%), **8a** (1.0 mol%). D: [Ru₃(CO)₁₂] (3.0 mol%), [NH₄PF₆] (9.0 mol%), [Pd(OAc)₂] (10.0 mol%), **8a** (10.0 mol%). E: [Ru₃(CO)₁₂] (1.0 mol%), [NH₄PF₆] (3.0 mol%), [Pd(OAc)₂] (10.0 mol%), **8a** (10.0 mol%). [b] GC-Umsatz.

In sämtlichen Fällen konnte eine praktisch vollständige Hydroaminierung zu den Additionsprodukten **116** durch GC-MS-Analyse gefunden werden. Zudem wurde die exklusive Regioselektivität der in Position 2 funktionalisierten Indole **9** bestätigt. Bei angestrebten Versuchen, die Hydroaminierung bei Umgebungstemperatur durchzuführen, wurden die gewünschten Produkte nur in Spuren detektiert (Einträge 1 und 3). Wurde die Palladiumbeladung auf 1.0 mol% reduziert, konnte **9c** in immer noch 60% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 5). Bei Verwendung des unsymmetrischen Alkins **108c** wurde jedoch kein Indol **9d** gebildet (Eintrag 6). Für einen erfolgreichen Reaktionsumsatz unter Verwendung des Cyclohexenylsubstituierten Alkins **108d**, war sowohl eine Erhöhung der Ruthenium- als auch der Palladiumbeladung essentiell. Das Indol **9e** konnte jedoch nur in 49% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 8). Die Methode konnte zudem auf 2-Bromanilin (**112a**) angewandt werden. Die isolierten Ausbeuten waren mit 78% bzw. 73% zufriedenstellend (Einträge 9 und 10). Methylsubstituiertes Chloranilin **4b** ergab mit Phenylacetylen (**108**) das Indolderivat **9f** in guter Ausbeute von 75% (Eintrag 11). Zudem konnte das Alkin **108d** mit alkenylierischer Funktionalität in moderatem GC-Umsatz von 55% zum Indol **9g** umgesetzt werden, sofern zehn mol% Palladiumkatalysator verwendet wurden (Eintrag 12). In der Medizinalchemie nehmen fluorierte Wirkstoffe¹⁸⁷ einen hohen Stellenwert ein, so dass Anilinderivat **4c** mit Alkin **108d** zur Reaktion gebracht wurde (Eintrag 13). Das mit einer Trifluormethylgruppe substituierte Indol **9h** konnte jedoch nur in mäßiger Ausbeute von 35% rein isoliert werden. Die chemoselektive Umsetzung von Anilin **115** generierte ein Indol **9i** mit Chlorsubstituent in sehr guter Ausbeute von 87% (Eintrag 14), welches für eine nachfolgende Funktionalisierung weiter verwendet werden kann.

3.2 Intramolekulare Brønsted-säurekatalysierte Hydroaminierung von Alkenen

3.2.1 Einführung

Der Pyrrolidin-Heterocyclus ist Bestandteil vieler in der Natur vorkommender Verbindungen, wie der essentiellen Aminosäure L-Prolin (**118**), dem Alkaloid Nikotin (**119**), sowie dem synthetisch erzeugten Wirkstoff Captopril[®] (**120**), einem ACE-Hemmer gegen Hypertonie (Abbildung 3.2).¹⁴⁰ Zusätzlich findet es in modifizierter Form im Enders'schen SAMP (**121**)/RAMP-Verfahren als chirales Auxiliar in der enantioselektiven Synthese Anwendung (Abbildung 3.2).¹⁸⁸ In unserem Arbeitskreis konnte erst kürzlich von einer leistungsstarken, kostengünstigen Hydroaminierungsmethodik berichtet werden, die den Aufbau von Pyrrolidinderivaten unter Brønsted-Säure-Katalyse ermöglicht.²⁴ Hydroaminierungen repräsentieren für die chemische und pharmazeutische Industrie hochinteressante Reaktionen, da breit verfügbare Ausgangsmaterialien mit 100%-iger Atomökonomie² zu wichtigen Produkten umgewandelt werden können.¹ In einem ausführlichen Screening-Verfahren fand *Kaspar*, dass katalytische Mengen Ammoniumtrifluoracetat die Cyclisierung nicht-aktivierter Aminoalkene zu den gewünschten Pyrrolidinen mit hoher funktioneller Gruppentoleranz ermöglichte.¹⁸⁹ Bemerkenswerterweise verlief diese Reaktion ebenso mit einem BINOL-Derivat der Phosphorsäure in moderater Ausbeute. Diese Befunde begründeten die Motivation, eine bis *dato* unbekannte asymmetrische, säurekatalysierte Hydroaminierungsreaktion nicht-aktivierter Aminoalkene zu entwickeln. Der Schwerpunkt sollte hierbei auf der katalytischen Verwendung substituierter BINOL-Phosphorsäurediester liegen, die bereits in zahlreichen Transformationen als potente Organokatalysatoren Verwendung fanden.¹⁹⁰

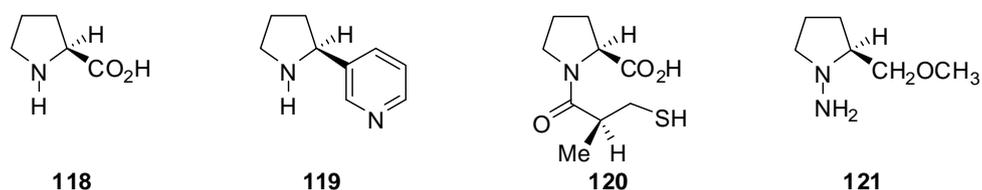
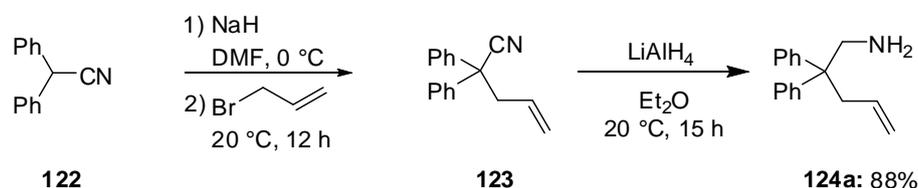


Abbildung 3.2: Natürliche und synthetische Pyrrolidinderivate.

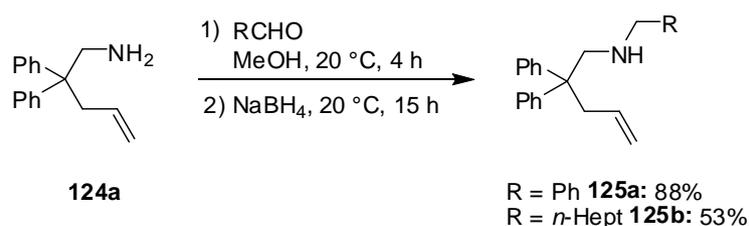
3.2.2 Darstellung der Aminoalkene

Die Synthese der benötigten Pent-4-enylamine **124** verlief jeweils in drei Schritten. So wurde das durch nucleophile Substitution mit Allylbromid erhaltene Pentenylnitril **123** in guter Ausbeute von 88% zu 2,2-Diphenylpent-4-enylamin (**124a**) reduziert (Schema 3.1).²¹



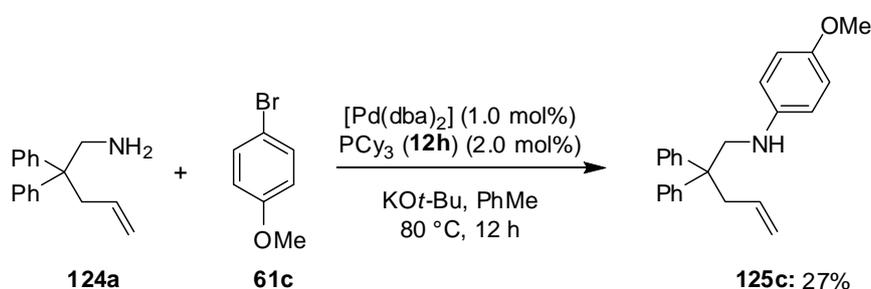
Schema 3.1: Synthese von 2,2'-Diphenylpent-4-enylamin (**124a**).²¹

Der Zugang zu den sekundären Pent-4-enylaminen **125**, die als funktionalisierte Startmaterialien für die Pyrrolidinsynthese benötigt wurden, konnte durch reduktive Aminierung der jeweiligen Aldehyde mit Pentenylamin **124a** in mittlerer bis guter Ausbeute realisiert werden (Schema 3.2).²¹



Schema 3.2: Reduktive Aminierung zur Synthese von sekundären Aminoalkenen **125**.²¹

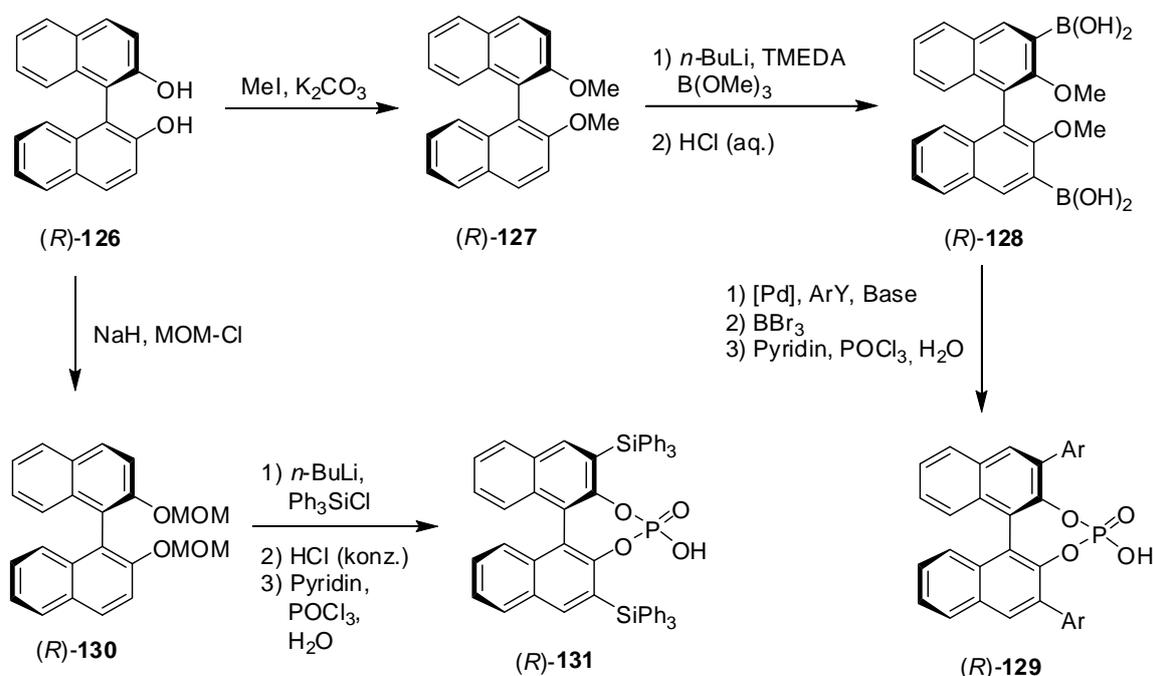
Zur Synthese des *N*-arylierten sekundären Pentenylamins **125c** wurde **124a** mit 4-Bromanisol (**61c**) in einer palladiumkatalysierten Aminierungsreaktion umgesetzt. Das Produkt **125c** konnte mit PCy₃ (**12h**) als Ligand und KO*t*-Bu als Base nur in unbefriedigender Ausbeute erhalten werden (Schema 3.3).



Schema 3.3: Palladiumkatalysierte Aminierung zur Darstellung von **125c**.

3.2.3 Synthese der BINOL-Phosphorsäurediester

Die Synthesen einer Vielzahl funktionalisierter, vom BINOL-abgeleiteter Phosphorsäurediester sind in der Literatur ausführlich beschrieben, so dass im Folgenden nur die allgemeinen Prinzipien zum Aufbau derartiger Katalysatoren aufgezeigt werden (Schema 3.4).¹⁹⁰



Schema 3.4: Synthesen von 3,3'-disubstituierten (R)-BINOL-Phosphorsäurediester.¹⁹⁰

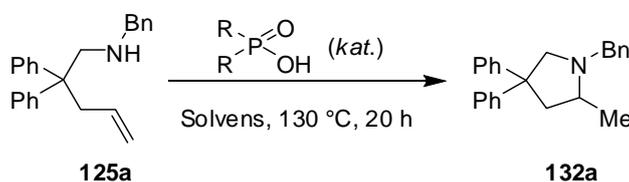
Zur Darstellung der 3,3'-diarylierten Phosphorsäurediester wird enantiomerenreines BINOL **126** zuerst methyliert. Die erhaltenen Methoxyether-Funktionalitäten **127** erlauben nun eine selektive *ortho*-dirigierte Lithiierung. TMEDA wird als Additiv zugesetzt, um die Reaktivität von *n*-Butyllithium zu erhöhen. Die resultierende lithiierte Spezies wird *in-situ* mit Trimethoxyboran umgesetzt, um nach Hydrolyse im sauren Milieu die entsprechende Boronsäure **128** zu erhalten. Durch die Wahl verschiedener Bromarene **61** oder Iodarene **28**, in der sich anschließenden Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung ist es nun möglich, die katalytische Aktivität und Selektivität der Brønsted-Säuren zu modifizieren. Durch abschließende Etherspaltung mit Bortribromid und Umsetzung der resultierenden 3,3'-diarylierten BINOL-Verbindungen in Pyridin mit POCl_3 , wird der arylierte BINOL-Phosphorsäurediester **129** erhalten. Für die Synthese des 3,3'-disilylierten BINOL-Phosphorsäurediesters **131** nach *MacMillan* wird im ersten Schritt eine MOM-Schutzgruppe installiert, die ebenso eine *ortho*-dirigierte Metallierung mit *n*-Butyllithium ermöglicht. Nachfolgend wird diese mit sterisch anspruchsvollen Triphenylsilylchlorid zur Reaktion

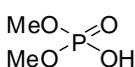
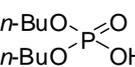
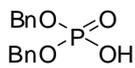
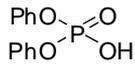
gebracht.¹⁹¹ Abschließende Schutzgruppenabspaltung mit konzentrierter Salzsäure und Umsetzung mit POCl₃ ergibt Diester **131**.

3.2.4 Reaktionsoptimierung der Brønsted-säurekatalysierten Hydroaminierung

Um ein geeignetes Katalysatorsystem für die angestrebte Hydroaminierung nicht-aktivierter Alkene zu finden, wurde das Testsubstrat Benzylpent-4-enylamin (**125a**) mit katalytischen Mengen verschiedener acyclischer Phosphorsäurediester **133** in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei 130 °C umgesetzt (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Optimierung der intramolekularen Hydroaminierung mit Phosphorsäurediester **133**.^[a]



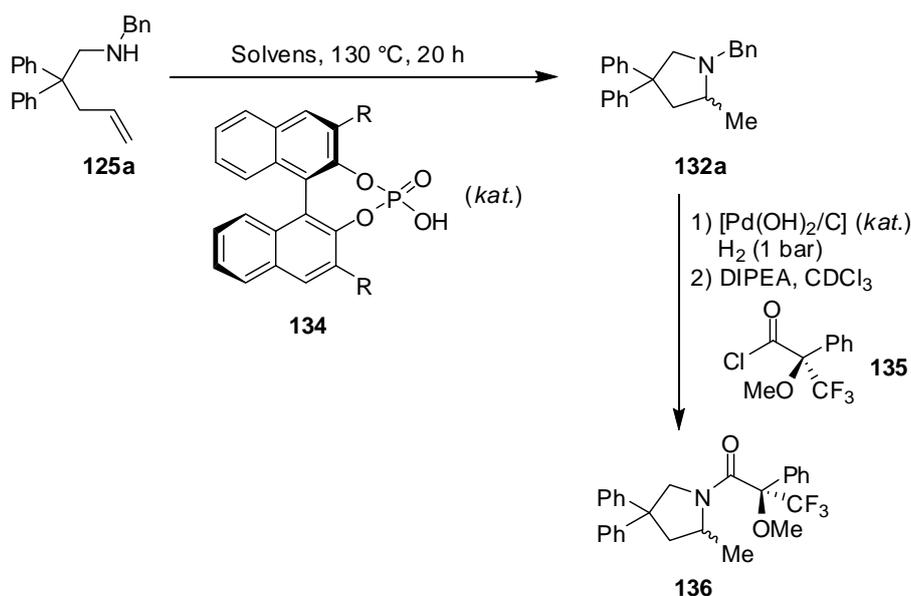
Eintrag	Katalysator	[mol%]	Solvens	Isolierte Ausbeute
1	---	---	1,4-Dioxan ^[b]	---
2	 133a	20.0	1,4-Dioxan ^[b]	40%
3	 133b	20.0	1,4-Dioxan ^[b]	27%
4	 133c	20.0	1,4-Dioxan ^[b]	26%
5	 133d	20.0	1,4-Dioxan ^[b]	46%
6	133d	20.0	Me ₂ CO ^[b]	< 3% ^[c]
7	133d	20.0	MTBE ^[b]	< 2% ^[c]
8	133d	20.0	PhMe ^[b]	< 6% ^[c]
9	133d	20.0	MeCN ^[b]	34%
10	133d	20.0	NMP	32%
11	133d	20.0	CH ₂ Cl ₂ ^[b]	< 12% ^[c]
12	133d	20.0	CHCl ₃ ^[b]	26%
13	133d	20.0	CCl ₄ ^[b]	6% ^[c]
14	133d	20.0	1,2-Cl ₂ C ₂ H ₄ ^[b]	22%
15	133d	20.0	1,1,2,2-Cl ₄ C ₂ H ₂	88%
16	133d	10.0	1,1,2,2-Cl ₄ C ₂ H ₂	73%
17	133d	5.0	1,1,2,2-Cl ₄ C ₂ H ₂	31%

[a] Reaktionsbedingungen: **125a** (1.0 Äquiv.), Katalysator (5.0-20.0 mol%), Solvens, 130 °C, 20 h.

[b] Reaktionen wurden in einem Druckrohr durchgeführt. [c] GC-Umsatz.

Die Hydroaminierung von Aminoalken **125a** wurde von den acyclischen Phosphorsäurediester **133 a-d** in mäßigen Ausbeuten in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel katalysiert (Einträge 2 bis 5). Als aktivster Katalysator wurde der Phenyldiester **133d** bestimmt, mit dem einige weitere Lösungsmittel getestet wurden (Einträge 6 bis 17). Mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE) konnte das Hydroaminierungsprodukt in guter Ausbeute von 88% erhalten werden (Eintrag 15). Eine Katalysatorbeladung von nur zehn mol% ermöglichte eine Ausbeute von 73% (Eintrag 16). Ein Versuch, die Menge des Phosphorsäurediesters **133d** auf fünf mol% zu reduzieren, verringerte ebenso die Ausbeute auf 31% (Eintrag 17). Mit TCE als bestem Lösungsmittel, welches vorteilhafterweise eine Durchführung der Reaktionen bei 130 °C in gewöhnlichen Schlenk-Kolben zuließ, wurde nun konsequenterweise das Potential cyclischer BINOL-substituierter Diester in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalken **125a** untersucht. Hierbei sollte auch eine mögliche stereochemische Induktion überprüft werden (Tabelle 3.5). Die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte nach einer von *Hultsch* beschriebenen Methode.¹⁹² Dazu wurde das erhaltene Pyrrolidin **132a** durch eine heterogene Hydrierung mit Pearlman's-Katalysator debenzyliert und das resultierende sekundäre Amin mit enantiomerenreinem *Mosher*-Säurechlorid **135** in einem NMR-Rohr umgesetzt. Die gebildeten diastereomeren Amide **136** wurden ¹⁹F-NMR spektroskopisch bei 60 °C analysiert. So konnte über die gemessenen Integrale der Enantiomerenüberschuß ermittelt werden.¹⁹³

Tabelle 3.5: BINOL-Phosphorsäurediester zur intramolekularen Hydroaminierung von **125a**.^[a]



Eintrag	R	mol%	Solvens	T [°C]	Isolierte Ausbeute	ee-Überschuss
1	H ^[b]	20.0 134a	1,4-Dioxan	130	33%	n.b.
2	134a	10.0 134a	TCE	130	78%	0%
3	C ₆ H ₅	20.0 134b	1,4-Dioxan	130	13% ^[c]	n.b.
4	134b	10.0 134b	TCE	130	47%	0%
5	4-C ₆ H ₄ F	20.0 134c	1,4-Dioxan	130	< 5% ^[c]	n.b.
6	134c	10.0 134c	TCE	130	55%	3%
7	2-Naphthyl	20.0 134d	1,4-Dioxan	130	< 5% ^[c]	n.b.
8	134d	10.0 134d	TCE	130	64%	5%
9	9-Anthracenyl	20.0 134e	1,4-Dioxan	130	22%	n.b.
10	134e	10.0 134e	TCE	130	82%	7%
11	9-Phenanthryl	20.0 134f	1,4-Dioxan	130	19% ^[c]	n.b.
12	134f	10.0 134f	TCE	130	91%	8%
13		20.0 134g	1,4-Dioxan	130	72%	17%
14	3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃	20.0 134g	1,4-Dioxan	110	24% ^[c]	n.b.
15	134g	20.0 134g	NMP	130	71%	4%
16		20.0 134g	TCE	130	93%	8%
17		20.0 134h	1,4-Dioxan	130	95%	5%
18		10.0 134h	TCE	130	97%	0%
19	SiPh ₃	20.0 134h	TCE	100	60%	9%
20	134h	10.0 134h	TCE	100	29% ^[c]	n.b.
21		10.0 134h	1,2-Dichlorbenzol	130	95%	10%

[a] Reaktionsbedingungen: **125a** (1.0 Äquiv.), **134** (10.0-20.0 mol%), Solvens, 100-130 °C, 20 h.

[b] (*S*)-Atropisomer. [c] GC-Umsatz.

Es wurden BINOL-Phosphorsäurediester **134** mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Resten auf ihre Aktivität und Enantioselektivität untersucht (Tabelle 3.5). Die verwendeten Lösungsmittel waren 1,4-Dioxan, TCE, NMP und 1,2-Dichlorbenzol, wobei die katalytische Aktivität in TCE mit sämtlichen Katalysatorsystemen am höchsten war. Jedoch konnte nur geringste stereochemische Induktion bei Verwendung dieses chlorierten Lösungsmittels beobachtet werden. Der höchste Enantiomerenüberschuß von 17% wurde mit der von *Akiyama* erstmals eingesetzten Phosphorsäure **134g** in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel erzielt (Eintrag 13).¹⁹⁰ Entscheidend für die Enantioselektivität ist hierbei keine asymmetrische Protonierung, sondern dass das Phosphat-Anion im Kontaktionenpaar mit der protonierten Form von **125a** vorliegt.^{190,194} Erst diese resultierende chirale Umgebung ermöglicht die Cyclisierung zum Pyrrolidin-Heterocyclus unter bevorzugter Ausbildung eines Enantiomers. Bei Verwendung von (*R*)-3,3'-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-1,1'-binaphthyl-2,2'-

diylhydrogenphosphat (**134g**) konnte die Konfiguration des im Überschuss vorliegenden Enantiomers **136a** zu (*S*) eindeutig bestimmt werden (Abbildung 3.3).

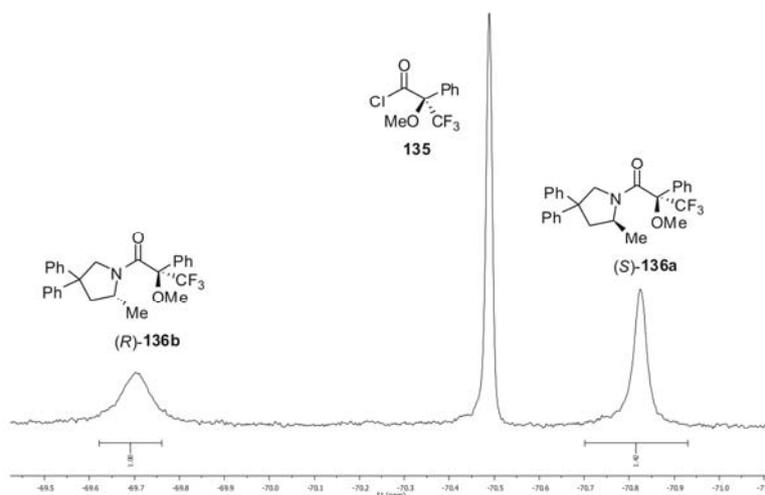


Abbildung 3.3: ^{19}F -NMR-Spektrum von **136**.

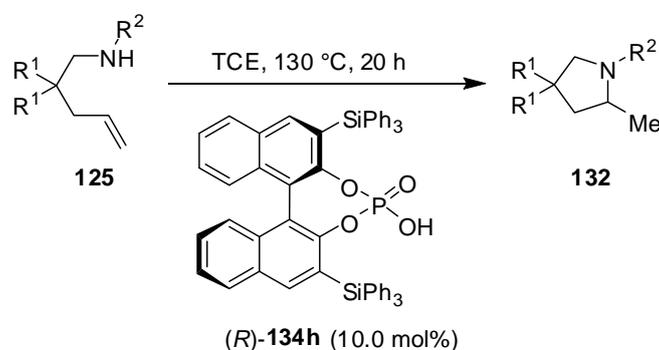
Versuche, den Enantiomerenüberschuss durch Temperatureniedrigung auf 110 °C zu verbessern, resultierten nur in einem wesentlich geringeren Reaktionsumsatz (Eintrag 14). Die arylierten BINOL-Phosphorsäurediester **134b** und **134c**, sowie die sterisch sehr anspruchsvollen Katalysatoren **134d**, **134e** und **134f** ergaben das gewünschte Pyrrolidin **132a** nur mit geringen Umsätzen. Es konnte beobachtet werden, dass diese Katalysatorsysteme in 1,4-Dioxan nur mäßig löslich waren und demnach nur begrenzt für eine erfolgreiche Hydroaminierungsreaktion zur Verfügung standen. Die beste katalytische Aktivität konnte mit MacMillan's Katalysator **134h** bereits mit einer Beladung von zehn mol% erzielt werden. Das Potential der silylierten Phosphorsäure **134h** für die stereoselektive Darstellung von Hydroaminierungsprodukt **132a** war jedoch nur mäßig in den verwendeten Lösungsmittel und Temperaturbereichen (Einträge 17 bis 21).

3.2.5 Anwendungsbreite der Brønsted-säurekatalysierten intramolekularen Hydroaminierungsreaktion von Aminoalkenen

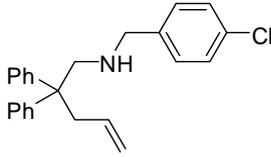
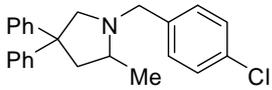
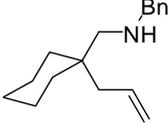
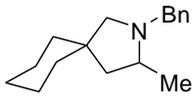
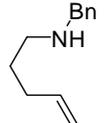
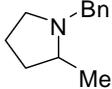
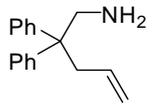
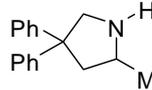
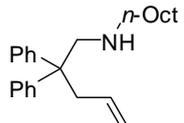
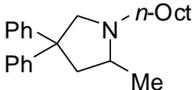
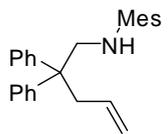
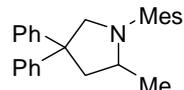
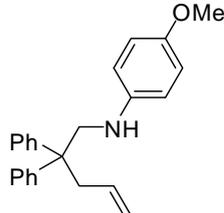
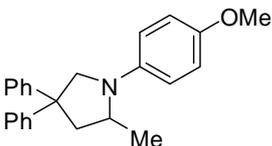
Die folgenden Beispiele illustrieren das Potential der entwickelten BINOL-Phosphorsäurediester katalysierten intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Alkenen. Da die Reaktivität in TCE am besten war, wurden die folgenden Cyclisierungen zu den Pyrrolidin-Derivaten **132** mit diesem Solvens durchgeführt (Tabelle 3.6). Wichtige Funktionalitäten, wie Ether-, Nitro- und Estergruppen, als auch ein Chlor-Substituent, wurden

in dieser Reaktion toleriert und ergaben die gewünschten Produkte in exzellenten Ausbeuten von 96-97% (Einträge 1 bis 4). Die Spiro-Verbindung **125f** konnte nur mit einer erhöhten Katalysatorbeladung von 20 mol% **134h** umgesetzt werden, wobei eine säulenchromatographische Reinigung nicht erfolgreich war (Eintrag 5). Die geringe Tendenz zur Cyclisierung von Startmaterial **125g** ist vermutlich durch das Fehlen einer geminalen Di-Substitution zu erklären (Eintrag 6).²⁰ Das primäre Aminoalken **125h** konnte ebenso nicht effizient zur Reaktion gebracht werden (Eintrag 7). Die Methode war nicht auf *N*-benzylierte Substrate beschränkt, sondern konnte erfolgreich auf ein *N*-alkyliertes **125i** und die *N*-arylierten Aminoalkene **125j** und **125k** angewandt werden (Einträge 8 bis 10).

Tabelle 3.6: Intramolekulare säurekatalysierte Hydroaminierung nicht-aktivierter Alkene **125**.^[a]



Eintrag	125	Produkt	Isolierte Ausbeute
1		125b	132b 96%
2		125c	132c 97%
3		125d	132d 95%

Eintrag	125	Produkt	Isolierte Ausbeute
4		125e 	132e 96%
5		125f 	132f 53% ^[b,c]
6		125g 	132g 16% ^[b,c]
7		125h 	132h 7% ^[b,c]
8		125i 	132i 93%
9		125j 	132j 85% ^[c]
10		125k 	132k 95%

[a] Reaktionsbedingungen: **125** (0.5 mmol), **134h** (10.0 mol%), TCE, 130 °C, 20 h.

[b] **134h** (20.0 mol%). [c] GC-Umsatz.

3.3 Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen

3.3.1 Einführung

Die Verwendung von Chlorarenen **27** als Reaktionspartner in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen steht in den vergangenen Jahren verstärkt im Augenmerk aktueller Forschungsarbeiten.³⁴ Bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der Ligandenentwicklung erlauben heutzutage eine Vielzahl an synthetisch nützlichen Transformationen mit anspruchsvollen Chloriden in katalytischen Reaktionen. *Li* beispielsweise verwendete sekundäre alkylsubstituierte Phosphanoxide **34** als stabilisierende Ligandvorläufer in palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen von Chlorarenen **27**.⁷³ Unserer Gruppe gelang es nach einem intensiven Liganden-Screening, ein hocheffektives und selektives katalytisches System vorzustellen. Unter Einsatz des Heteroatom-substituierten sekundären Phosphanoxides (HASPO) **39d** und preiswertem $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ konnten neben Chlorarenen **27** sogar Fluorarene **29** in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungsreaktionen bei Umgebungstemperatur umgesetzt werden.⁹² Aufbauend auf Studien von *Gschrei* und *Ackermann* zur Verwendung von HASPO-Präliganden in Hiyama-, Stille- und Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen,⁹³ wird im Folgenden zum ersten Mal gezeigt, dass ein luftstabiler HASPO-Präligand effizient für palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kupplungen von Chlorarenen **27** eingesetzt werden kann.

3.3.2 Reaktionsoptimierung durch den Vergleich verschiedener HASPO-Präliganden

Die in unserem Arbeitskreis entwickelten *N,N*-disubstituierten [1,3,2]-Diazaphospholan-2-oxide **39** zeichnen sich durch ihren präparativ einfachen und modularen Zugang, sowie ihre Luft- und Feuchtigkeitsinertheit aus.^{82,84} Dieselben Vorteile weist das, von *Enders* entwickelte, vom TADDOL-abgeleitete⁸⁸ *H*-Phosphonat **39b** auf. Neben diesem wurde das sterisch anspruchsvolle sekundäre Phosphanoxid $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**34b**) untersucht. Die Optimierungsstudien bezüglich Palladiumvorläufer, Palladium-Ligand-Verhältnis und der verwendeten Präliganden wurden anhand der Testreaktion zwischen 3-Chlorpyridin (**27e**) und 4-Anisylmagnesiumbromid (**20e**) durchgeführt (Tabelle 3.7).

Hierzu wurde eine Lösung aus $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ und dem jeweiligen Liganden in THF vorgelegt, nach wenigen Minuten die in THF vorliegende Grignard-Verbindung **20** zugegeben und fünf

Minuten gerührt, um den Katalysator zu generieren. Abschließend wurde das Arylchlorid **27** zugegeben und die Reaktionslösung für vier Stunden auf 60 °C erhitzt.

Tabelle 3.7: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von 3-Chlorpyridin (**27e**) unter Verwendung verschiedener luftstabiler Ligandenvorläufer.^[a]

$$\text{27e} + \text{20e} \xrightarrow[\text{THF, 60 } ^\circ\text{C, 4 h}]{[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{L} = 1/2} \text{26i}$$

Eintrag	L		[mol%]	T	Isolierte Ausbeute
1		39g	10.0	60 °C	73%
2		39a	10.0	60 °C	81%
3		39d	10.0	60 °C	85%
4		34b	10.0	60 °C	82%
5		39b	5.0	60 °C	89%
6		39b	10.0	60 °C	98%
7		39b	20.0	60 °C	90%
8		39b	4.0	60 °C	96% ^[b]
9		39b	2.0	60 °C	62% ^[c]
10		39b	4.0	20 °C	31% ^[c,d]

[a] Reaktionsbedingungen: **27** (1.0 mmol), **20** (1.5 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), THF, 60 °C, 4 h.
 [b] [Pd(OAc)₂] (2.0 mol%). [c] [Pd(OAc)₂] (1.0 mol%). [d] GC-Umsatz.

Sämtliche getesteten Präliganden wiesen ausreichende katalytische Aktivität auf, um die Kreuzkupplungsreaktion in mittleren bis quantitativen Umsätzen zu ermöglichen. Als potentester Präligand wurde das TADDOL-*H*-Phosphonat (**39b**) bestimmt, mit dem ebenso eine Reduzierung der Palladiumbeladung auf zwei mol% erreicht werden konnte, um das Produkt in vergleichbarer Ausbeute von 96% zu isolieren (Eintrag 8). Eine weitere Verringerung der Katalysatormenge auf 1.0 mol% führte jedoch zu einer geringeren Ausbeute von 62% (Eintrag 9). Das optimale Palladium-Ligand-Verhältnis konnte zu 1/2 bestimmt werden (Eintrag 6). Wurde die Kreuzkupplung bei Umgebungstemperatur durchgeführt, so

beobachtete man einen verringerten Reaktionsumsatz von 31% nach vier Stunden Reaktionszeit (Eintrag 10).

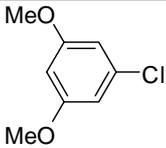
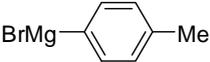
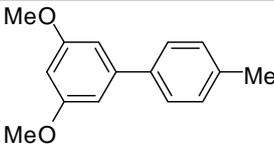
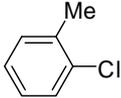
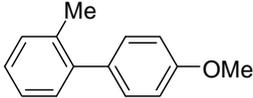
3.3.3 Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen

Mit diesem aktiven Katalysatorsystem wurden nachfolgend verschiedene Chlorarene **27** mit Arylmagnesiumverbindungen **20** zur Reaktion gebracht (Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen von Chlor(hetero)arenen **27**.^[a]

$$\text{(Hetero)Aryl–Cl (27)} + \text{YMg–Ar (20)} \xrightarrow[\text{THF, 60 °C, 4–23 h}]{[\text{Pd(OAc)}_2] (2.0 \text{ mol\%}), (\text{39b}) (4.0 \text{ mol\%})} \text{(Hetero)Aryl–Ar (26)}$$

Eintrag	27	20	<i>t</i> [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 27e	 20d	4	 26q	95%
2	 27e	 20c	21	 26r	95%
3	 27n	 20d	6	 26s	99%
4	 27k	 20e	23	 26c	65%
5	 27a	 20d	23	 26d	83%
6	 27o	 20e	23	 26f	73%
7	 27p	 20d	23	 26u	95%

Eintrag	27	20	<i>t</i> [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
8	 27p	 20b	18	 26v	86%
9	 27q	 20e	21	 26f	61%

[a] Reaktionsbedingungen: **27** (1.0 mmol), **20** (1.5 mmol), [Pd(OAc)₂] (2.0 mol%), **39b** (4.0 mol%), THF, 60 °C, 4-23 h.

Die Verwendung von 2- oder 3-chlorsubstituierten Pyridinen **27e** und **27n** ergab die gewünschten arylierten Produkte in hervorragenden isolierten Ausbeuten von 95-99% (Einträge 1 bis 3). Auch elektronenreiche, und daher für eine oxidative Addition deaktivierte Chlorarene **27** wurden erfolgreich unter Verwendung dieses Katalysatorsystems umgesetzt, wobei längere Reaktionszeiten hingenommen werden mussten. Die dargestellten Biphenyle wurden in mittleren bis sehr guten Ausbeuten isoliert (Einträge 4 bis 8). Sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten am Elektrophil wurden toleriert, jedoch war die isolierte Ausbeute des arylierten Produkts **26f** mit 61% nur moderat (Eintrag 9). Das sterisch sehr anspruchsvolle Mesitylgrignard-Reagenz (**20a**) ließ sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht umsetzen, was die Notwendigkeit für weitere Ligandenoptimierungen nahe legt, um einen Zugang zu hochsubstituierten Biphenylen zu eröffnen.

Die bemerkenswerte katalytische Aktivität des HASPO-Palladiumkomplexes liegt vermutlich in der Deprotonierung des tautomeren Phosphits durch die stark basischen Grignard-Verbindungen **20** begründet.⁸² Eine ausführlichere Betrachtung unter Einbeziehung möglicher heterobimetallischer Komplexe wird in Kapitel 3.4 gegeben.

3.4 Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit (Hetero)Aryltosylaten

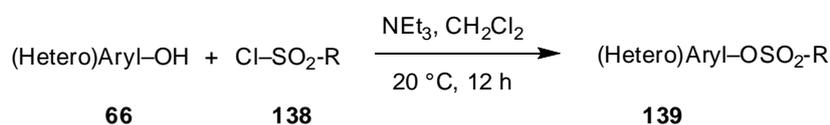
3.4.1 Einführung

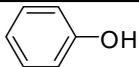
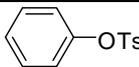
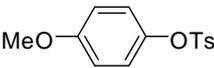
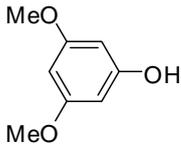
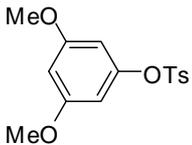
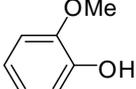
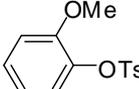
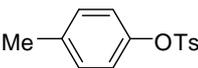
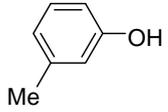
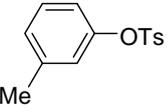
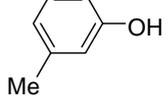
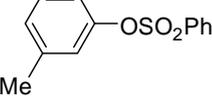
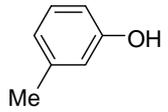
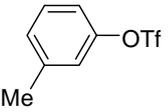
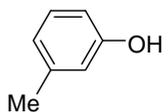
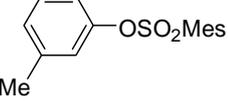
Neben Halogenarenen können auch Pseudohalogenide, wie Sulfonate oder Phosphate, als Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen erfolgreich eingesetzt werden. Hier finden überwiegend Triflate **30** und Nonaflate **31** Anwendung.⁵⁰ Da Aryltosylate **32** und -mesylate **137** aus kostengünstigen Startmaterialien zugänglich sind und nur in geringem Maße hydrolyselabil sind, ist deren Verwendung vorteilhaft.⁵² Im Fall der Tosylate **32** handelt es sich außerdem in aller Regel um hochkristalline Verbindungen. Die erhöhte Stabilität von Tosylaten **32** bedingt jedoch eine geringe Reaktivität,⁵¹ weshalb bislang nur verhältnismäßig wenige katalytische Systeme für Kreuzkupplungsreaktionen von Aryltosylaten **32** beschrieben wurden.⁵³

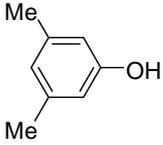
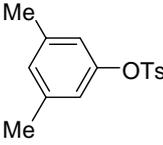
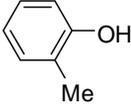
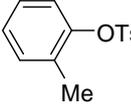
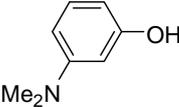
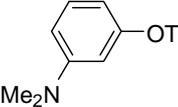
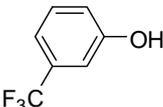
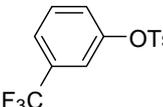
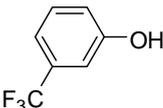
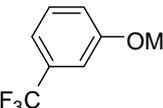
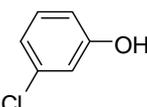
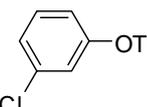
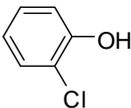
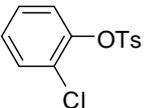
3.4.2 Synthese kommerziell nicht erhältlicher Startmaterialien

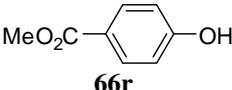
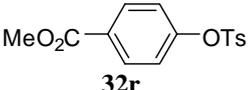
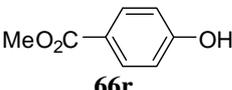
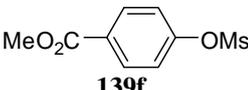
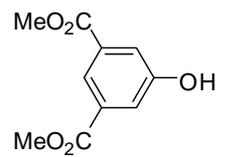
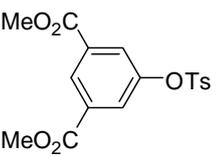
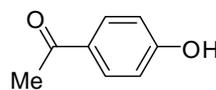
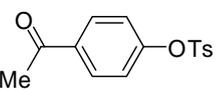
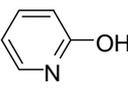
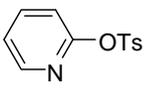
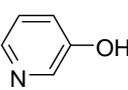
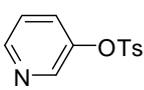
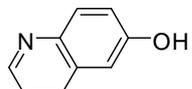
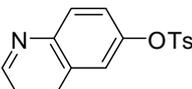
Die folgenden kommerziell nicht verfügbaren (Hetero)Arylsulfonate **139** wurden gemäß Tabelle 3.9 synthetisiert. Nach einer Vorschrift von *Hu* wurden die in CH₂Cl₂ gelösten Phenole **66** unter den Reaktionsbedingungen mit Triethylamin als Base deprotoniert und mit dem jeweiligen Sulfonylchlorid **138** umgesetzt.¹⁹⁵ Eine Vielzahl funktionalisierter (Hetero)-Arylsulfonate **139** konnte derart in mittleren bis exzellenten Ausbeuten durch abschließende säulenchromatographische Reinigung oder Umkristallisation erhalten werden.

Tabelle 3.9: Synthese der (Hetero)Arylsulfonate **139**.^[a]



Eintrag	66	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 66b	<i>p</i> -Tol 138a	 32b	96%
2	 66c	<i>p</i> -Tol 138a	 32c	80%
3	 66d	<i>p</i> -Tol 138a	 32d	99%
4	 66e	<i>p</i> -Tol 138a	 32e	98%
5	 66f	<i>p</i> -Tol 138a	 32f	99%
6	 66g	<i>p</i> -Tol 138a	 32g	90%
7	 66g	Ph 138b	 139b	87%
8	 66g	CF ₃ 138c	 139c	31% ^[b]
9	 66g	2,4,6-(Me) ₃ C ₆ H ₂ 138d	 139d	70%

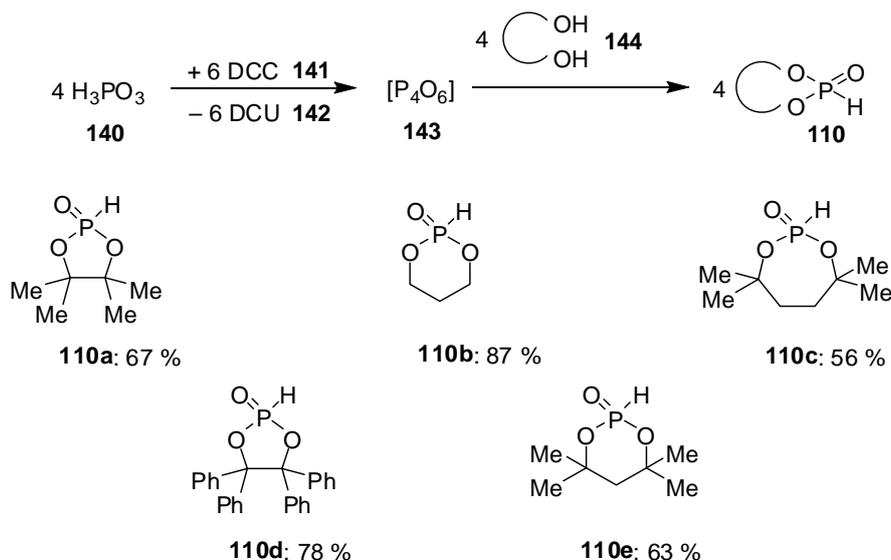
Eintrag	66	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
10	 66h	<i>p</i> -Tol 138a	 32h	77%
11	 66i	<i>p</i> -Tol 138a	 32i	90%
12	 66j	<i>p</i> -Tol 138a	 32j	84%
13	 66k	<i>p</i> -Tol 138a	 32k	92%
14	 66l	<i>p</i> -Tol 138a	 32l	88%
15	 66m	<i>p</i> -Tol 138a	 32m	98%
16	 66m	Me 138e	 139e	92%
17	 66n	<i>p</i> -Tol 138a	 32n	75%
18	 66o	<i>p</i> -Tol 138a	 32o	64%
19	 66p	<i>p</i> -Tol 138a	 32p	82%
20	 66q	<i>p</i> -Tol 138a	 32q	96%

Eintrag	66	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
21	 66r	<i>p</i> -Tol 138a	 32r	99%
22	 66r	Me 138e	 139f	92%
23	 66s	<i>p</i> -Tol 138a	 32s	89%
24	 66t	<i>p</i> -Tol 138a	 32t	99%
25	 66u	<i>p</i> -Tol 138a	 32u	86%
26	 66v	<i>p</i> -Tol 138a	 32v	73%
27	 66w	<i>p</i> -Tol 138a	 32w	92%

[a] Reaktionsbedingungen: **66** (1.0 Äquiv.), **138** (1.2 Äquiv.), NEt₃ (2.0 Äquiv.), CH₂Cl₂.

[b] Trifluormethylsulfonsäureanhydrid (**138c**).

Zudem sollten unterschiedliche HASPO-Präliganden in der Kreuzkupplung von Tosylaten **32** untersucht werden, da eine Vielzahl an Diolen **144** preiswert zugänglich ist. Einer Synthesevorschrift von *Munoz* folgend wurden die cyclischen luftstabilen *H*-Phosphonate **110** gemäß Schema 3.5 dargestellt.¹⁹⁶ Die Dirole **144** wurden hierbei mit P₄O₆ (**143**) umgesetzt, welches *in-situ* aus Phosphoniger Säure (**140**) und *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (**141**) gebildet wurde. Mit dieser Methode konnten die HASPO-Präliganden mit unterschiedlichen Substituenten und verschiedenen Ringgrößen in mittleren bis guten Ausbeuten im Multigramm-Maßstab synthetisiert werden.



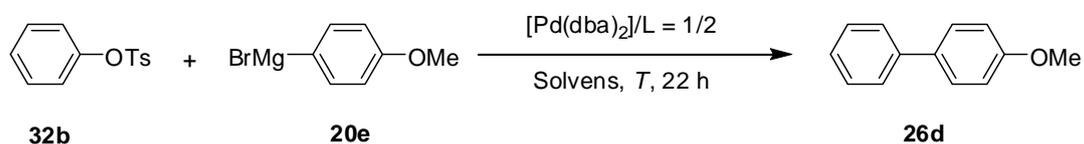
Schema 3.5: Darstellung der HASPO-Präliganden **110**.

3.4.3 Reaktionsoptimierung der palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit (Hetero)Aryltosylaten

Erste Vorversuche hatten gezeigt, dass TADDOLP(O)H (**39b**) als Präligand mit $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ als Palladiumquelle in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen Potential zur erfolgreichen Umsetzung von Aryltosylaten **32** mit Grignard-Verbindungen **20** aufweist.⁸⁶ Um ein optimales Katalysatorsystem für die Umsetzung elektronenarmer und elektronenreicher Tosylate **32** zu finden, welches zudem Lewis-basische Stickstoffatome toleriert, wurde die katalytische Aktivität verschiedener HASPO-Präliganden in der Reaktion von Phenyltosylat (**32b**) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) untersucht (Tabelle 3.10). Als Lösungsmittel wurden bei erhöhten Temperaturen THF, Toluol und 1,4-Dioxan verwendet. In Abwesenheit eines Liganden wurde kein Umsatz registriert (Eintrag 1). Der NHC-Vorläufer **8a** ergab das gewünschte Produkt nur mit moderatem GC-Umsatz (Eintrag 2). Komplexe der HASPO-Präliganden **39g**, **39a**, **39d** und **34b** die bereits vielversprechende Ergebnisse in Kreuzkupplungsreaktionen^{84,92} und direkten Arylierungen¹⁷⁵ von Aromaten geliefert hatten, zeigten unter den vorliegenden Bedingungen nur mäßige Aktivität (Einträge 3 bis 6). Der Einsatz des *H*-Phosphonats TADDOLP(O)H (**39b**) lieferte das Biphenyl **26d** hingegen in guter Ausbeute von 83% (Eintrag 7). Durch einen Wechsel zu 1,4-Dioxan als Lösungsmittel bei 80 °C Reaktionstemperatur gelang es sogar mit einer geringen Katalysatorbeladung von 0.5 mol%, die Ausbeute auf 90% zu erhöhen (Eintrag 8). Mit diesem bislang besten erzielten Ergebnis als Basis wurde die Aktivität der zuvor dargestellten *H*-Phosphonate **110** evaluiert, wobei sich das HASPO PinP(O)H (**110a**)¹⁹⁷ als überlegen herausstellte. Zudem wurde selbst nach

Reduzierung der Palladiumbeladung auf 0.5 mol% das Kupplungsprodukt **26d** in hervorragender Ausbeute von 93% isoliert (Eintrag 15).

Tabelle 3.10: Ligandenoptimierung der palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von Phenyltosylat (**32b**) mit 4-Anisyl-Grignard (**20e**).^[a]



Eintrag	L	[Pd(dba) ₂] [mol%]	Solvens	T [°C]	Isolierte Ausbeute
1	---	5.0	THF	60	< 2% ^[b]
2		8a 1.0	THF	60	40% ^[b]
3		39g 5.0	THF	60	15% ^[b]
4		39a 5.0	THF	60	49%
5		39d 5.0	THF	60	3% ^[b]
6		34b 1.0	THF	60	61%
7		39b 5.0	THF	60	83%
8		39b 0.5	1,4-Dioxan	80	90%
9		110c 1.0	1,4-Dioxan	80	80%

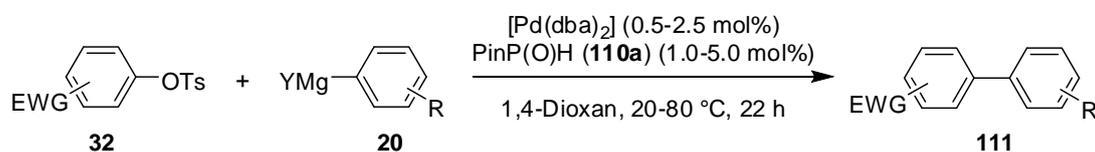
Eintrag	L	[Pd(dba) ₂] [mol%]	Solvens	T [°C]	Isolierte Ausbeute	
10		110e	1.0	1,4-Dioxan	80	88%
11		110b	1.0	1,4-Dioxan	80	87%
12		110d	1.0	1,4-Dioxan	80	68%
13		110a	0.5	THF	60	61%
14		110a	0.5	Toluol	80	67%
15		110a	0.5	1,4-Dioxan	80	93%

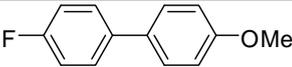
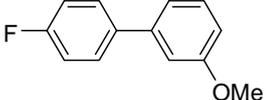
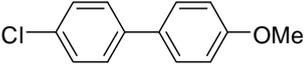
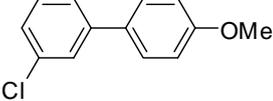
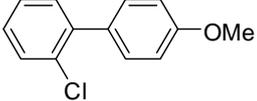
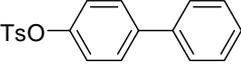
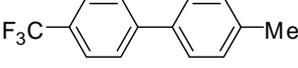
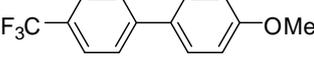
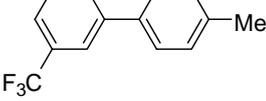
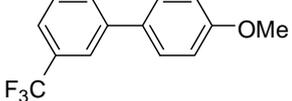
[a] Reaktionsbedingungen: **32b** (1.0 mmol), **20e** (1.5 mmol), [Pd(dba)₂] (0.5-5.0 mol%), Ligand (1.0-10.0 mol%), Solvens, 60-80 °C, 22 h. [b] GC-MS-Umsatz.

3.4.4 Anwendungsbreite der palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit (Hetero)Aryltosylaten

Mit [Pd(dba)₂] und PinP(O)H (**110a**)¹⁹⁷ als aktivstem katalytischen System, wurde die Umsetzung unterschiedlicher Tosylate **32** in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen untersucht. Zunächst wurden elektronenarme, halosubstituierte Tosylate mit verschiedenen Grignard-Reagenzien zur Reaktion gebracht (Tabelle 3.11). Das fluorierte Tosylat **32k** konnte in guten Ausbeuten chemoselektiv umgesetzt werden (Einträge 1 und 2). Interessanterweise wurden Chlorsubstituenten am Aryltosylat toleriert, was einen selektiven Zugang zu chlorierten Biphenylstrukturen in 88-89% isolierter Ausbeute ermöglichte (Einträge 3 bis 5). Mittels GC-MS-Untersuchungen konnte hierbei kein Hinweis auf eine potentielle Aktivierung der C–Cl-Bindung nachgewiesen werden. Im Gegensatz hierzu fungierte bei Verwendung des Bromderivats **32n** ausschließlich das Bromid als Abgangsgruppe, wobei das tosylierte Biphenyl **111e** in 88% Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 6).

Tabelle 3.11: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit elektronenarmen Tosylaten **32**.^[a]



Eintrag	EWG	R	[Pd(dba) ₂] [mol%]	T [°C]	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	4-F 32k	4-MeO 20e	2.5	80	 111a	93%
2	4-F 32k	3-MeO 20f	2.5	80	 111b	78%
3	4-Cl 32o	4-MeO 20e	2.5	80	 27a	88%
4	3-Cl 32p	4-MeO 20e	2.5	80	 111c	87%
5	2-Cl 32q	4-MeO 20e	2.5	80	 111d	89%
6	4-Br 32n	H 20d	2.5	80	 111e	88%
7	4-CF ₃ 32l	4-Me 20b	0.5	80	 111f	91%
8	4-CF ₃ 32l	4-MeO 20e	0.5	80	 111g	92%
9	3-CF ₃ 32m	4-Me 20b	0.5	80	 111h	87%
10	3-CF ₃ 32m	4-MeO 20e	0.5	80	 111i	94%
11	32m	20e	1.0	20		95%

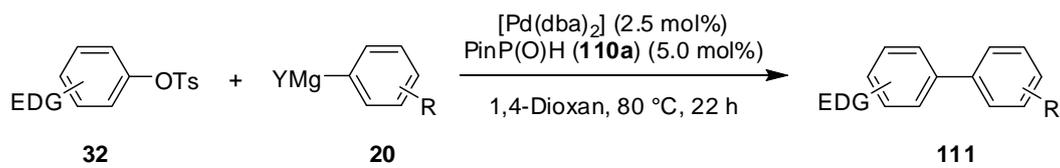
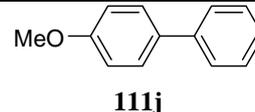
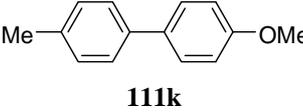
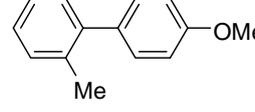
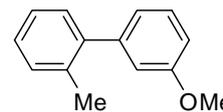
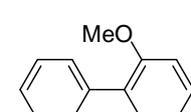
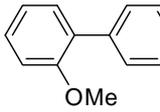
[a] Reaktionsbedingungen: **32** (1.0 mmol), **20** (1.5 mmol), [Pd(dba)₂] (0.5-2.5 mol%), PinP(O)H (**110a**) (1.0-5.0 mol%), 1,4-Dioxan, 20-80 °C, 22 h.

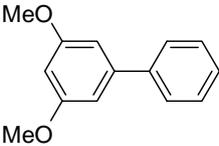
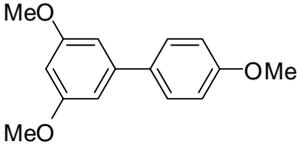
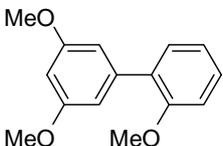
Trifluormethylsubstituierte Biaryle wurden selbst mit geringerer Palladiummenge in exzellenten Ausbeuten von 87-94% dargestellt (Einträge 7 bis 10). Zudem konnte gezeigt

werden, dass die Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit 1.0 mol% Katalysatorbeladung bereits bei Umgebungstemperatur effizient verläuft (Eintrag 11).

Die Anwendung des Katalysators auf anspruchsvolle elektronenreiche Aryltosylate **32** stand nachfolgend im Interesse. Mit einer konstanten Katalysatorbeladung von 2.5 mol% konnten elektronisch deaktivierte Tosylate mit Grignard-Reagenzien erfolgreich umgesetzt werden (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit elektronenreichen Tosylaten **32**.^[a]

				
Eintrag	EDG	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	4-MeO 32c	H 20d	 111j	93%
2	4-Me 32f	4-MeO 20e	 111k	94%
3	2-Me 32i	4-MeO 20e	 111l	92%
4	2-Me 32i	3-MeO 20f	 111m	86%
5	2-Me 32i	2-MeO 20g	 111n	57% ^[b]
6	2-MeO 32e	H 20d	 111o	93%

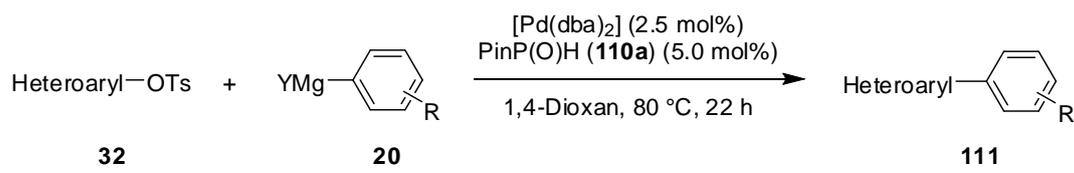
Eintrag	EDG	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
7	3,5-(MeO) ₂ 32d	H 20d	 111p	95%
8	3,5-(MeO) ₂ 32d	4-MeO 20e	 111q	95%
9	3,5-(MeO) ₂ 32d	2-MeO 20g	 111r	93%

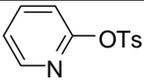
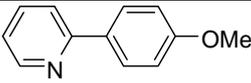
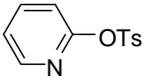
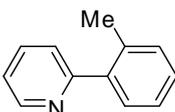
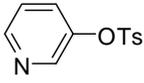
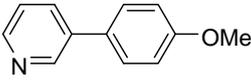
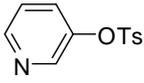
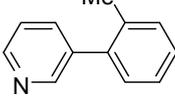
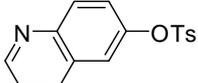
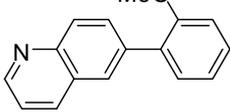
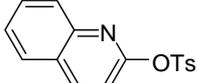
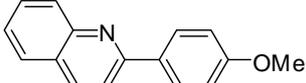
[a] Reaktionsbedingungen: **32** (1.0 mmol), **20** (1.5 mmol), [Pd(dba)₂] (2.5 mol%), PinP(O)H (**110a**) (5.0 mol%), 1,4-Dioxan, 80 °C, 22 h. [b] GC-Umsatz.

Eine mögliche Aktivierung der Methoxygruppen¹⁹⁸ konnte in keiner der durchgeführten Kreuzkupplungen beobachtet werden. Ebenso gelang es, einfach *ortho*-substituierte Biphenyle in präparativ guten Ausbeuten zu isolieren (Einträge 3, 4, 6 und 9). Beim Versuch, ein di-*ortho*-substituiertes Biphenyl aufzubauen, wurde ein geringer Umsatz von 57% erzielt, wobei das Kreuzkuppelungsprodukt **111n** nicht rein isoliert werden konnte (Eintrag 5).

Abschließend sollte die Anwendungsbreite im Hinblick auf heteroaryliche Tosylate⁵⁴ mit Lewis-basischen Stickstoffatomen⁶⁵ untersucht werden (Tabelle 3.13). Eine mögliche inhibierende Wirkung auf die katalytisch-aktive Spezies wurde bei Verwendung von Pyridin- und Chinolintosylaten nicht beobachtet. Die arylierten Heterocyclen wurden ausnahmslos in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten (Einträge 1 bis 6).

Tabelle 3.13: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen mit heteroarylischen Tosylaten **32**.^[a]

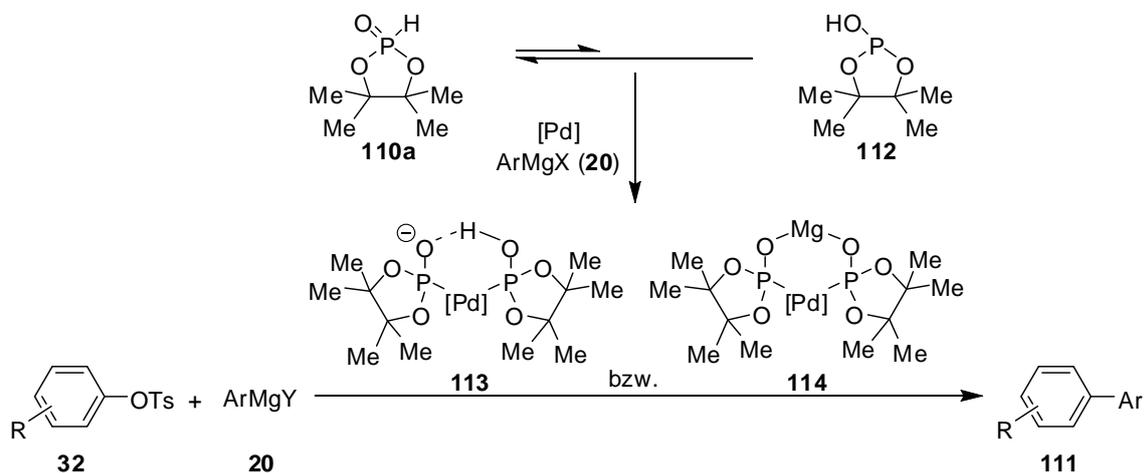


Eintrag	32	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 32u	4-MeO 20e	 111s	99%
2	 32u	2-Me 20c	 111t	92%
3	 32v	4-MeO 20e	 111u	98%
4	 32v	2-Me 20c	 111v	85%
5	 32w	2-MeO 20g	 111w	98%
6	 32x	4-MeO 20e	 111x	91% ^[b]

[a] Reaktionsbedingungen: **32** (1.0 mmol), **20** (1.5 mmol), [Pd(dba)₂] (2.5 mol%), PinP(O)H (**110a**) (5.0 mol%), 1,4-Dioxan, 80 °C, 22 h. [b] GC-Umsatz.

Die vorgestellten Beispiele illustrieren die breite Anwendbarkeit des entwickelten Katalysatorsystems für elektronenarme, elektronenreiche und heteroarylische Tosylate in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungsreaktionen. Der Präligand PinP(O)H (**110a**) zeichnet sich hierbei, neben seiner hohen katalytischen Aktivität und Luftstabilität, ebenso durch seinen einfachen Zugang aus preiswerten Startmaterialien und ein geringes Molekulargewicht aus.¹⁹⁷

Das hohe katalytische Potential des HASPO-Komplexes resultiert vermutlich aus einer Deprotonierung des tautomeren Phosphits **112** nach dessen Koordination an Palladium durch stark basische Organomagnesiumverbindungen **20** (Schema 3.6). Der daraus gebildete wasserstoffbrückenstabilisierte, anionische Ligand **113** bzw. der heterobimetallische Komplex **114** ermöglicht die effiziente Umsetzung mit (Hetero)Arylsylaten **32**.



Schema 3.6: Tautomerengleichgewicht und hypothetische Komplexbildung mit PinP(O)H (**110a**) in der palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung mit Arylsylaten **32**.

3.5 Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen

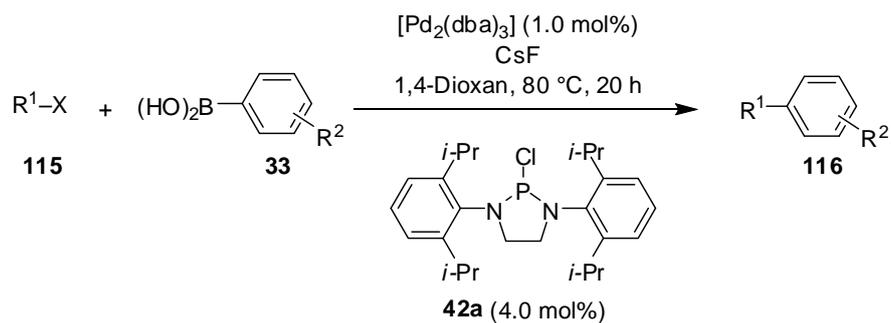
3.5.1 Einführung

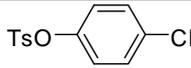
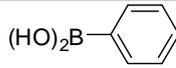
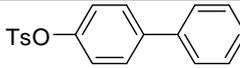
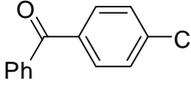
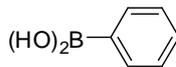
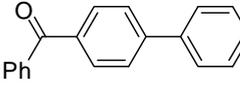
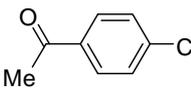
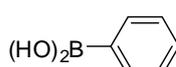
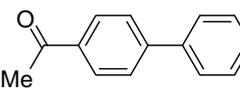
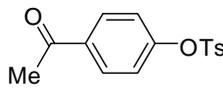
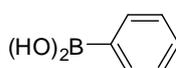
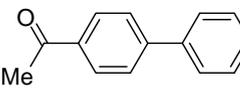
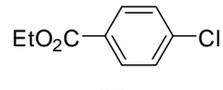
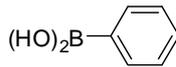
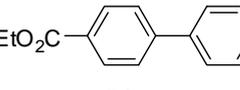
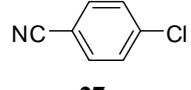
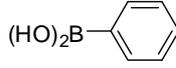
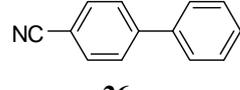
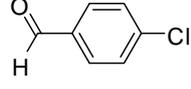
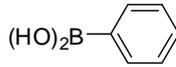
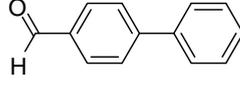
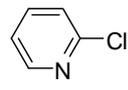
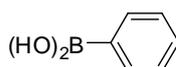
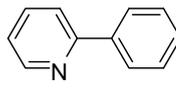
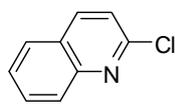
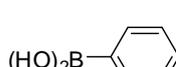
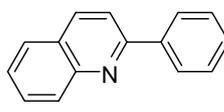
Die Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung gehört zu den wertvollsten und am häufigsten verwendeten Kreuzkupplungsreaktionen in der organischen Synthesechemie, da sie eine ausgezeichnete Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweist.^{56,57} Zudem stellen die verwendeten Boronsäuren, Boronsäureester und Borate meist präparativ einfach zugängliche Startmaterialien dar, die durch ihre hohe Stabilität langfristig lagerbar sind.⁵⁸ Die Entwicklung allgemein anwendbarer Katalysatorsysteme für die Umsetzung von Chlorarenen **27** stellt hierbei einen wichtigen Schwerpunkt aktueller Forschungsanstrengungen dar.³⁴

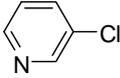
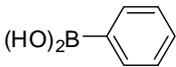
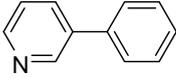
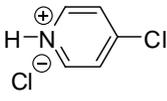
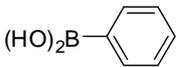
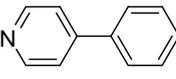
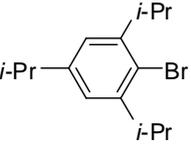
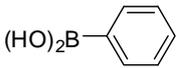
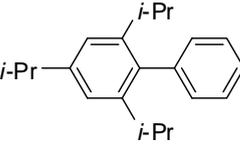
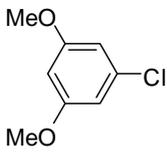
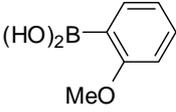
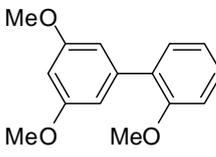
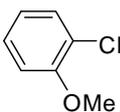
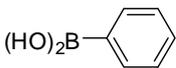
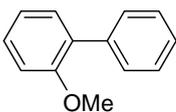
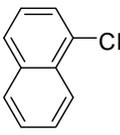
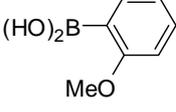
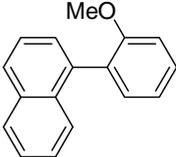
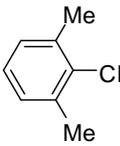
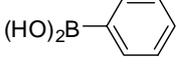
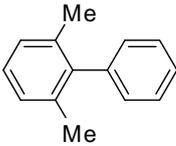
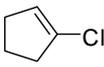
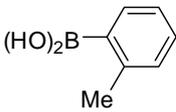
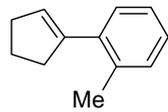
In unserer Arbeitsgruppe konnte die erfolgreiche Verwendung von HASPO **39g** und Diaminochlorphosphan **42b** als Ligandvorläufer in palladiumkatalysierten Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen mit Chlorarenen **27** aufgezeigt werden.⁸⁴ Eine erhebliche Limitierung der funktionellen Gruppentoleranz lag jedoch durch die Verwendung von KO*t*-Bu als Base vor. Später etablierte unsere Arbeitsgruppe das sterisch anspruchsvolle Diaminochlorphosphan **42a** als hochpotenten Ligandvorläufer in palladiumkatalysierten Buchwald–Hartwig-Aminierungen und α -Arylierungen von Ketonen mit Chlorarenen **27**.⁹² Die katalytische Aktivität des mittlerweile kommerziell verfügbaren Diaminochlorphosphans **42a**⁹⁰ in Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen unter milden Reaktionsbedingungen sollte daher studiert werden.

3.5.2 Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen mit einem Diaminochlorphosphan als Ligandvorläufer

Ausgehend von vorangegangenen Optimierungsstudien durch *Born* dem es, unter Verwendung des Diaminochlorphosphans **42a** in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel und wasserfreiem Cäsiumfluorid als aktivierender Base, möglich war, ein tri-*ortho*-substituiertes Biaryl aufzubauen, wurde das Anwendungsspektrum auf funktionalisierte Chlor(hetero)arene **27** weiterführend untersucht (Tabelle 3.14).¹⁷⁴ Zusätzliche Versuche zur Optimierung der Katalyseaktivität durch Lösungsmittelvariation und dem Ersatz der teureren Lewis-Base CsF durch kostengünstigere Alternativen, wie NaF, KF, Carbonate, Hydroxide oder Phosphate, brachten jedoch keine signifikante Verbesserung.

Tabelle 3.14: Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen mit Diaminochlorphosphan **42a** als Ligandvorläufer.^[a]

Eintrag	115	32	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 32o	 33a	 111e	72%
2	 27r	 33a	 26w	98%
3				99%
4	 27s	 33a	 26x	81% ^[b]
5				70% ^[c]
6				74% ^[d]
7				95% ^[e]
8	 32t	 33a	 26x	50%
9	 27t	 33a	 26p	98%
10	 27u	 33a	 26w	96%
11	 27h	 33a	 26o	86%
12	 27n	 33a	 81b	86%
13	 27v	 33a	 26s	90%

Eintrag	115	33	Produkt	Isolierte Ausbeute
14	 27e	 33a	 26q	88% [f]
15	 27w	 33a	 26y	91%
16	 61d	 33a	 26z	80%
17	 27p	 33c	 111r	89%
18	 27w	 33a	 111o	56%
19	 27x	 33c	 116a	93%
20	 27d	 33a	 26j	55%
21	 117	 33d	 116b	83%

[a] Reaktionsbedingungen: **115** (1.0 Äquiv.), **33** (1.5 Äquiv.), [Pd₂(dba)₃] (1.0 mol%), **42a** (4.0 mol%), 1,4-Dioxan, 80 °C, 20 h. [b] [Pd₂(dba)₃] (0.5 mol%). [c] 60 °C. [d] [Pd(OAc)₂] (2.0 mol%). [e] [Na₂PdCl₄] (2.0 mol%). [f] KO^t-Bu anstatt CsF.

Die Tabelle 3.14 verdeutlicht die Kompatibilität des entwickelten Katalysators mit wichtigen Funktionalitäten, die erst in Kombination mit der milden anorganischen Base Cäsiumfluorid ermöglicht werden konnte.

Mit 4-Chlorphenyltosylat (**32o**) als eingesetztem Substrat konnte gezeigt werden, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das Chlorid eine bessere Abgangsgruppe als Tosylat darstellt (Eintrag 1). Die Verwendung von Keton **27r** ergab das gewünschte Produkt **26w** in praktisch quantitativer Ausbeute (Eintrag 2). Ebenso wurde durch die milden Reaktionsbedingungen ein enolisierbares Keton als funktionelle Gruppe toleriert (Eintrag 3). Das Produkt **26x** konnte in einer hervorragenden Ausbeute von 99% isoliert werden. Eine Reduzierung der Katalysatorbeladung auf 1.0 mol% Palladium, oder Temperatureniedrigung auf 60 °C, lieferte das Biphenyl **26x** in immer noch guten Ausbeuten von 81% bzw. 70% (Einträge 2 und 3). Der verwendete Palladium(0)-Vorläufer konnte ebenso durch einfache Palladium(II)-Salze ersetzt werden. $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$ war hierbei katalytisch leistungsstärker als $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, was die isolierten Ausbeuten von 95% versus 74% widerspiegeln (Einträge 7 und 8). Desweiteren konnten Substrate mit Ester- und Cyanofunktionalitäten effizient umgesetzt werden (Einträge 9 und 10). Die hohe Toleranz gegenüber einer ungeschützten Aldehydgruppe erlaubte die Darstellung von 4-Biphenylcarbaldehyd (**26o**) in guter Ausbeute von 86% (Eintrag 11). Die Arylierungsprodukte ausgehend von 2-Chlorpyridin (**27n**) und 2-Chlorchinolin (**27v**) wurden in sehr guten Ausbeuten von 85% und 90% isoliert (Einträge 12 und 13). Um 3-Chlorpyridin **27e** erfolgreich zu funktionalisieren, war die Verwendung von Kalium-*tert*-butylat als Base essentiell. Das Produkt **26q** konnte in einer Ausbeute von 88% erhalten werden (Eintrag 14).⁸⁴ Bei Verwendung von CsF konnte das gewünschte Produkt **26q** nur in Spuren gaschromatographisch nachgewiesen werden. 4-Chlorpyridin (**27w**) wurde in seiner kommerziell erhältlichen Form als Hydrochlorid direkt in der Suzuki–Miyaura-Reaktion mit Phenylboronsäure (**33a**) eingesetzt und ergab den funktionalisierten Heterocyclus **26y** in guter Ausbeute von 91% (Eintrag 15).

Die Methodik ist nicht auf Chloride **27** beschränkt, wie anhand der Umsetzung der sterisch anspruchsvollen Bromverbindung **61d** demonstriert werden konnte (Eintrag 16). Desweiteren wurden einige elektronenreiche Chlorarene **27** erfolgreich gekuppelt (Einträge 17 und 18). Sterisch anspruchsvolles 1-Chlornaphthalin (**27x**) und 2,6-Dimethylchlorbenzol (**27d**) wurden effizient zu den gewünschten Produkten in Ausbeuten von 93% und 55% unter milden Bedingungen umgesetzt (Einträge 19 und 20). Bemerkenswerterweise konnte das alkenylische Chlorid **117** mit *ortho*-Tolylboronsäure (**33d**) in guter isolierter Ausbeute von 83% aryliert werden (Eintrag 21). Die sterisch sehr anspruchsvolle Mesitylboronsäure (**33e**) reagierte unter den gewählten Bedingungen jedoch nicht.

Da die hier vorgestellten Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen, mit Ausnahme von 3-Chlorpyridin (**27e**) (Eintrag 14), in Abwesenheit einer Alkoxidbase erfolgreich

durchführbar sind, erscheint die Beteiligung eines Diaminoxyphosphans (DAOP) **43c** an der Bildung der katalytisch aktiven Spezies wenig wahrscheinlich (siehe Kapitel 1.2.5). Der dreiwertige Phosphor des Diaminochlorphosphans **42a** koordiniert demnach entweder direkt an das Palladium, oder es erfolgt eine Insertion des Übergangsmetalls in die P-Cl-Bindung.^{107,174}

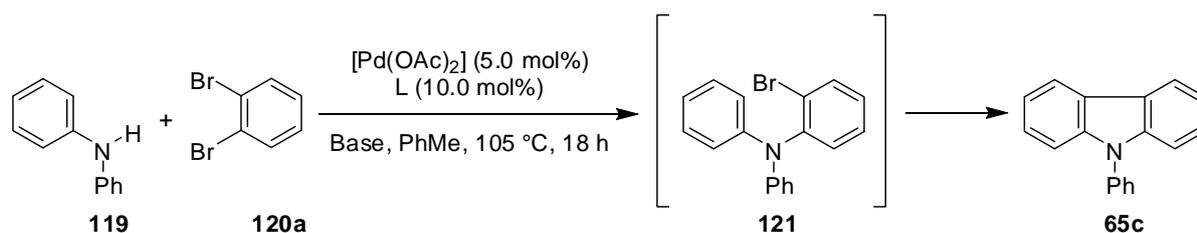
3.6 Palladiumkatalysierte Synthese anellierter *N*-Heterocyclen über Domino-N–H/C–H-Bindungsaktivierungen

3.6.1 Einführung

Anellierte *N*-Heterocyclen stellen wichtige Substrukturen in zahlreichen biologisch aktiven Verbindungen dar und sind daher von großer Relevanz für die medizinische Chemie.¹⁴⁰ Als prominente Beispiele seien hier Indol (Benzo[*b*]pyrrol) **9**, Carbazol (Benzo[*b*]indol) **65** und Chinolin (Benzo[*b*]pyridin) **118** aufgeführt, für deren Darstellung und gezielte Funktionalisierung zahlreiche Synthesestrategien entwickelt wurden. Ein wichtiger Fortschritt auf diesem Gebiet war die Entwicklung von Methoden für den allgemeinen Einsatz einfach zugänglicher, aber weniger reaktiver Chlorarene **27**^{34,35} in intra- und intermolekularen direkten Arylierungen, die ökonomische und umweltschonendere Alternativen zu „traditionellen“ Kreuzkupplungsreaktionen bieten.^{115,134} Bislang wurde allerdings nur ein begrenzter Dominoprozess beschrieben, welcher auf einer übergangsmetallkatalysierten Kupplung eines Bromids und einer direkten Arylierung mit einem Chlorid beruht.¹³⁹ Hieraus ergab sich die Motivation, eine Dominoreaktion zu entwickeln, die eine regioselektive Synthese anellierter *N*-Heterocyclen unter Verwendung kostengünstiger 1,2-Dichlor(hetero)arene **112** ermöglicht.

3.6.2 Reaktionsoptimierung der Dominoreaktion

Um die geplante Dominotransformation zu verwirklichen, wurden aus verschiedenen Liganden *in-situ* gebildete Palladiumkomplexe in der Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol (**120a**) mit Diphenylamin (**119**) in Toluol als Lösungsmittel bei erhöhter Reaktionstemperatur untersucht (Tabelle 3.15). Nach erfolgter Aminierung sollte eine abschließende Cyclisierung von Intermediat **121** mittels C–H-Bindungsfunktionalisierung das Carbazol **65c** als Endprodukt ergeben.

Tabelle 3.15: Optimierung der Domino-N–H/C–H-Bindungsaktivierungen.^[a]

Eintrag	L		Base	Isolierte Ausbeute
1	SHIMesCl	8c	NaOt-Bu	9% ^[b]
2	HIMesCl	8b	NaOt-Bu	6% ^[b]
3	SHIPrCl	8d	NaOt-Bu	80%
4	HIPrCl	8a	NaOt-Bu	94%
5	PPh ₃	12a	NaOt-Bu	94%
6	P(<i>p</i> -Tol) ₃	12j	NaOt-Bu	95%
7	P(<i>o</i> -Tol) ₃	12g	NaOt-Bu	6% ^[b]
8	PCy ₃	12h	NaOt-Bu	96%
9	PCy ₃	12h	KOAc	---
10	PCy ₃	12h	K ₂ CO ₃	---
11	PCy ₃	12h	K ₃ PO ₄	8% ^[b]

[a] Reaktionsbedingungen: **119** (1.2 mmol), **120a** (1.0 mmol), Base (3.0 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), Ligand (10.0 mol%), Toluol, 105 °C, 18 h. [b] GC-Umsatz.

Neben NHC-Vorläufern **8** wurden elektronenreiche Phosphane **12** mit unterschiedlichem sterischen Anspruch getestet. Sämtliche Reaktionen mit markantem Umsatz wurden aufgearbeitet, da neben dem gewünschten Carbazol **65c** in einigen Fällen auch nicht-cyclisierte Aminierungsprodukte bzw. hydro-dehalogenierte Verbindungen massenspektrometrisch detektiert wurden. Imidazolium-Salz **8a** und preiswertes Triphenylphosphan (**12a**) katalysierten die Reaktion mit jeweils 94% isolierter Ausbeute (Einträge 4 und 5). Eine geringfügige Verbesserung konnte mit dem *para*-tolylsubstituierten Phosphan **12j** erzielt werden (Eintrag 6). Wurde hingegen Tri-*ortho*-tolylphosphan (**12g**) als Ligand verwendet, so brach der Reaktionsumsatz auf 6% ein (Eintrag 7). Das beste Ergebnis, von 96% isolierter Ausbeute an *N*-Phenylcarbazol (**65c**), wurde mit dem elektronenreichen PCy₃ (**12h**) erreicht (Eintrag 8). Versuche die nucleophile Base NaO-*t*Bu durch mildere Basen, wie KOAc, K₂CO₃, oder K₃PO₄ zu ersetzen, waren jedoch nicht erfolgreich (Einträge 9 bis 11).

Neben der bereits beschriebenen Möglichkeit, das Dibromid **120a** in dieser Carbazolsynthese einzusetzen, konnten auch 1-Chlor-2-iodbenzol (**120b**) und 1-Brom-2-chlorbenzol (**120c**) erfolgreich verwendet werden (Einträge 1 und 2). Selbst das preiswerte 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) lieferte effizient in 85% Ausbeute das gewünschte Carbazol **65c** (Eintrag 3).¹⁹⁹ Die Methode ist nicht auf Halogenarene beschränkt, was durch die erfolgreiche Verwendung von Pyrazin-Derivat **120e** eindrucksvoll bestätigt werden konnte (Eintrag 4). Da Carboline häufig in biologisch aktiven Verbindungen auftreten, ist es bemerkenswert, dass Dichlorpyridin **120f** in einer hoch regioselektiven Reaktion zum trifluormethylsubstituierten Heterocyclus **65e** umgesetzt wurde (Eintrag 5).²⁰⁰ Die eindeutige Festlegung der Konnektivität über NMR-Experimente gestaltete sich problematisch. Jedoch wurden Einkristalle der Verbindung **65e** erhalten, so dass die Struktur über eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abbildung 3.4).

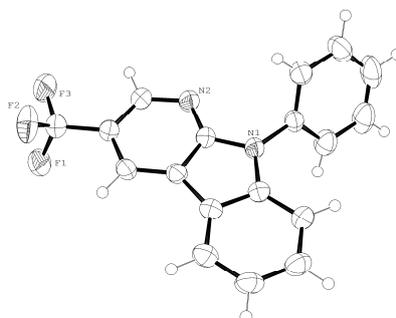


Abbildung 3.4: ORTEP-Darstellung des Carbolins **65e**.

Weiterhin war das Indolderivat **65f** durch eine direkte Alkenylierung unter Verwendung von Dibromalken **120g** in 77% bzw 78% isolierter Ausbeute zugänglich (Einträge 6 und 7).

Biologisch aktive Carbazole weisen häufig eine unsubstituierte N–H-Funktionalität auf.¹³⁶ Bisherige Carbazolsynthesen auf der Basis sequentieller direkter Arylierungen tolerierten jedoch bislang primäre Amine als Ausgangsmaterialien nicht. Folgerichtig erforderten diese auf C–H-Bindungsfunktionalisierungen beruhenden Zugänge zu natürlich vorkommenden Carbazolen aufwendige Schutzungs-/Entschützungsstrategien.²⁰¹ Auch unter den in Tabelle 3.16 aufgeführten Reaktionsbedingungen wurde mit dem primären Amin **122a** keine direkte Arylierung erreicht. Das nach einem exklusiven Aminierungsschritt gebildete Produkt **123** wurde in 94% isoliert (Eintrag 8).

3.6.4 Reaktionsoptimierung der Dominoreaktion für primäre Amine

Um einen Zugang zu *N*-ungeschützten Carbazolen in einer direkten Arylierungs-Dominoreaktion zu eröffnen, wurden verschiedene Base-Lösungsmittel-Kombinationen untersucht (Tabelle 3.17).

Tabelle 3.17 Optimierungsstudie zur Synthese *N*-ungeschützter Carbazole **65**.^[a]

Cc1ccc(N)cc1 (**122a**) + Clc1cc(Br)ccc1 (**120c**) $\xrightarrow[\text{Base, Solvens, } T, 18 \text{ h}]{[\text{Pd}(\text{OAc})_2] (5.0 \text{ mol}\%), \text{PCy}_3 (\text{12h}) (10.0 \text{ mol}\%)}$ Cc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2 (**65g**)

Eintrag	Solvens	Base	<i>T</i> [°C]	c [M]	Isolierte Ausbeute
1	NMP	K ₃ PO ₄	130	1.0	25% ^[b]
2	NMP	K ₃ PO ₄	130	0.5	69%
3	NMP	K ₃ PO ₄	130	0.1	81%
4	NMP	K ₃ PO ₄	100	0.1	53%
5	NMP	K ₂ CO ₃	130	0.1	76%
6	DMF	K ₃ PO ₄	130	0.1	6% ^[b]
7	DMPU	K ₃ PO ₄	130	0.1	< 2% ^[b]
8	DMA	K ₃ PO ₄	130	0.1	79%
9	DMA	K ₂ CO ₃	130	0.1	60%
10	DMA	Cs ₂ CO ₃	130	0.1	51%

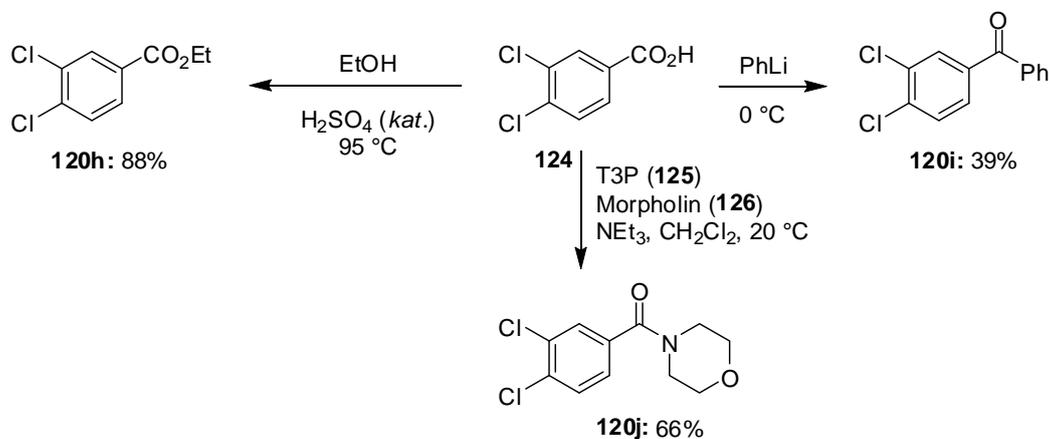
[a]Reaktionsbedingungen: **122a** (1.2 mmol), **120c** (1.0 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol), (**12h**) (10 mol%), Base (2.2 mmol), Solvens, 100-130 °C, 18 h. [b] GC-Umsatz.

Die Substitution von Toluol durch polar-aprotische Lösungsmittel, wie *N*-Methylpyrrolidon (NMP) oder Dimethylacetamid (DMA) war entscheidend für die erfolgreiche Verwendung von *para*-Toluidin (**122a**) in der angestrebten Dominoreaktion mit Haloaren **120c** (Tabelle 3.17). Vorteilhafterweise konnten nun auch mildere anorganische Basen verwendet werden, wobei sich K₃PO₄ als am besten geeignet herausstellte. Da bei höherer Verdünnung durchgeführte Reaktionen bessere Ausbeuten lieferten, wurden sämtliche Versuche bei einer Konzentration von 0.1 M bezüglich des Haloarens **120c** erprobt (Eintrag 3). Eine Temperaturabsenkung auf 100 °C führte zu einer geringeren Ausbeute des Produkts **65g** von 53% (Eintrag 4). Während DMF und DMPU die Katalyse inhibierten, konnte mit NMP als Solvens und der Base Kaliumphosphat das gewünschte *N*-ungeschützte Carbazol **65g** in guter Ausbeute von 81% isoliert werden (Eintrag 3). Bei Verwendung anderer Basen, wie K₂CO₃

und Cs_2CO_3 , wurden in DMA verminderte Umsätze festgestellt. Zudem traten verstärkt Aminierungs- und Hydrodehalogenierungs-Nebenprodukte auf (Einträge 9 und 10).

3.6.5 Darstellung funktionalisierter *ortho*-Dichlorarene

Der Ersatz der starken Base NaOt-Bu durch milderes K_3PO_4 legte die Verwendung funktionalisierter 1,2-Dichlorarene **120** in der entwickelten Carbazol-Synthese nahe. Ausgehend von kommerziell erhältlichlicher 3,4-Dichlorbenzoesäure (**124**) wurden deshalb Substrate mit wichtigen funktionellen Gruppen hergestellt (Schema 3.7). Die Estersubstituierte Verbindung **120h** wurde in guter Ausbeute von 88% in einer säurekatalysierten Veresterung mit Ethanol erhalten. Zur Darstellung von Benzophenonderivat **120i** wurde die Benzoesäure **124** bei 0 °C mit Phenyllithium umgesetzt. Das gewünschte Keton **120i** konnte in mäßiger Ausbeute von 39% isoliert werden. Zum Aufbau einer Amid-Funktionalität wurde die Benzoesäure **124** mit dem cyclischen Phosphorsäureester T3P[®] (2-Propylphosphorsäureanhydrid) **125**²⁰² als Kupplungsreagenz und Morpholin (**126**) bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Das Produkt **120j** konnte nach Umkristallisieren in 66% Ausbeute isoliert werden.



Schema 3.7: Synthese der funktionalisierten *ortho*-Dichlorarene **120h**, **120i** und **120j**.

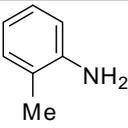
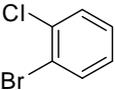
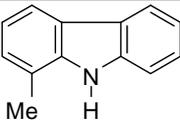
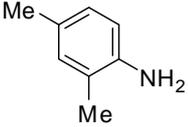
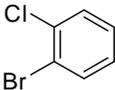
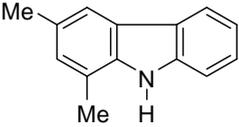
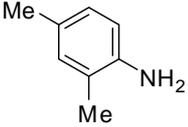
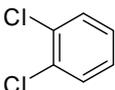
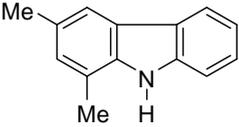
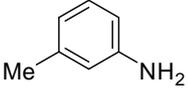
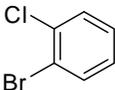
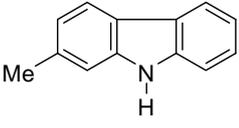
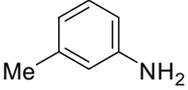
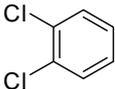
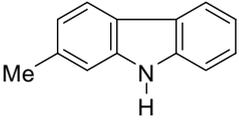
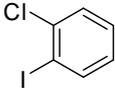
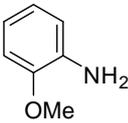
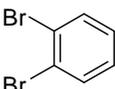
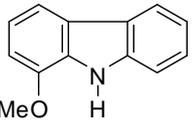
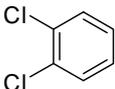
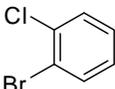
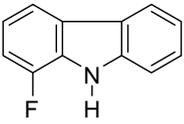
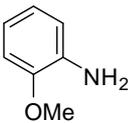
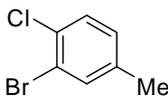
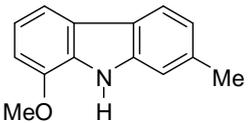
3.6.6 Anwendungsbreite der Dominoreaktion zur Synthese N-H-ungeschützter Carbazole

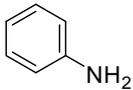
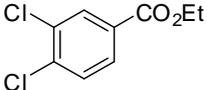
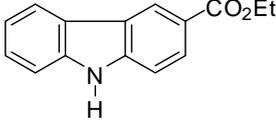
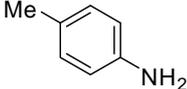
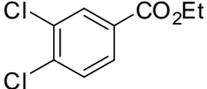
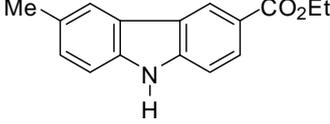
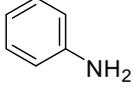
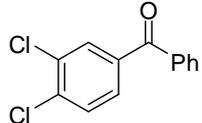
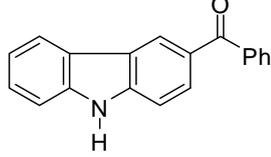
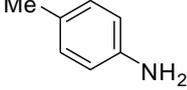
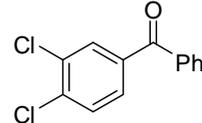
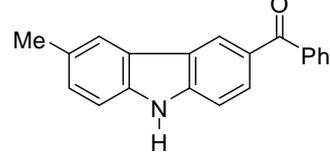
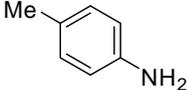
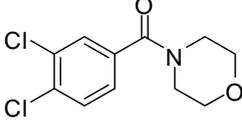
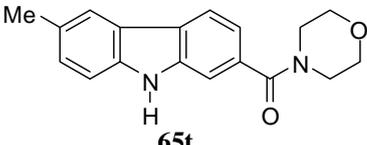
Es konnten verschiedenartige elektronenreiche Amine **122** in mittleren bis guten Ausbeuten zu den gewünschten *N*-ungeschützten Carbazolen **65** umgesetzt werden (Tabelle 3.18). Dabei

wurden sogar sterisch anspruchsvollere Anilinderivate **122** toleriert (Einträge 7, 8 und 9). Unter den Reaktionsbedingungen reagierten sowohl iodierte **120b** als auch bromierte Chlorarene **120c** in vergleichbaren Ausbeuten wie das kostengünstige 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) (Einträge 13 *versus* 14 und 15). Die geringere Ausbeute bei Verwendung von 2-Chloriodbenzol (**120b**) resultierte vermutlich aus der verstärkten Tendenz zur Ausbildung der hydrodehalogenierten Verbindung (Eintrag 12). Ein fluorsubstituiertes Carbazol **65n** konnte ebenfalls in guter Ausbeute von 80% isoliert werden (Eintrag 15).²⁰³

Tabelle 3.18: Palladiumkatalysierte Dominoreaktion zur Darstellung von N-H-Carbazolen **65**.^[a]

Eintrag	122	120	Produkt	Isolierte Ausbeute
1				77%
2	122b			53%
3				67%
4	122b			81%
5				74%
6				71%

Eintrag	122	120	Produkt	Isolierte Ausbeute
7	 122d	 120c	 65j	56%
8	 122e	 120c	 65k	66%
9	 122e	 120d	 65k	63%
10	 122f	 120c	 65l	63%
11	 122f	 120d	 65l	75%
12		 120b		69%
13	 122g	 120a	 65m	68%
14		 120d		64%
15	 122h	 120c	 65n	80%
16	 122g	 120k	 65o	80%

Eintrag	122	120	Produkt	Isolierte Ausbeute
17	 122b	 120h	 65p	62%
18	 122a	 120h	 65q	57%
19	 122b	 120i	 65r	77%
20	 122a	 120i	 65s	76%
21	 122a	 120j	 65t	71%

[a] Reaktionsbedingungen: **122** (1.2 mmol), **120** (1.0 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), PCy₃ (**12h**) (10.0 mol%), K₃PO₄ (3.0 mmol), NMP, 130 °C, 18 h.

Bei Verwendung der Bromverbindung **120k** wurde eine hoch regioselektive Bildung des Carbazols **65o** beobachtet (Eintrag 16). Die Annahme, dass im ersten Schritt der Aminierung das Bromid als bessere Abgangsgruppe fungiert und im abschließenden Cyclisierungsschritt das Chlorid ersetzt wird, konnte durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 3.5, links). Die eingangs synthetisierten Startmaterialien **120h** und **120i** wurden den Reaktionsbedingungen unterworfen, wobei die funktionalisierten Carbazole **65** in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten wurden (Einträge 17 bis 19). Nachdem NMR-spektroskopische Untersuchungen eine eindeutige Strukturaufklärung nur unter Vorbehalt ermöglichten, wurde eine Röntgeneinkristallstruktur des *N*-ungeschützten Carbazols **65q** angefertigt (Abbildung 3.5, rechts).

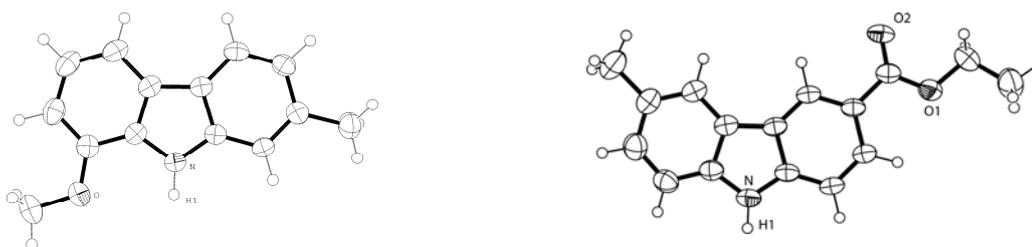


Abbildung 3.5: ORTEP-Darstellungen der Carbazole **65o** (links) und **65q** (rechts).

Hierbei sollte in den Verbindungen **120h**, **120i** und **120j** die schwächste C–Cl-Bindung, also Position 4, durch die Präsenz mesomerer elektronenziehender Gruppen für die Aminierungsreaktion aktiviert werden. Auch die Umsetzung der amidfunktionalisierten Dichlorverbindung **120j** lieferte nur ein einziges Produkt. Das Carbazol **65t** wurde in guter Ausbeute von 71% nach erfolgter Säulenchromatographie erhalten (Eintrag 21), und seine Konnektivität mittels Einkristallstrukturanalyse eindeutig bestimmt (Abbildung 3.6).

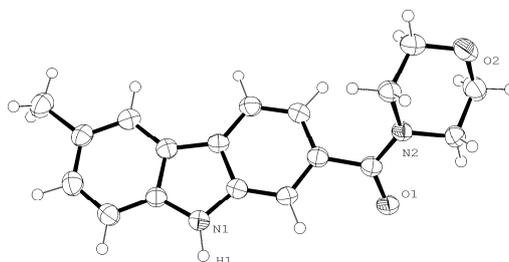
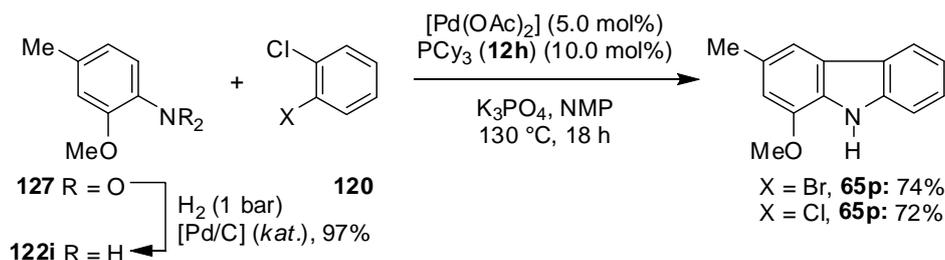


Abbildung 3.6: ORTEP-Darstellung des Carbazols **65t**.

3.6.7 Dominoreaktion zur Synthese von *Murrayafolin A*

Abschließend konnte die erarbeitete Vorschrift zur effizienten Synthese des cytotoxischen Naturstoffes *Murrayafolin A* (**65p**) genutzt werden,¹³⁶ ohne Schutzgruppentransformationen anwenden zu müssen (Schema 3.8). Das durch palladiumkatalysierte Hydrierung einfach zugängliche 2-Methoxy-4-methylanilin (**122i**), konnte in das gewünschte Alkaloid unter Verwendung von 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) in guter isolierter Ausbeute von 72% umgesetzt werden.



Schema 3.8: Synthese von *Murrayafolin A* (**65p**) über Domino-N–H/C–H-Bindungsfunktionalisierungen.

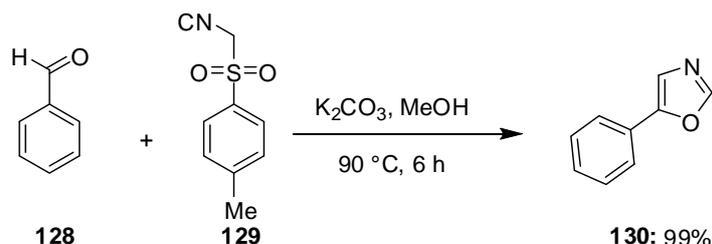
3.7 Palladiumkatalysierte C–H-Bindungsfunktionalisierung mit Aryltosylaten

3.7.1 Einführung

Die gezielte Synthese heterocyclischer Verbindungen stellt einen wesentlichen Aspekt in der präparativen organischen Chemie dar. Eine Vielzahl an wertvollen Synthesestrategien für heterocyclische Systeme wurde bereits etabliert, deren Optimierung hinsichtlich Effizienz und Anwendungsbreite unter Verwendung kostengünstiger Substrate von großer Bedeutung ist. Einen Ansatz für die kombinatorische Chemie bieten hierbei Multikomponentenreaktionen (MCRs), in denen drei oder mehr Startmaterialien zu einem Produkt selektiv reagieren.²⁰⁴ Die beispielhafte Weiterentwicklung der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden **70** mit Alkinen **1** nach *Huisgen*¹⁵¹ zur regioselektiven kupfer-¹⁵² oder komplementären rutheniumkatalysierten¹⁵⁵ [3+2]-Cycloaddition („Click“-Reaktionen), ermöglichte hierbei einen regioselektiven und effizienten Zugang zu disubstituierten 1,2,3-Triazolen **72**. „Traditionelle“ Kreuzkupplungen von halogenierten oder metallierten heterocyclischen Substraten erfordern den stöchiometrischen Einsatz hochreaktiver, metallorganischer Reagenzien, was den Zugang mittels dieser Strategien wesentlich beschränkt.¹⁴¹ Neue Impulse auf dem Gebiet der direkten Arylierung von Heteroaromaten haben in den letzten Jahren in der Synthesechemie besonders an Bedeutung gewonnen, da die direkte Funktionalisierung von C–H-Bindungen sowohl ökologisch als auch ökonomisch aussichtsreich ist.¹¹⁵ Aufbauend auf der ersten erfolgreichen Verwendung von Aryltosylaten **32** in der dirigierten direkten C–H-Aktivierung mit Rutheniumkatalysatoren,¹⁷⁵ sollte eine bislang unbekannte Methodik zur direkten Arylierung von Heteroarenen mit preiswerten und divers zugänglichen Tosylaten **32** entwickelt werden.

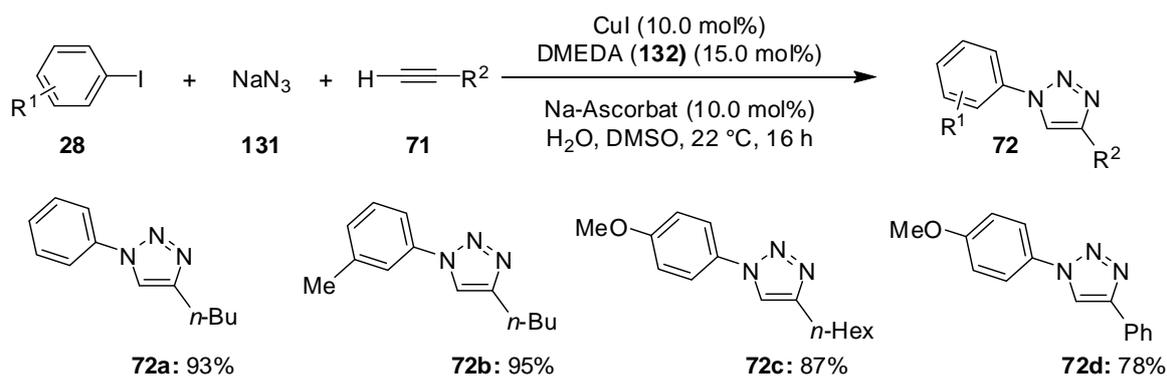
3.7.2 Synthese kommerziell nicht erhältlichlicher Startmaterialien

Die folgenden in der direkten Arylierung verwendeten Heterocyclen wurden gemäß literaturbekannter Vorschriften dargestellt. 5-Phenyloxazol (**130**) konnte durch eine van-Leussen-Synthese in nahezu quantitativer Ausbeute von 99% erhalten werden (Schema 3.9).²⁰⁵



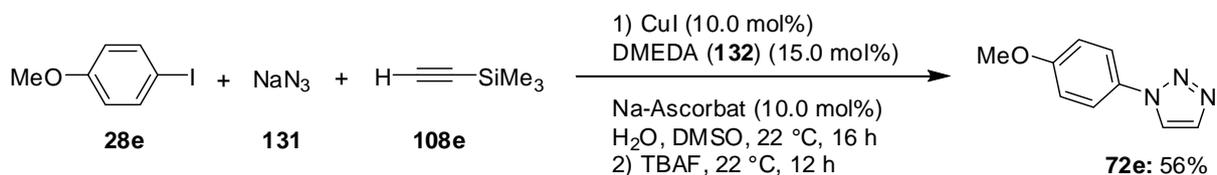
Schema 3.9: Darstellung von 5-Phenyloxazol (**130**).²⁰⁵

Die benötigten 1,2,3-Triazole wurden nach einer Vorschrift von *Liang* synthetisiert (Schemata 3.10 und 3.11).²⁰⁶ Zur Darstellung der 1,4-diarylierten Triazole **72a** bis **72d** wurden Iodarene **28** in einer Eintopfreaktion mit Natriumazid (**131**) und dem jeweiligen terminalen Alkin **71** in einer deoxygenierten Mischung aus Wasser und DMSO bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Als Katalysator diente Kupferiodid mit *N,N*-Dimethylethylen-1,2-diamin (**132**) als Ligand sowie Natriumascorbat. Die gewünschten *N*-arylierten 1,2,3-Triazole **72** konnten in hohen Ausbeuten von 78-95% isoliert werden (Schema 3.10).



Schema 3.10: Synthese der diarylsubstituierten 1,2,3-Triazole **72a**, **72b**, **72c** und **72d**.²⁰⁶

Zur Synthese von **72e** wurde das nach abgelaufener „Click“-Reaktion erhaltene Rohprodukt mit einer TBAF-Lösung behandelt, um nach Abspaltung der TMS-Gruppe das mono-substituierte Triazol **72e** in einer Gesamtausbeute von 56% zu erhalten (Schema 3.11).

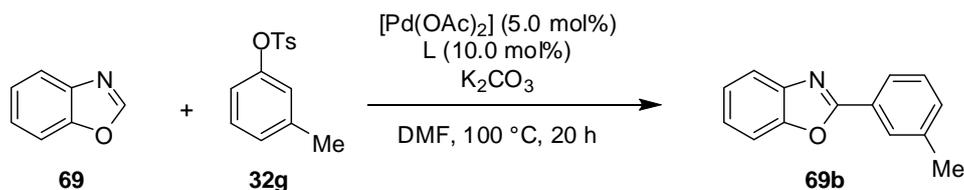


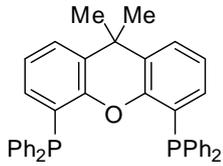
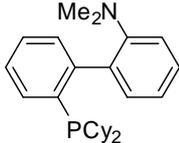
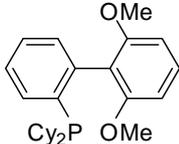
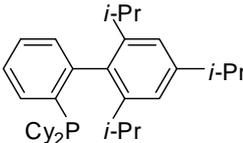
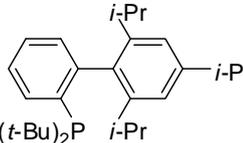
Schema 3.11: Synthese des monoarylierten 1,2,3-Triazols.

Bei der Aufarbeitung aller 1,2,3-Triazole **72** wurde durch mehrmaliges Waschen mit wässriger Ammoniak-Lösung explizit auf die vollständige Entfernung des Kupfers geachtet.

3.7.3 Reaktionsoptimierung der direkten Arylierung von Benzoxazol mit Tosylaten

Die direkte Funktionalisierung von Benzoxazol (**69**) mit Iod-²⁰⁷ und Bromarenen²⁰⁸ stellt eine wertvolle Synthesemethodik dar. Erst kürzlich berichtete die Gruppe um *Daugulis* von einer palladiumkatalysierten C–H-Bindungs-funktionalisierung mit Chlorarenen **27**.¹⁴⁷ Die Verwendung von Pseudohalogeniden in direkten Arylierungen ist jedoch bislang auf den Einsatz kostenintensiver, hydrolyselabiler Triflate **30** erheblich begrenzt.¹⁴⁹ Es erschien deshalb lohnenswert, preiswerte Tosylate **32** in direkten C–H-Bindungstransformationen einzusetzen. Um ein geeignetes Katalysatorsystem für die anspruchsvolle direkte Arylierung von Benzoxazol (**69**) mit dem für eine oxidative Addition nicht-aktiviertem Aryltosylat **32g** zu finden, wurden zuerst verschiedene Liganden in Anwesenheit der milden anorganischen Base K₂CO₃ in DMF als Lösungsmittel verglichen (Tabelle 3.19). Ohne Ligand zeigte die Reaktion keinerlei Umsatz (Eintrag 1). NHC-Vorläufer **8a**, sowie die elektronenreichen Phosphane **12j**, **12h** und **12d** stellten inaktive Katalysatorsysteme dar (Einträge 2 bis 5). Ebenso konnte mit dem CataCXium[®]-Ligand *n*-BuAd₂P (**12e**), welcher bereits in der palladiumkatalysierten direkten Funktionalisierung verschiedener C–H-acider Heterocyclen mit Chlorarenen **27** erfolgreich eingesetzt wurde,¹⁴⁷ das Produkt **69b** nur in Spuren detektiert werden (Eintrag 6). Katalysatoren der arylsubstituierten bidentaten Phosphanliganden BINAP (**12k**), dppf (**12l**), dppe (**12m**) und Xantphos (**12n**) zeigten verschwindend geringe Aktivität (Einträge 7 bis 10). Mit einem Wechsel zu den von *Buchwald* und Mitarbeitern entwickelten elektronenreichen Biphenylphosphanliganden Dave-Phos (**12b**) und S-Phos (**12o**) konnte das Produkt **69b** in moderaten Ausbeuten isoliert werden (Einträge 11 und 12). Interessanterweise konnte nur unter Verwendung von X-Phos (**12p**) eine höhere isolierte Aubeute von 41% erzielt werden, während ein Komplex des *tert*-butylsubstituierten Analogons **12q** inaktiv war (Einträge 13 und 14).

Tabelle 3.19: Ligand-Optimierung der palladiumkatalysierten direkten Arylierung von Benzoxazol (**69**) mit nicht-aktiviertem Tosylat **32g**.^[a]

Eintrag	L	Ausbeute ^[b]	Eintrag	L	Ausbeute ^[b]
1	---	0%	8	dppf 12l	1% ^[c]
2	HIPrCl 8a	0%	9	dppe 12m	1% ^[c]
3	(<i>p</i> -Tol) ₃ P 12j	0%	10	 12n	3% ^[c]
4	PCy ₃ 12h	6%	11	 12b	26% ^[d]
5	<i>t</i> -Bu ₃ P•HBF ₄ 12d	3%	12	 12o	32% ^[d]
6	<i>n</i> -BuAd ₂ P 12e	4%	13	 12p	41% ^[d]
7	<i>rac</i> -BINAP 12k	0% ^[c]	14	 12q	3%

[a] Reaktionsbedingungen: **69** (0.5 mmol), **32g** (0.6 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), Ligand (10.0 mol%), K₂CO₃ (0.75 mmol), DMF, 100 °C, 20 h. [b] *n*-Tridecan als interner Standard. [c] Ligand (5.0 mol%). [d] isolierte Ausbeute.

Da die Verwendung von **12p** in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen mit Tosylaten **32** literaturbekannt und wesentlich vom Lösungsmittel abhängig ist,^{53b} zielte die nächste Optimierung auf eine Untersuchung verschiedener Solventien ab (Tabelle 3.20). Toluol und

tert-Butanol, sowie die polar-aprotischen Lösungsmittel DMPU, NMP und DMA wurden als ungeeignet identifiziert (Einträge 1 bis 5). Die entscheidende Verbesserung konnte durch eine Lösungsmittelkombination aus 1,4-Dioxan oder DMF mit trockenem *tert*-Butanol erreicht werden (Einträge 7 und 9). Die beste isolierte Ausbeute von 65% wurde in einem Gemisch aus *tert*-Butanol und DMF bei 100 °C erzielt (Eintrag 9).

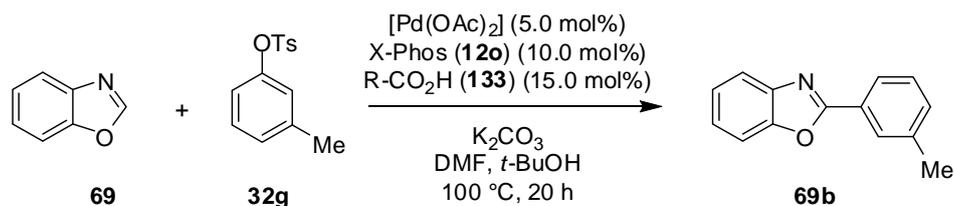
Tabelle 3.20: Studien zum Lösungsmittel in der direkten Arylierung mit Tosylat **32g**.^[a]

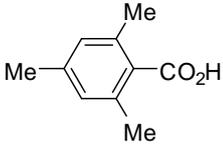
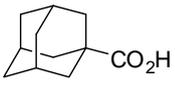
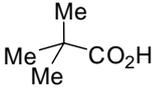
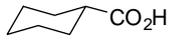
Eintrag	Solvens	Isolierte Ausbeute	Eintrag	Solvens	Isolierte Ausbeute
1	PhMe	8% ^[b]	6	1,4-Dioxan	38%
2	<i>t</i> -BuOH	--- ^[b]	7	1,4-Dioxan/ <i>t</i> -BuOH = 2/1	62%
3	DMPU	5% ^[b]	8	DMF	41%
4	NMP	5% ^[b]	9	DMF/ <i>t</i> -BuOH = 2/1	65%
5	DMA	18% ^[b]			

[a] Reaktionsbedingungen: **69** (0.5 mmol), **32g** (0.6 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), X-Phos (**12o**) (10.0 mol%), K₂CO₃ (0.75 mmol), Solvens, 100 °C, 20 h. [b] GC-Umsatz.

In Anlehnung an Arbeiten von *Echavarren* und *Maseras*,²⁰⁹ sowie der Gruppe um *Fagnou*,²¹⁰ die Carbonat- oder Carboxylat-Vorläufer als Additive in palladiumkatalysierten direkten Arylierungen verwendeten, wurde der Effekt sterisch anspruchsvoller Carbonsäuren **133** untersucht (Tabelle 3.21). Der substöchiometrische Zusatz von Pivalinsäure **133d** zeigte eine beachtliche Reaktivitätssteigerung. So konnte das arylierte Produkt **69b** in exzellenter Ausbeute von 97% dargestellt werden (Eintrag 5). Eine genauere Betrachtung zur Verwendung von Carbonsäuren **133** als Cokatalysatoren in direkten Arylierungen wird in Kapitel 3.9.3 gegeben.

Tabelle 3.21: Carbonsäuren **133** als katalytische Additive in der C–H-Bindungsaktivierung.^[a]



Eintrag	R-CO ₂ H	Isolierte Ausbeute	Eintrag	R-CO ₂ H	Isolierte Ausbeute
1	---	65%	4		64%
2		88%	5		97%
3		91%			

[a] Reaktionsbedingungen: **69** (0.5 mmol), **32g** (0.6 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), X-Phos (**12o**) (10.0 mol%), R-CO₂H **133** (15.0 mol%), K₂CO₃ (0.75 mmol), DMF, *t*-BuOH, 100 °C, 20 h.

Die Verwendung anderer Carbonat-Basen, wie KHCO₃, Na₂CO₃ und Cs₂CO₃, sowie KOAc und K₃PO₄, ergaben in der direkten Funktionalisierung erheblich geringere Umsätze als Kaliumcarbonat (Tabelle 3.22, Einträge 1 bis 6). Die organische Hünig-Base inhibierte die Reaktion nahezu vollständig (Eintrag 7).

Tabelle 3.22: Einfluss von Basen auf die direkte Arylierung von Benzoxazol (**69**).^[a]

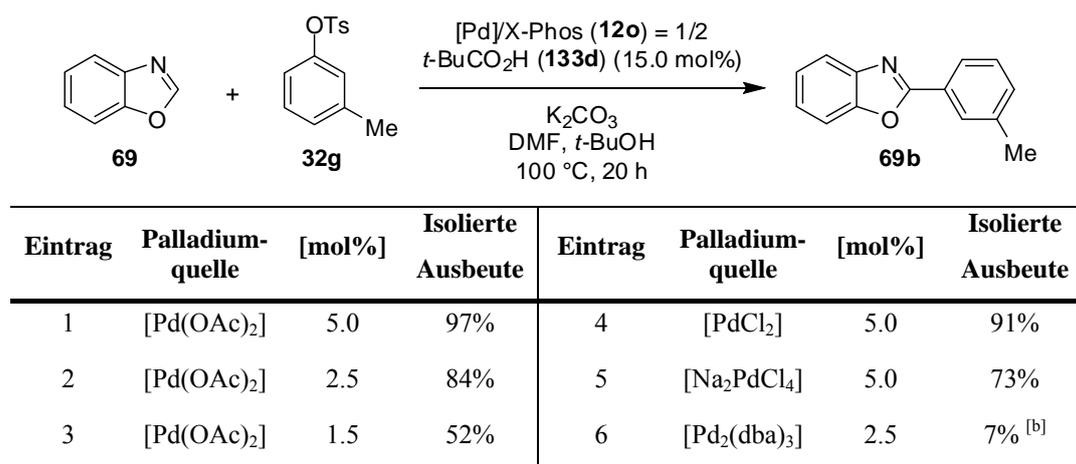
Eintrag	Base	Isolierte Ausbeute	Eintrag	Base	Isolierte Ausbeute
1	K ₂ CO ₃	97%	5	KOAc	48%
2	KHCO ₃	79%	6	K ₃ PO ₄	18% ^[a]
3	Na ₂ CO ₃	46%	7	NEt(<i>i</i> -Pr) ₂	6% ^[a]
4	Cs ₂ CO ₃	24%			

[a] Reaktionsbedingungen: **69** (0.5 mmol), **32g** (0.6 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), X-Phos (**12o**) (10.0 mol%), *t*-BuCO₂H (**133d**) (15.0 mol%), Base (0.75 mmol), DMF, *t*-BuOH, 100 °C, 20 h. [b] GC-Umsatz.

Durch einen Vergleich unterschiedlicher Palladiumvorläufer konnte [Pd(OAc)₂] als aktivste Palladiumquelle bestimmt werden (Tabelle 3.23). Eine Reduzierung der Katalysatorbeladung auf 2.5 mol% ergab das Produkt **69b** in einer guten Ausbeute von 84% (Eintrag 2). Eine

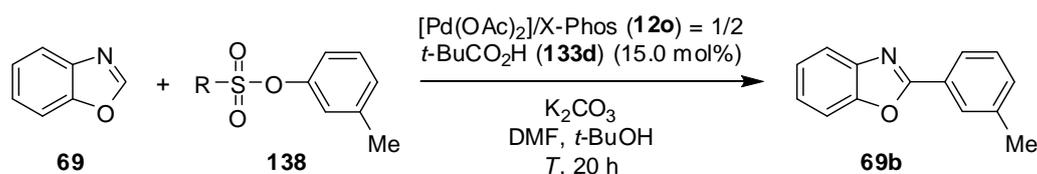
geringere Menge an Palladium katalysierte die Reaktion nur noch zu 52% (Eintrag 3). Bemerkenswerterweise gelang die direkte Arylierung mit weniger reaktivem Palladiumchlorid in sehr guter Ausbeute von 91% (Eintrag 4).³² Mit einem Tetrachloropalladat-Komplex wurde das Produkt in einer mittleren Ausbeute von 73% isoliert (Eintrag 5). Unter Verwendung eines Palladium(0)-Komplexes konnte das Produkt **69b** nur in Spuren gaschromatographisch detektiert werden (Eintrag 6).

Tabelle 3.23: Palladium-Vorläufer in der direkten Arylierung mit Tosylat **32g**.^[a]



[a] Reaktionsbedingungen: **69** (0.5 mmol), **32g** (0.6 mmol), [Pd]/X-Phos (**12o**) = 1/2, *t*-BuCO₂H (**133d**) (15.0 mol%), K₂CO₃ (0.75 mmol), DMF, *t*-BuOH, 100 °C, 20 h. [b] GC-Umsatz.

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden nachfolgend auf verschiedene Sulfonate **138** angewandt, um erste Aussagen über die Substratbreite und Reaktivität verschiedener Abgangsgruppen zu erhalten (Tabelle 3.24).⁵¹ Das Triflat **139c** reagierte in sehr guter Ausbeute zum gewünschten Produkt **69b** (Eintrag 5). Es wies eine vergleichbare Reaktivität zu dem reaktionsträgeren Tosylat **32g** auf und führte bei gleicher Palladiumbeladung von 2.5 mol%, zu 88% *versus* 84% isolierter Ausbeute (Einträge 2 und 6). Benzolsulfonat **139b** zeigte sich unter den Bedingungen ebenso als geeignete Abgangsgruppe (Eintrag 7). Das Sulfonat mit einer sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppe **139d** konnte zu akzeptablen 53% **69b** umgesetzt werden (Eintrag 8). Das sterisch noch stärker gehinderte Sulfonat **139e** wurde jedoch nur noch zu 14% umgesetzt (Eintrag 9). Das deaktivierte Arylmesylat **139f** reagierte in mäßigen 39% zum funktionalisierten Heterocyclus **69b** (Eintrag 10).

Tabelle 3.24: Sulfonate in der direkten Arylierung von Benzoxazol (**69**).^[a]

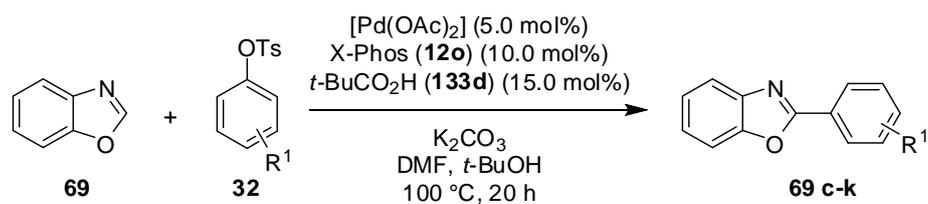
Eintrag	R	[Pd(OAc) ₂] [mol%]	T [°C]	Isolierte Ausbeute
1	<i>p</i> -Tolyl	5.0	100	97%
2	<i>p</i> -Tolyl	2.5	100	84%
3	<i>p</i> -Tolyl	2.5	100	52%
4	<i>p</i> -Tolyl	5.0	80	63%
5	CF ₃	5.0	100	91%
6	CF ₃	2.5	100	88%
7	Ph	5.0	100	91%
8	Mes	5.0	100	53%
9	2,4,6-(<i>i</i> -Pr) ₃ -C ₆ H ₂	5.0	100	14% ^[b]
10	Me	5.0	100	39% ^[b]

[a] Reaktionsbedingungen: **69** (0.5 mmol), **138** (0.6 mmol), [Pd]/X-Phos (**120**) = 1/2, *t*-BuCO₂H (**133d**) (15.0 mol%), K₂CO₃ (1.5 Äquiv.), DMF, *t*-BuOH, 80-100 °C, 20 h.

[b] GC-Umsatz.

3.7.4 Direkte palladiumkatalysierte Arylierung von Benzoxazol mit Arylsulfonaten

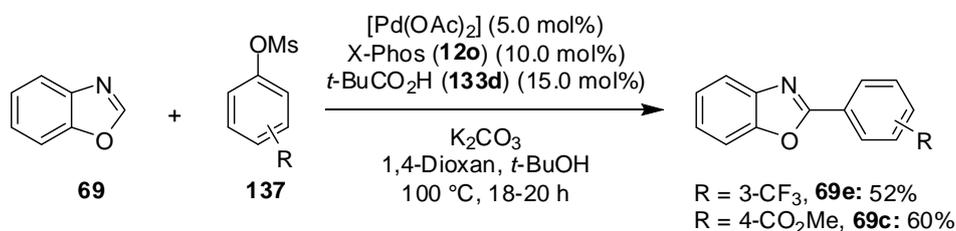
Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde Benzoxazol (**69**) mit verschiedenen Aryltosylaten **32** umgesetzt (Tabelle 3.25). Durch die milden Reaktionsbedingungen konnte eine Estergruppe toleriert werden. Das Produkt wurde in 89% Ausbeute erhalten (Eintrag 1). Das Benzophenonderivat **69d** ließ sich ebenfalls in guter Ausbeute isolieren (Eintrag 2). Beim Einsatz der elektronisch aktivierten Fluorsubstituierten Tosylate **32m** und **32k** konnte jeweils eine gute Ausbeute von 82% bzw. 78% erzielt werden (Einträge 3 und 4). Die elektronenreichen, deaktivierten Tosylate **32c**, **139i**, **32h** und **32d** wurden effizient in 82% bis 85% isolierten Ausbeuten umgesetzt (Einträge 5 bis 8). Die Reaktion eines mit einer Aminogruppe substituierten Tosylats **32j** ergab den Heterocyclus **69k** in einer hohen Ausbeute von 88% (Eintrag 9). Eine geplante Reaktion mit Acetophenonderivat **32t** ergab nur geringen Umsatz des Oxazols **69**. Vermutlich wurde die enolisierbare Acetylgruppe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in α -Position aryliert und somit das Elektrophil unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert.

Tabelle 3.25: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Benzoxazol (**69**) mit Aryltosylaten **32**.^[a]

Eintrag	Tosylat		Produkt		Isolierte Ausbeute
1		32r		69c	89%
2		139h		69d	83%
3		32m		69e	82%
4		32k		69f	78%
5		32c		69g	86%
6		139i		69h	82%
7		32h		69i	95%
8		32d		69j	92%
9		32j		69k	88%

Reaktionsbedingungen: **69** (0.5 mmol), **32** (0.6 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (5.0 mol%),
 $X-Phos$ (**12o**) (10.0 mol%), $t-BuCO_2H$ (**133d**) (15.0 mol%), K_2CO_3 (0.75 Äquiv.), DMF, $t-BuOH$,
 100 °C, 18-22 h.

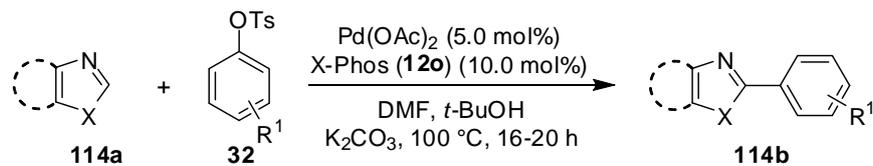
Abschließend wurde die erstmalige Verwendung von Arylmesylaten **137** in palladiumkatalysierten C–H-Bindungs-funktionalisierungen erprobt, da derartige Verbindungen aus atomökonomischer² Sicht besonders interessante Substrate darstellen. Mit elektronenarmen Mesylaten **137** gelang es, die funktionalisierten Benzoxazole **69e** und **69c** in mittleren Ausbeuten von 52% und 60% zu isolieren (Schema 3.12).



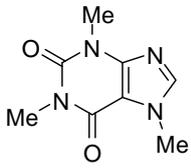
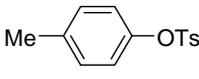
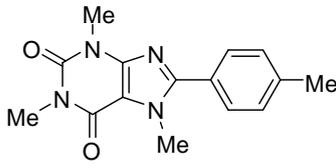
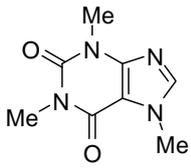
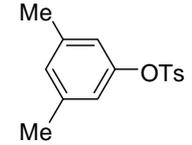
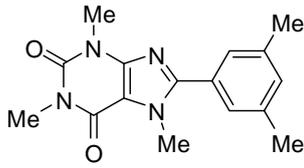
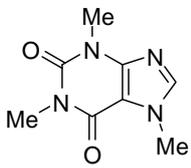
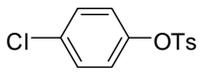
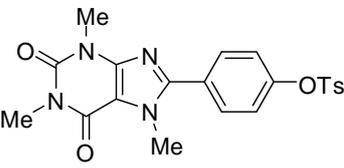
Schema 3.12: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Benzoxazol (**69**) mit Arylmesylaten **137**.

3.7.5 Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Phenyloxazol und Koffein mit Aryltosylaten

Für Benzoxazol (**69**) wurde erst kürzlich in direkten palladiumkatalysierten Arylierungsreaktionen mit Iodarenen **28** ein alternativer Ringöffnungsmechanismus diskutiert.²¹¹ Um die generelle Anwendungsbreite der gefunden Methode zu erweitern, wurden Aryltosylate **32** mit 5-Phenyloxazol (**130**), für das ein konzertierter Metallierungs-Deprotonierungs-Mechanismus plausibel erscheint, zur Reaktion gebracht (Tabelle 3.26). Das elektronenreiche Tosylat **32h** reagierte in guter Ausbeute zum Produkt **130a** (Eintrag 1). Wurde auf die Verwendung von Pivalinsäure **133d** verzichtet, so konnte sogar eine geringe Erhöhung der Ausbeute zu 75% beobachtet werden (Eintrag 2). Daher wurde in den folgenden Experimenten von dem Einsatz eines Cokatalysators abgesehen. Das elektronenreiche Tosylat **139j** konnte in einer Ausbeute von 68% zu Derivat **130c** umgesetzt werden (Eintrag 4). Das sterisch anspruchsvolle 1-Naphthyltosylat (**139k**) reagierte effizient in 77% isolierter Ausbeute zu dem gewünschten Produkt **130d** (Eintrag 5). Derartige mit konjugierten π -Systemen versehene Oxazolverbindungen sind in der Materialforschung von großem Interesse.²¹² Ausgehend von Koffein (**68**), einem Stimulanz des zentralen Nervensystems, konnten einige Derivate mittels der entwickelten Methodik dargestellt werden (Einträge 7 bis 11).¹⁴⁸ In einem intramolekularen Konkurrenzexperiment mit Chlorsubstituierten Tosylat **32o** wurde chemoselektiv das Chlorid als Abgangsgruppe substituiert (Eintrag 11). Das resultierende Koffeinderivat **68d** wurde in 69% Ausbeute erhalten und stellt eine interessante Verbindung für nachfolgende Funktionalisierungen dar.

Tabelle 3.26: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Phenyloxazol (**130**) und Koffein (**68**) mit Aryltosylaten **32**.^[a]

Eintrag	114	32	Produkt	Isolierte Ausbeute
1				72% ^[b]
2	130	32h	130a	74%
3				81%
	130	32j	130b	
4				68%
	130	139j	130c	
5				77%
	130	139k	130d	
6				65%
	130	32i	130e	
7				58%
	68	32b	68b	

Eintrag	114	32	Produkt	Isolierte Ausbeute
8				76%
9 10				79% ^[b] 80%
11				69%

[a] Reaktionsbedingungen: **114** (0.5 mmol), **32** (0.6 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), X-Phos (**12o**) (10.0 mol%), K₂CO₃ (0.75 mmol), DMF, *t*-BuOH, 100 °C, 18-22 h.
 [b] *t*-BuCO₂H (**133d**) (15.0 mol%).

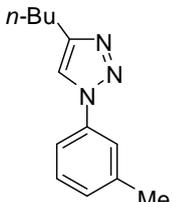
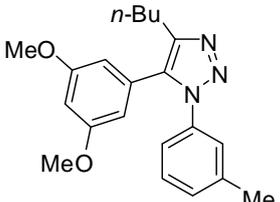
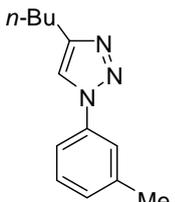
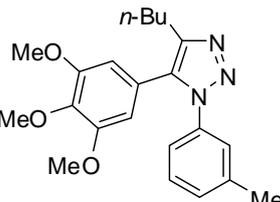
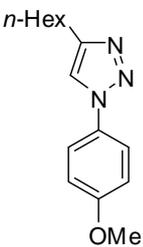
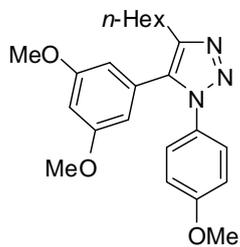
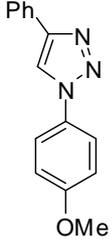
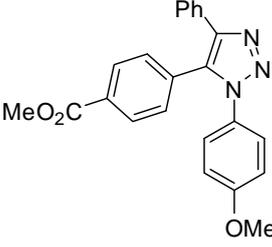
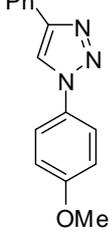
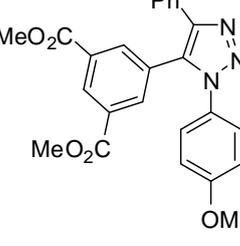
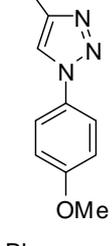
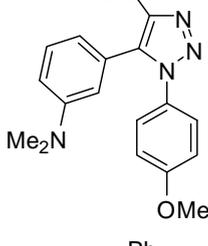
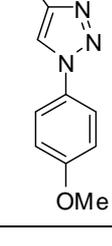
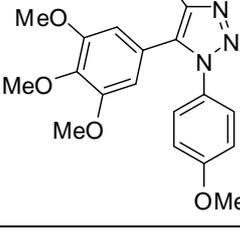
3.7.6 Palladiumkatalysierte direkte Arylierungen von 1,2,3-Triazolen mit Tosylaten

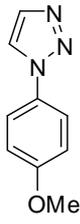
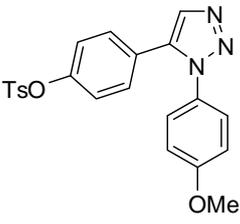
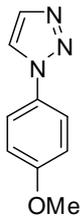
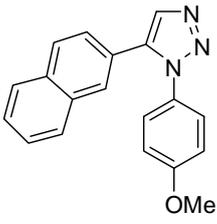
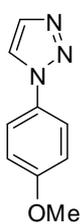
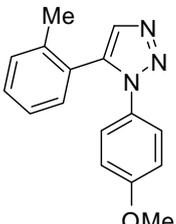
Metallkatalysierte 1,3-dipolare Cycloadditionen ermöglichen den Zugang zu zahlreichen 1,2,3-Triazolen **72**.¹⁵² Die hohe Selektivität und generelle Anwendbarkeit dieser Synthesemethode blieb jedoch auf terminale Alkine **71** beschränkt, was den regioselektiven Zugang zu trisubstituierten 1,2,3-Triazolen **77** erschwerte. Erst kürzlich konnte in unserem Arbeitskreis ein Protokoll zur Verwendung von preiswerten Chlorarenen **27** in direkten Arylierungsreaktionen von 1,2,3-Triazolen **72** entwickelt werden.¹⁵⁹ Aufbauend auf der hier entwickelten Methode wurden verschiedene diarylsubstituierte Triazole **72** mit funktionalisierten Tosylaten **32** umgesetzt (Tabelle 3.27). Auch bei Verwendung dieser Substratklasse konnte interessanterweise auf den Einsatz katalytischer Mengen Pivalinsäure **133d** verzichtet werden (Eintrag 2). Die Verwendung von Tosylaten mit elektronenschiebenden Methyl-, Methoxy- oder Aminosubstituenten ergab die funktionalisierten Triazole **77** in mittleren bis exzellenten Ausbeuten von 54-99% (Einträge 4 bis 11). Auch das fluorsubstituierte Tosylat **32k**, sowie die mit Estergruppen versehene Elektrophile **32r** und **32s** reagierten effizient zu den regioselektiv triarylierten Triazolderivaten **77** (Einträge 12 und 13). Das monoarylierte Triazol **72e** wurde selektiv in Position 5 funktionalisiert, was einen elektrophilen

substitutionsartigen Mechanismus nahe legt (Einträge 19 und 20). Bei der Verwendung des Chlorsubstituierten Tosylats **32o** erfolgte die Reaktion chemoselektiv unter Abspaltung des Chlorids (Eintrag 18). Hierbei wurde das Produkt **77o** in einer guten Ausbeute von 78% isoliert.

Tabelle 3.27: Palladiumkatalysierte direkte Funktionalisierung von 1,2,3-Triazolen **72** mit Aryltosylaten **32**.^[a]

Eintrag	72	R ²	Produkt	Isolierte Ausbeute
1		H		75% ^[a]
2		32b		77%
3		4-F 32k		62%
4		4-Me 32f		90%
5		3-NMe ₂ 32j		98%
6		3,5-(MeO) ₂ 32d		94%
7		4-Me 32f		80%
8		4-MeO 32c		54%

Eintrag	72	R ²	Produkt	Isolierte Ausbeute
9		3,5-(MeO) ₂ 32d		77h 84%
10		3,4,5-(MeO) ₃ 139j		77i 87%
11		3,5-(MeO) ₂ 32d		77j 99%
12		4-CO ₂ Me 32r		77k 72%
13		3,5-(CO ₂ Me) ₂ 32r		77l 81%
14		3-NMe ₂ 32s		97%
15				77m 87% ^[c]
16				79% ^[d]
17		3,4,5-(MeO) ₃ 139j		77n 94%

Eintrag	72	R ²	Produkt	Isolierte Ausbeute
18		4-Cl 32o		77o 78%
19		2-Naphthyl 139l		77p 90%
20		2-Me 32i		77q 51%

[a] Reaktionsbedingungen: **77** (0.5 mmol), **32** (0.6 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), X-Phos (**12o**) (10.0 mol%), K₂CO₃ (0.75 mmol), DMF, *t*-BuOH, 100 °C, 18-22 h.
 [b] *t*-BuCO₂H (**133d**) (15.0 mol%). [c] [Pd(OAc)₂] (2.5 mol%). [d] 80 °C.

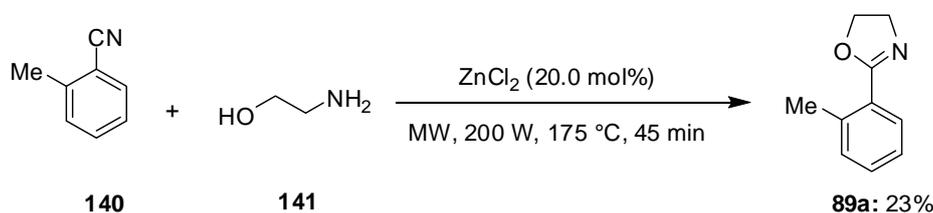
3.8 Ligandfreie rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Arenen

3.8.1 Einführung

2001 berichtete die Gruppe von *Oi* über eine rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Arenen.^{167,170,171} Die erzielte Regioselektivität dieser C–H-Bindungsfunctionalisierung mit Bromarenen **61** als Elektrophile wurde durch einen 2-Pyridylsubstituenten bestimmt. Die Verwendung anderer dirigierender Gruppen, wie Iminen **88**, Oxazolinen **89** und Pyrazolen **105**, mit anspruchsvollen Chlorarenen **27** und Tosylaten **32** als Elektrophile, konnte hingegen mit den sekundären Phosphanoxiden **34b** und **39d** als Präliganden in unserem Arbeitskreis demonstriert werden.^{172,175} Die Entwicklung eines ligandfreien katalytischen Systems, welches auf einer preiswerten Rutheniumquelle basiert, wird im Folgenden aufgezeigt.

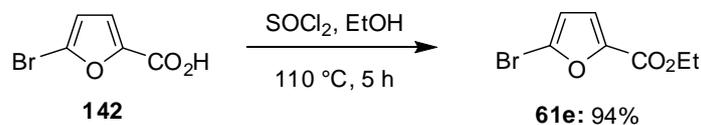
3.8.2 Synthese kommerziell nicht erhältlicher Startmaterialien

Die folgenden in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung verwendeten Substrate waren kommerziell nicht erhältlich. Sie wurden gemäß den Schemata 3.13-3.16 synthetisiert. Einer Vorschrift von *Clarke* und *Wood* folgend, wurde 2-Methylbenzonitril (**140**) in 2-Aminoethanol (**141**) gelöst und in Gegenwart substöchiometrischer Mengen der Lewis-Säure Zinkchlorid durch Mikrowellenbestrahlung erhitzt (Schema 3.13).²¹³ Die geringe isolierte Ausbeute des Oxazolins **89a** wurde aufgrund der kurzen Reaktionszeit und der preiswerten Ausgangsmaterialien in Kauf genommen.



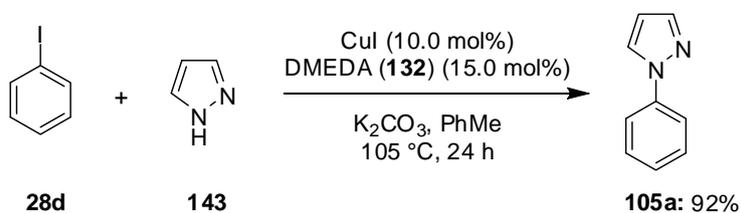
Schema 3.13: Synthese von 2-Aryloxazolin **89a**.²¹³

Die kommerziell erhältliche Carbonsäure **142** wurde mit Thionylchlorid versetzt und in Ethanol unter Rückfluß erhitzt (Schema 3.14). Das Ethoxycarbonylsubstituierte Furan **61e** wurde in sehr guter Ausbeute von 94% isoliert.²¹⁴



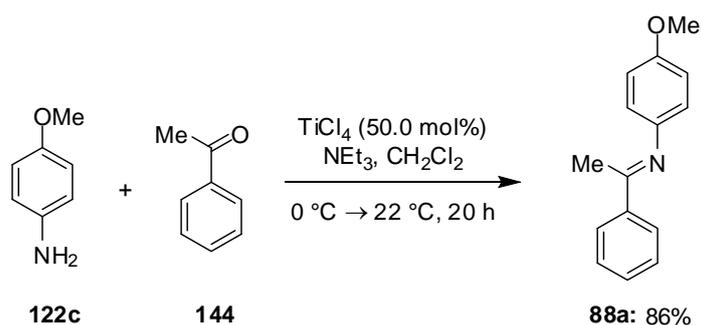
Schema 3.14: Darstellung von Bromfuran **61e**.²¹⁴

N-Phenylpyrazol (**105a**) ließ sich gemäß einer Vorschrift von *Buchwald* durch eine kupferkatalysierte Aminierungsreaktion aus Iodbenzol (**28d**) und 1*H*-Pyrazol (**143**) synthetisieren (Schema 3.15).²¹⁵ Als Katalysator diente hierbei preiswertes Kupfer(I)-iodid und *N,N*-Dimethylethylen-1,2-diamin (DMEDA) (**132**) als Ligand.



Schema 3.15: Synthese von *N*-Phenylpyrazol (**105a**) durch eine kupferkatalysierte Aminierung.²¹⁵

Um das Ketimin **88a** zu erhalten, wurden *p*-Anisidin (**122c**) und Acetophenon (**144**) in Anwesenheit von Triethylamin bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt (Schema 3.16). Als wasserentziehendes Reagenz wurde Titan-tetrachlorid verwendet und **88a** wurde in 86% Ausbeute nach Umkristallisation isoliert.²¹⁶

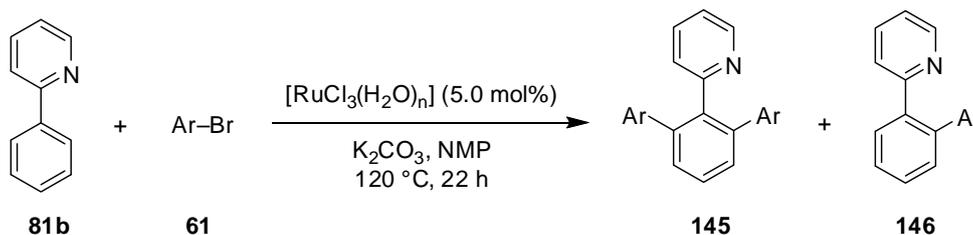


Schema 3.16: TiCl_4 -vermittelte Kondensation zu Ketimin **88a**.²¹⁶

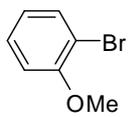
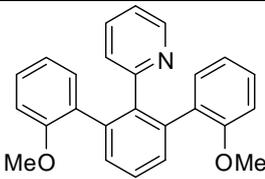
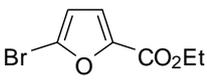
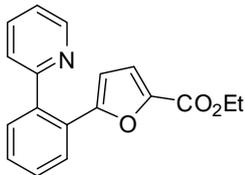
3.8.3 Pyridin als dirigierende Gruppe in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungen

Rutheniumkomplexe können erfolgreich als Katalysatoren in der direkten Arylierung von Arenen eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist die Anwesenheit einer Lewis-basischen, stickstoffhaltigen dirigierenden Gruppe.¹⁷⁰ In einer ersten Testreaktion zwischen 2-Phenylpyridin (**81b**) und 4-Bromacetophenon (**61f**) konnte mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ als Rutheniumquelle, K_2CO_3 als Base und NMP als Lösungsmittel das gewünschte Produkt **145a** in einer hervorragenden Ausbeute von 97% isoliert werden (Tabelle 3.28, Eintrag 1). Da der Fokus auf der Entwicklung eines preiswerten Katalysatorsystems lag, wurden als Übergangsmetallquellen ebenso $[\text{RuCl}_3]$ und $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ eingesetzt (Einträge 2 und 3). Bemerkenswerterweise katalysierte der wasserhaltige Rutheniumkomplex die direkte Arylierung mit sehr guter Ausbeute von 90% (Eintrag 3), während $[\text{RuCl}_3]$ **145a** lediglich in 49% isolierter Ausbeute ergab (Eintrag 2). Mit diesem gefundenen, preisgünstigen Rutheniumsalz wurden die nachfolgenden Reaktionen zwischen Phenylpyridin **81b** und funktionalisierten Bromarenen **61** durchgeführt. Die milden Reaktionsbedingungen ermöglichten die Toleranz synthetisch wertvoller Funktionalitäten, wie einer Ester- und Nitrilgruppe (Einträge 4, 5, 6, 8 und 9). Die funktionalisierten Produkte konnten in moderaten 51% bis exzellenten 95% erhalten werden. Ein Versuch, die Reaktion mit elektronisch-aktivierten Bromarenen **61g** bei einer niedrigeren Temperatur durchzuführen, verringerte die Ausbeute zu 56% (Eintrag 5). Ein Chlorsubstituent wurde ebenfalls toleriert und das Produkt **145d** konnte mit einer Ausbeute von 69% erhalten werden (Eintrag 7). Auch eines mit einer elektronenschiebenden Methoxygruppe versehenes Bromaren **61c** konnte zu dem gewünschten Produkt umgesetzt werden (Eintrag 10). Die Ausbeute von **145g** konnte mit 4-Iodanisol (**28e**) als Substrat zu 73% verbessert werden (Eintrag 11). Zudem reagierte ein elektronenreiches, *ortho*-substituiertes Bromaren **61l** in guter Ausbeute zum arylierten Produkt **145h** (Eintrag 12). Bisher wurden nur wenige Beispiele zur Verwendung von Haloheteroarenen als Elektrophile in der rutheniumkatalysierten C–H-Bindungsaktivierung berichtet.¹⁷¹ Durch eine Erhöhung der Katalysatorbeladung auf zehn mol% gelang die selektive Monoarylierung von 2-Phenylpyridin (**81b**) mit Bromfuran **61e** (Eintrag 13).

Tabelle 3.28: Direkte *ortho*-Arylierung von 2-Phenylpyridin (**81b**) mit $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$.^[a]



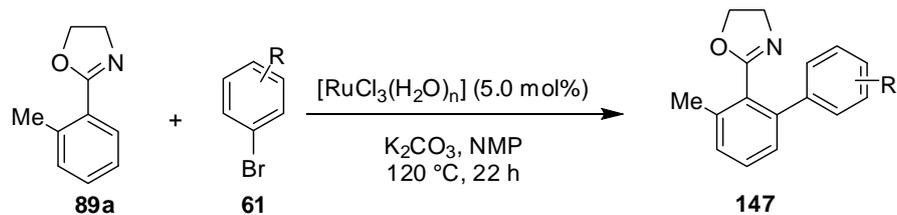
Eintrag	61	Produkt	Isolierte Ausbeute
1			97% ^[b]
2			49% ^[c]
3	61f		90%
4			94%
5	61g		56% ^[d]
6			85%
7			69%
8			95%
9			51%
10			61%
11	61c		73% ^[e]

Eintrag	61	Produkt	Isolierte Ausbeute
12			145h 65%
13			146a 64% ^[f]

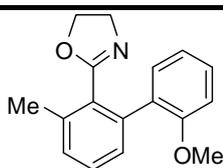
[a] Reaktionsbedingungen: **81b** (1.0 mmol), **61** (2.2 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (5.0 mol%), K₂CO₃ (3.0 mmol), NMP, 120 °C, 22 h. [b] [RuCl₂(*p*-Cymol)₂] (2.5 mol%). [c] [RuCl₃] (5.0 mol%). [d] 100 °C. [e] 4-Iodanisol (**28e**). [f] [RuCl₃(H₂O)_n] (10.0 mol%).

3.8.4 Oxazolin als dirigierende Gruppe in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungen

Um die Anwendungsbreite des vorgestellten Katalysatorsystems zu erweitern, wurde *ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) mit verschiedenen Bromarenen **61** umgesetzt (Tabelle 3.29). Analog zu 2-Phenylpyridin (**81b**) konnte Oxazolin **89a** sowohl mit elektronenarmen (Einträge 1 bis 6) wie elektronenreichen Bromarenen **61** funktionalisiert werden (Eintrag 7). Die milden Reaktionsbedingungen ermöglichten unter Einsatz der anorganischen Base K₂CO₃, die Toleranz eines enolisierbaren Ketons (Eintrag 1). Ebenso konnten Ester- und Nitrilfunktionalitäten erfolgreich eingesetzt werden (Einträge 2 und 3). Die Verwendung der weniger reaktiven chlorierten oder tosylierten Anisole **27a** und **32c** ergaben das Produkt **147g** in akzeptablen Ausbeuten von 54% bzw. 47% (Einträge 8 und 9). Die chemoselektive Aktivierung des Bromids generierte **147f** in mittlerer isolierter Ausbeute (Eintrag 6). Ein elektronenschiebender *ortho*-Substituent am Elektrophil stellte kein Hemmnis für die Reaktion dar und das Arylierungsprodukt **147h** wurde in moderater Ausbeute erhalten (Eintrag 10).

Tabelle 3.29: Direkte Arylierung von 2-Aryloxazolin **89a** mit $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$.^[a]

Eintrag	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	4-C(O)Me	61f	147a 68%
2	4-CO ₂ Me	61m	147b 68%
3	4-CN	61h	147c 59%
4	3-CO ₂ Me	61n	147d 77%
5	3,5-(CF ₃) ₂	61o	147e 46%
6	2-Cl	61p	147f 62%
7			65%
8	4-OMe	61c	147g 54% ^[b]
9			47% ^[c]

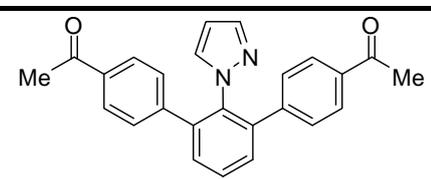
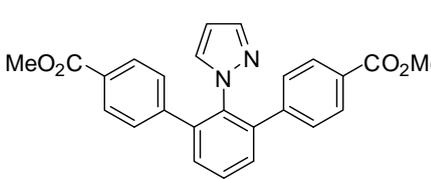
Eintrag	R	Produkt	Isolierte Ausbeute
10	2-OMe	 147h	51%

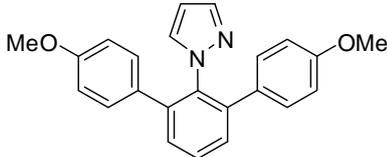
[a] Reaktionsbedingungen: **89a** (1.0 mmol), **61** (1.2 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (5.0 mol%), K_2CO_3 (1.5 mmol), NMP, 120 °C, 22 h. [b] 4-Chloranisol (**27a**). [c] 4-Anisyltosylat (**32c**).

3.8.5 Rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen von Pyrazolen und Ketiminen

Nachfolgend wurden Pyrazol **105a** und Ketimin **88a** unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit Bromarenen **61** zur Reaktion gebracht (Tabelle 3.30 und 3.31). Auch bei Verwendung dieser Pronucleophile wurden sowohl funktionalisierte als auch ein elektronisch deaktiviertes Bromaren in präparativ nützlichen Ausbeuten umgesetzt. Pyrazol **105a** wurde zweifach aryliert und die Produkte konnten in 52-64% Ausbeuten isoliert werden (Einträge 1 bis 3).

Tabelle 3.30: Rutheniumkatalysierte direkte *ortho*-Arylierung von Pyrazol **105a**.^[a]

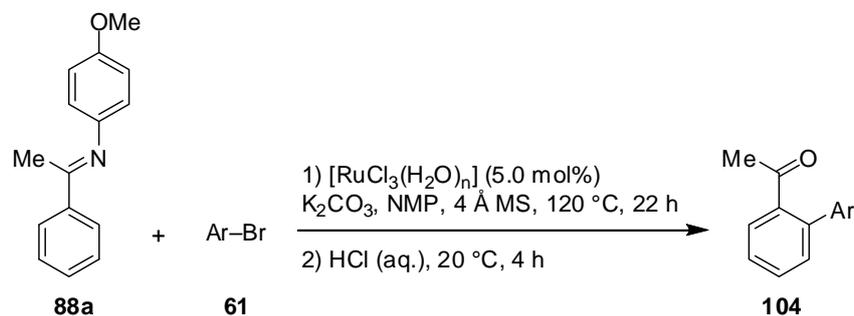
Eintrag	61	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	4-C(O)Me	 148a	64%
2	4-CO ₂ Me	 148b	52%

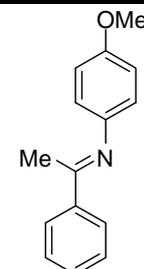
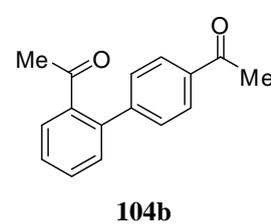
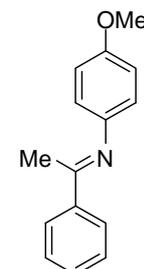
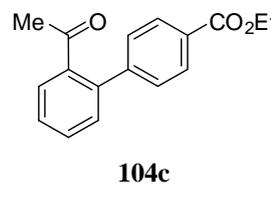
Eintrag	61	Produkt	Isolierte Ausbeute
3	4-OMe	 148c	55%

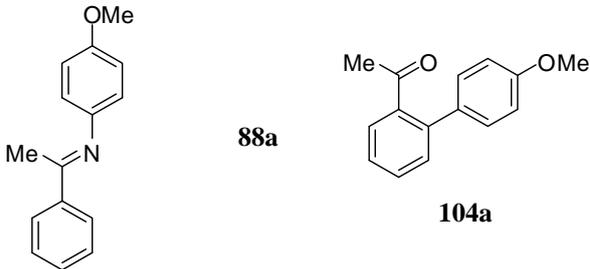
[a] Reaktionsbedingungen: **105a** (1.0 mmol), **61** (2.2 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (5.0 mol%), K_2CO_3 (3.0 mmol), NMP, 120 °C, 22 h.

Eine potentielle doppelte direkte Arylierung von Ketimin **88a** wurde selbst bei Verwendung eines Überschusses an Bromarenen **61f** nicht erreicht (Tabelle 3.31, Eintrag 2). Das Acetophenon-Derivat **104b** wurde in vergleichbarer Ausbeute nach saurer Aufarbeitung erhalten. Der Befund, dass Ketimine selektiv monoaryliert werden, steht in Einklang mit der von *Ackermann* beschriebenen rutheniumkatalysierten Arylierungsmethodik unter Verwendung des Ligandvorläufers (1-Ad) $_2$ P(O)H (**34b**) und Chlorarenen **27**.¹⁷²

Tabelle 3.31: Rutheniumkatalysierte direkte *ortho*-Arylierung von Ketimin **88a**.^[a]



Eintrag	61	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	4-C(O)Me	 88a	68% ^[b]
2	61f	 104b	66% ^[c]
3	4-CO ₂ Et	 88a	65% ^[b]
	61g	 104c	

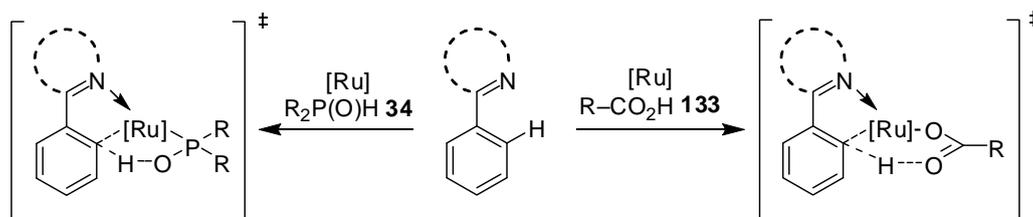
Eintrag	61	Produkt	Isolierte Ausbeute
4	4-OMe 61c	 88a → 104a	56% ^[b]

[a] Reaktionsbedingungen: **88a** (1.0 mmol), **61** (2.2 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (5.0 mol%), K_2CO_3 (3.0 mmol), NMP, 120 °C, 4 Å MS, 22 h. [b] **61** (1.2 mmol). [c] **61** (5.0 mmol).

3.9 Rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen in Toluol

3.9.1 Einführung

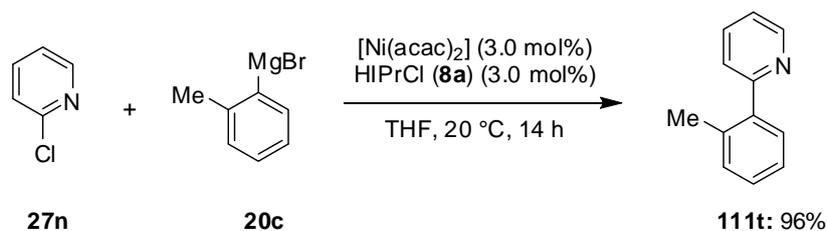
Die Katalysatorsysteme basierend auf $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})_2]$ und den Phosphanoxid-Präliganden **34b** und **39d** hatten sich für die direkte Arylierung aromatischer C–H-Bindungen mit Chlorarenen **27** und Aryltosylaten **32** etabliert.^{172,175} Die in der Literatur beschriebene Ausbildung definierter Ruthena-Metallacyclen mit Natriumacetat²¹⁷ warf hingegen die Frage auf, ob die hohe katalytische Aktivität der (HA)SPO-Präliganden auf einem unterstützten intramolekularen Protonenabstraktions-Mechanismus beruht (Schema 3.17, links).²⁰⁹ In analoger Weise könnte ein konzertierter Cyclometallierungs-Deprotonierungsprozess durch Zugabe substöchiometrischer Mengen einer Carbonsäure ermöglicht werden (Schema 3.17, rechts).²¹⁰ Die Suche nach einem geeigneten Cokatalysator, welcher den effizienten Einsatz von (Pseudo)Halogenarenen in direkten Arylierungsreaktionen ermöglichte, war folglich eine lohnenswerte Herausforderung.



Schema 3.17: Postulierte Übergangszustände in einem Deprotonierungs/Metallierungs-Mechanismus.

3.9.2 Synthese kommerziell nicht verfügbarer Startmaterialien

Einer Vorschrift von *Herrmann* folgend wurde 2-Chlorpyridin (**27n**) mit *ortho*-Tolylmagnesiumbromid (**20c**) in einer nickelkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung bei Umgebungstemperatur umgesetzt (Schema 3.18).⁴⁷ Mit dem NHC-Vorläufer **8a** ließ sich das gewünschte Produkt 2-(*ortho*-Tolyl)pyridin (**111t**) in hoher Ausbeute von 96% isolieren.



Schema 3.18: Synthese von Pyridin **111t** durch eine nickelkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung.⁴⁷

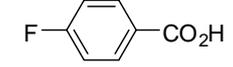
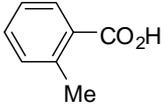
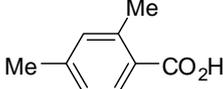
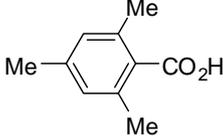
3.9.3 Reaktionsoptimierung durch den Vergleich verschiedener Cokatalysatoren

Um die aufgestellte Hypothese zu prüfen, wurden verschiedene potentielle Cokatalysatoren als Additive in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung untersucht (Tabelle 3.32). Bislang waren rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen auf die Verwendung des toxischen *N*-Methylpyrrolidons (NMP) als polarem-protischem Solvens limitiert.¹²⁰ *Vicente* konnte in vorangegangenen Studien den vorteilhaften Ersatz von NMP durch Toluol als preisgünstigem Lösungsmittel in rutheniumkatalysierten C–H-Aktivierungen demonstrieren.²¹⁸ Eine Testreaktion mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ als Rutheniumquelle ergab in der Reaktion von 2-(*ortho*-Tolyl)pyridin (**111t**) und dem elektronenreichen 4-Bromanisol (**61c**) das Produkt **149** mit geringem Umsatz zu 18% (Eintrag 1). Katalytische Mengen an NMP oder Triphenylphosphan (**12a**) konnten hierbei den Umsatz nahezu verdoppeln (Einträge 2 und 3). Mit dem sterisch anspruchsvollen Phosphanoxid **34b** wurde das Pyridinderivat in 71% Ausbeute isoliert (Eintrag 4). Ebenso wurden die Phosphorsäurediester **133a** und **133d** eingesetzt, welche das Produkt **149** in Ausbeuten von 45% bzw. 65% lieferten (Einträge 5 und 6). Nachfolgend wurden verschiedene Carbonsäuren **133** verwendet, wobei mit zunehmender Substituentengröße, eine Erhöhung der isolierten Ausbeute verzeichnet wurde (Einträge 7 bis 10). Das *in-situ* gebildete Pivalat (**133d**) zeichnete sich als bislang aktivstes Additiv aus (Eintrag 10). Nach experimentellen und theoretischen Arbeiten von *Fagnou*, fungiert das basische Pivalat-Anion (**133d**) in der Palladiumkatalyse als eine Art Protonentransferreagenz

vom Pronucleophil zur stöchiometrisch eingesetzten Carbonat-Base.²¹⁰ Mit 30 mol% Pivalinsäure (**133d**) wurde das Pyridinderivat **149** in bemerkenswerter Ausbeute von 97% erhalten (Eintrag 11). Neben sterischen Faktoren konnte durch Verwendung substituierter Benzoessäuren der Einfluss der Basizität der in Lösung vorliegenden Carboxylat-Anionen auf die C–H-Bindungsfunktionalisierung bestimmt werden (Einträge 12 bis 13). Hierbei stellten acidere Benzoessäuren mit elektronenziehenden Fluorsubstituenten effektivere Additive dar (Einträge 14 und 15). Ein signifikanter sterischer Faktor wurde durch Verwendung von *ortho*-Tolylcarbonsäure (**133j**) aufgezeigt (Eintrag 16). Mit der sterisch abgeschirmten Mesitylcarbonsäure (**133c**) wurde eine exzellente Ausbeute von 99% erzielt (Eintrag 17). Unter Einsatz der preiswerteren Rutheniumquelle $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ wurde das Produkt **149** in wesentlich geringerer Ausbeute von 50% erhalten (Eintrag 18).

Tabelle 3.32: Effekt von Additiven auf rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen in Toluol als Lösungsmittel.^[a]

Eintrag	Additiv	[mol%]	Isolierte Ausbeute
1	---	---	18% ^[b]
2		20.0	31% ^[b]
3	PPh_3	12a 10.0	37%
4		34b 10.0	71%
5		133a 10.0	45%
6		133d 10.0	65%
7		133e 10.0	86%
8		133a 10.0	89%
9		133b 10.0	92%
10		133d 10.0	93%
11		133d 30.0	97%

Eintrag	Additiv		[mol%]	Isolierte Ausbeute
12		133f	30.0	72%
13		133g	30.0	78%
14		133h	30.0	83%
15		133i	30.0	85%
16		133j	30.0	97%
17		133c	30.0	99%
18		133c	30.0	50% ^[c]

[a] Reaktionsbedingungen: **111t** (0.5 mmol), **61c** (0.6 mmol), Additiv (10.0-30.0 mol%), K₂CO₃ (2.0 mmol), PhMe, 120 °C, 18 h. [b] GC-Umsatz. [c] [RuCl₃(H₂O)_n] (5.0 mol%).

Die Gruppen von *Echavarren* und *Fagnou* postulierten die zentrale Bedeutung eines Deprotonierungs-Metallierungs-Mechanismus in palladiumkatalysierten direkten C–H-Bindungsaktivierungsreaktionen.^{209,210,219} Das *in-situ* generierte Mesitylcarboxylat (**133c**) scheint die Protonenabstraktion in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung am besten zu bewerkstelligen und dient vermutlich als eine Art Protonentransferreagenz (Abbildung 3.7).²²⁰

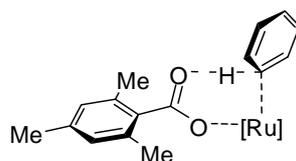
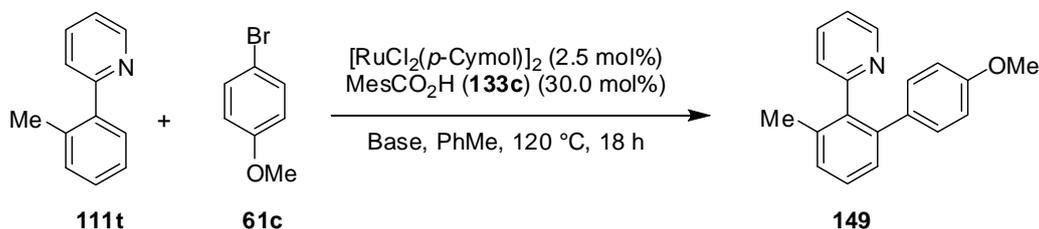


Abbildung 3.7: Postulierter Übergangszustand des Deprotonierungs-Metallierungs-Mechanismus an Arenen.

Ein möglicher Einfluss unterschiedlicher Basen auf die Aktivität des gefundenen katalytischen Systems war zusätzlich von Interesse (Tabelle 3.33). Mit KHCO₃ konnte das Produkt **149** in guter Ausbeute von 95% erhalten werden (Eintrag 2). Ein Wechsel zu KOAc oder K₃PO₄ führte zur deutlichen Abnahme der katalytischen Aktivität. Das Produkt wurde lediglich in Ausbeuten von 67% bzw. 32% isoliert (Einträge 3 und 4). Ebenso war die Effektivität durch den Austausch von K₂CO₃ durch Li₂CO₃, Na₂CO₃ oder Cs₂CO₃ als Base reduziert (Einträge 5 bis 7). Nur Na₂CO₃ ermöglichte die direkte Arylierung noch in guter Ausbeute von 85% (Eintrag 6). Interessanterweise konnte gezeigt werden, dass die Methodik

nicht auf die Verwendung anorganischer Basen beschränkt war, obschon mit der Hünig-Base nur eine moderate Ausbeute von 52% erzielt werden konnte (Eintrag 8).

Tabelle 3.33: Einfluss der Base auf rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen.^[a]



Eintrag	Base	Isolierte Ausbeute	Eintrag	Base	Isolierte Ausbeute
1	K ₂ CO ₃	99%	5	Li ₂ CO ₃	23% ^[a]
2	KHCO ₃	95%	6	Na ₂ CO ₃	85%
3	KOAc	67%	7	Cs ₂ CO ₃	44%
4	K ₃ PO ₄	32%	8	<i>i</i> -PrNEt ₂	52%

[a] Reaktionsbedingungen: **111t** (0.5 mmol), **61c** (0.6 mmol), MesCO₂H (**133c**) (30.0 mol%), Base (1.0 mmol), PhMe, 120 °C, 18 h. [a] GC-Umsatz.

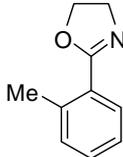
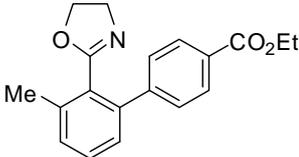
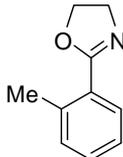
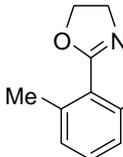
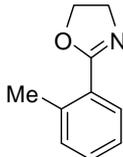
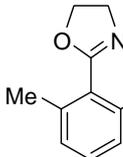
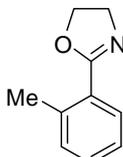
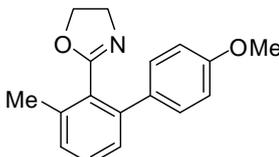
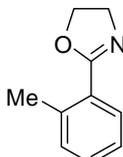
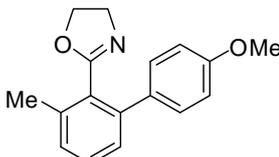
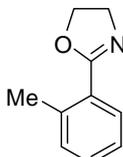
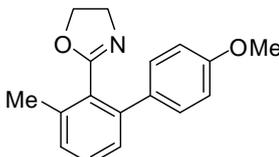
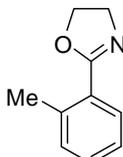
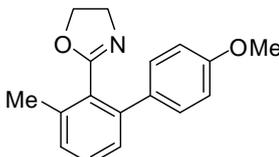
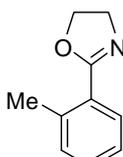
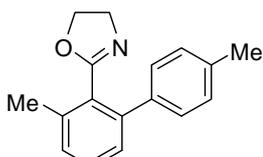
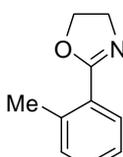
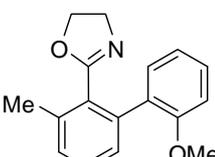
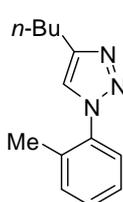
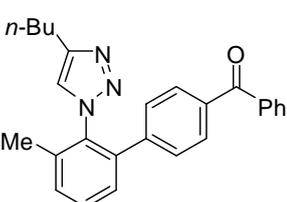
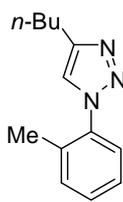
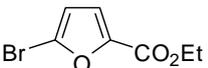
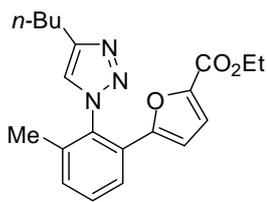
3.9.4 Anwendungsbreite der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung mit (Pseudo)Halogenarenen als Elektrophile in Toluol als Solvens

Die Anwendungsbreite des katalytisch hochaktiven Systems bestehend aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und Mesitylcarbonsäure (**133c**) wurde in der direkten Arylierung mit substituierten (Pseudo)Halogenarenen untersucht (Tabelle 3.34). Elektronenreiches Bromanisol **61c** reagierte mit den Pyridinderivaten **111t** und **81b** bereits bei 100 °C zu den gewünschten Produkten in sehr guten Ausbeuten von 89% und 90% (Einträge 1 und 5). Auch das reaktionsträgere Chlorid **27a** und Tosylat **32c** reagierten mit **111t** in guten isolierten Ausbeuten (Einträge 2 und 3). Das Oxazolinderivat **89a** konnte ebenso erfolgreich funktionalisiert werden. Mit der milden Base K₂CO₃ konnten (enolisierbare) Keton-, Ester- und Cyanofunktionalitäten toleriert werden. Die arylierten Produkte wurden bei Verwendung der Brom- oder Chlorarene in sehr guten Ausbeuten von 86% bis 94% erhalten (Einträge 6 bis 13). Es konnte zudem gezeigt werden, dass bereits bei einer Temperatur von 100 °C das anisylsubstituierte Phenyloxazolin **147g** in akzeptabler Ausbeute darstellbar war (Eintrag 17). Das sterisch und elektronisch anspruchsvolle 2-Chloranisol (**27w**) reagierte in guter isolierter Ausbeute von 73% zu Produkt **147h** (Eintrag 20). Auch die Verwendung von 1,2,3-Triazol als dirigierende Gruppe konnte in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungsreaktionen bewerkstelligt werden. Ein Benzophenonsubstituiertes Triazol **150** wurde in mittlerer

Ausbeute von 63% erhalten (Eintrag 21). Die Methodik erlaubte zudem die sehr erfolgreiche Verwendung des funktionalisierten Furans **61e**, welches das substituierte Produkt **151** in bemerkenswerter isolierter Ausbeute von 95% ergab (Eintrag 22). Die komplementären Regioselektivitäten, die durch Verwendung von Palladium-¹⁵⁹ oder Rutheniumkatalysatoren in dieser Arbeit erzielt werden konnten, stellen somit einen wichtigen Beitrag zu modernen Arylierungsreaktionen dar.

Tabelle 3.34: Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung mit (Pseudo)Halogenarenen.^[a]

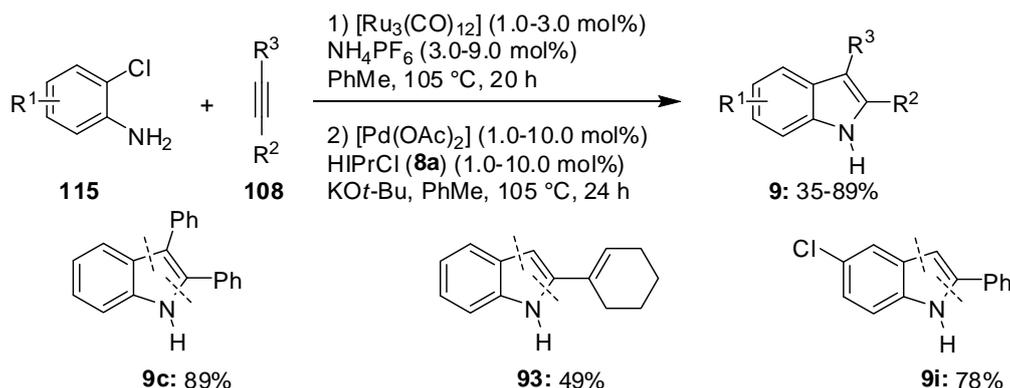
Eintrag	100	21	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 111t	4-BrC ₆ H ₄ OMe 61c	 149	89% ^[b]
2		4-ClC ₆ H ₄ OMe 27a		87%
3		4-TsOC ₆ H ₄ OMe 32c		70%
4	 81b	4-BrC ₆ H ₄ OMe 61c	 145g	97%
5				90% ^[b]
6	 89a	4-BrC ₆ H ₄ C(O)Me 61f	 147a	90% ^[b]
7		4-BrC ₆ H ₄ C(O)Me 61f		51% ^[c]
8		4-ClC ₆ H ₄ C(O)Me 27s		92% ^[b]
9		4-TsOC ₆ H ₄ C(O)Me 32t		75%
10	 89a	4-ClC ₆ H ₄ C(O)Ph 27r	 147i	94% ^[b]

Eintrag	100	21	Produkt	Isolierte Ausbeute
11		4-BrC ₆ H ₄ CO ₂ Et 61g		99%
	89a		147j	
12		4-BrC ₆ H ₄ CN 61h		86%
13		4-ClC ₆ H ₄ CN 27u		71%
	89a		147c	
14		4-BrC ₆ H ₄ OMe 61c		98%
15		4-BrC ₆ H ₄ OMe 61c		95% ^[b]
16		4-ClC ₆ H ₄ OMe 27a		91%
17		4-ClC ₆ H ₄ OMe 27a		66% ^[b]
18	89a	4-TsOC ₆ H ₄ OMe 32c	147g	51%
19		4-BrC ₆ H ₄ Me 61q		96%
	89a		147j	
20		2-ClC ₆ H ₄ OMe 27w		73%
	89a		147h	
21		4-BrC ₆ H ₄ C(O)Ph 61r		63%
	72f		150	
22				95%
	72f	61e	151	

[a] Reaktionsbedingungen: **100** (0.5 mmol), **21** (0.6-1.1 mmol), MesCO₂H (**133c**) (30.0 mol%), Base (1.0-1.5 mmol), PhMe, 120 °C, 16-18 h. [b] 100 °C. [c] 80 °C.

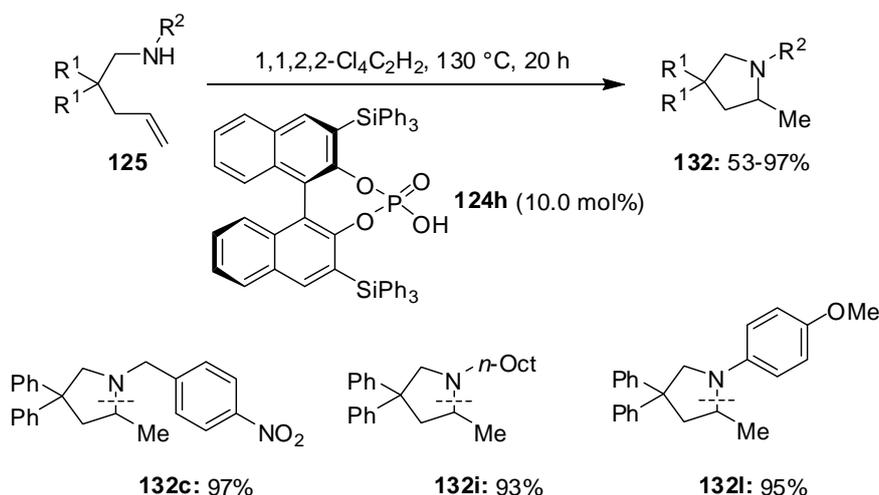
4 Zusammenfassung und Ausblick

Trotz der Entwicklung zahlreicher Katalysatoren im Bereich der Hydroaminierung fehlt es immer noch an benutzerfreundlichen und allgemein anwendbaren Methoden. In dieser Arbeit wurde ein sequentielles Protokoll zur Synthese von 2-Aryl/Alkenyl-Indolen **9** ausgehend von preiswerten 2-Chloranilinen **115** und Alkinen **108** entwickelt (Schema 4.1).²²¹



Schema 4.1: Eintopf-Indolsynthese über rutheniumkatalysierte Hydroaminierung und palladiumkatalysierte Heck-Reaktion.²²¹

Eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Brønsted-säurekatalysierte intramolekulare Hydroaminierungsreaktion nicht-aktivierter Alkene **125** eröffnete eine atomökonomische Darstellung funktionalisierter Pyrrolidin-Derivate **132** (Schema 4.2).²²²



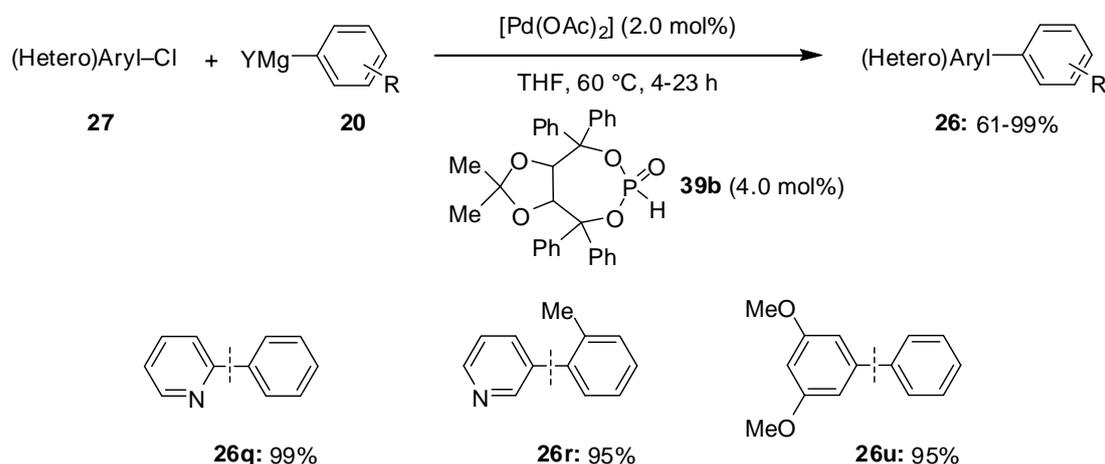
Schema 4.2: Intramolekulare säurekatalysierte Hydroaminierung nicht-aktivierter Alkene **125**.²²²

Hervorzuheben ist zusätzlich, dass mit einer modifizierten Variante ein enantiomerenangereicherter Zugang zu einem Pyrrolidinderivat ermöglicht wurde.

Die Suche nach einem selektiveren Phosphorsäurediester-Katalysator durch Variation der Arensubstituenten oder Abänderung des axial-chiralen Rückgrats, z. B. mit partiell

hydriertem H₈-BINOL oder mit VAPOL- bzw. TADDOL-Strukturen, könnte die Enantioselektivität entscheidend verbessern. Darüber hinaus könnte die Acidität der Katalysatoren durch Übergang zu den entsprechenden *N*-Trifluormethylsulfonylphosphoramiden erhöht werden.

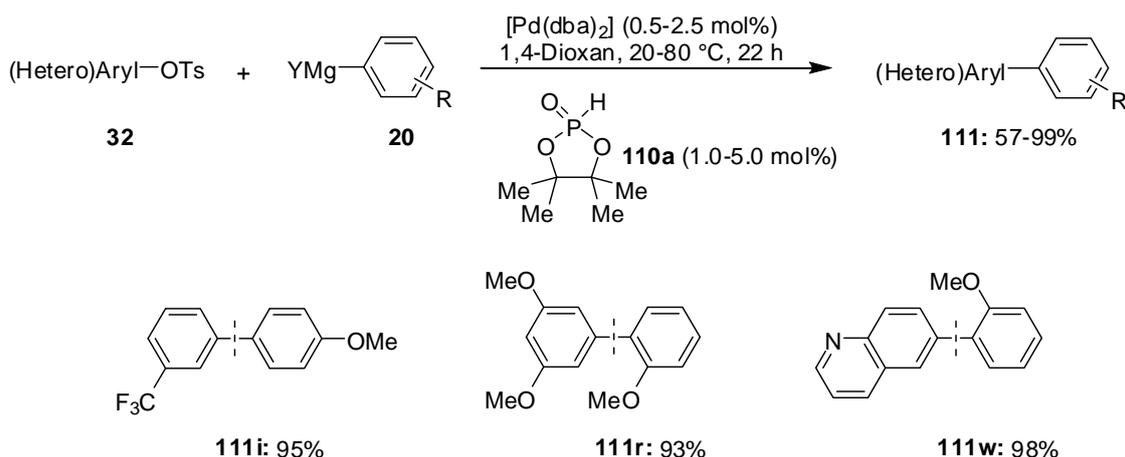
Trotz erheblicher Fortschritte der letzten Jahre ist die Entwicklung von generell anwendbaren katalytischen Systemen für Kreuzkupplungsreaktionen der preiswerten und einfach zugänglichen Chlorarene **27** von fortwährender Bedeutung. Im ersten Teilprojekt dieser Arbeit wurde die palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von Chlorarenen **27** unter Verwendung des luftstabilen *H*-Phosphonats TADDOLP(O)H (**39b**) demonstriert (Schema 4.3). Neben Heteroarylchloriden konnten ebenso elektronenreiche deaktivierte Substrate erfolgreich eingesetzt werden.⁹⁸



Schema 4.3: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von Chlorarenen **27** mit HASPO **39b** als luftstabilem Ligandvorläufer.⁹⁸

Zukünftig sollte das Anwendungsspektrum auf alkenyl- und alkylsubstituierte Grignard-Reagenzien ausgedehnt werden. Um eine höhere Toleranz funktioneller Gruppen in Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen zu gewährleisten, könnten Tieftemperaturexperimente den entscheidenden Erfolg bringen.

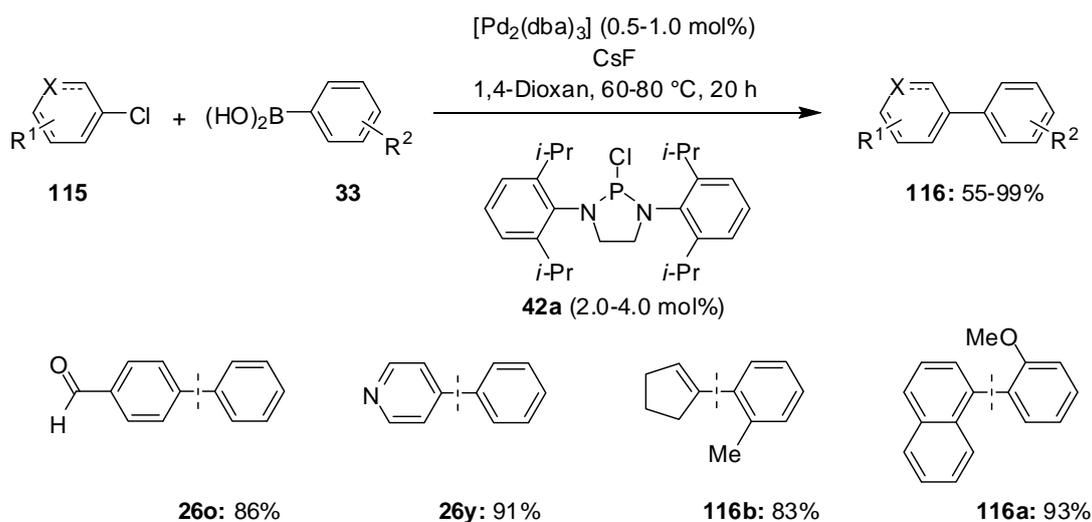
Durch den Einsatz des luftstabilen *H*-Phosphonats PinP(O)H (**110a**) gelang die Aktivierung elektronenarmer und elektronenreicher, sowie heteroarylischer Tosylate **32** in einer palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung (Schema 4.4).²²³ Weiterhin zeichnete sich der mittlerweile kommerziell verfügbare HASPO-Präligand PinP(O)H (**110a**)¹⁹⁷ durch seine einstufige Synthese aus preiswerten Startmaterialien aus.



Schema 4.4: Palladiumkatalysierte Kumada–Corriu–Kreuzkupplung mit HASPO PinP(O)H (**110a**) als Präligand unter Verwendung von Tosylaten **32** als Elektrophile.²²³

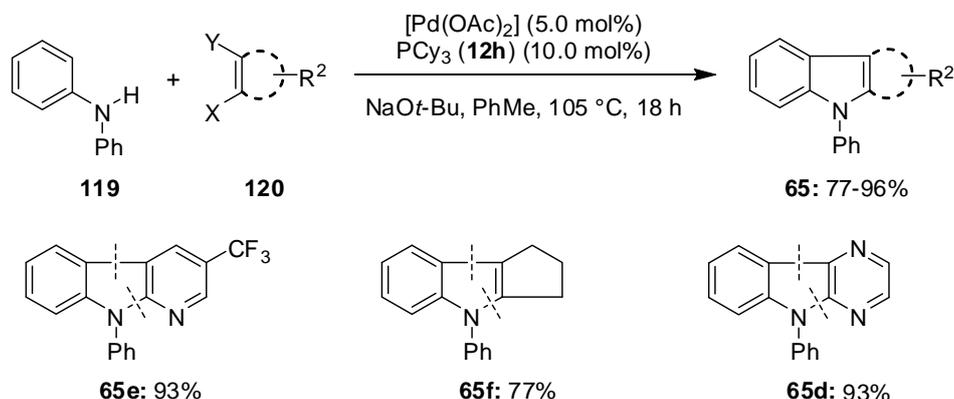
Nachfolgende Forschungsaktivitäten sollten auf ein weiteres Ligandendesign abzielen, um einen Zugang zu hochsubstituierten Biarylen zu eröffnen. Eine große Herausforderung besteht in der Umsetzung von nicht-aromatischen Sulfonaten und sollte daher im Hinblick auf eine asymmetrische Reaktionsführung vorangetrieben werden.

Aufbauend auf vorangegangenen Ergebnissen wurde in dieser Arbeit die palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von funktionalisierten Chlorarenen **115** mit Arylboronsäuren **33** untersucht. Unter Verwendung des von unserer Arbeitsgruppe entwickelten, kommerziell erhältlichen Diaminochlorphosphans **42a**⁹⁰ als Ligandvorläufer und dem Einsatz der milden, anorganischen Base CsF wurden zahlreiche funktionelle Gruppen toleriert (Schema 4.5).



Schema 4.5: Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von Chloriden **115** mit **42a** als Ligandvorläufer und CsF als Base.

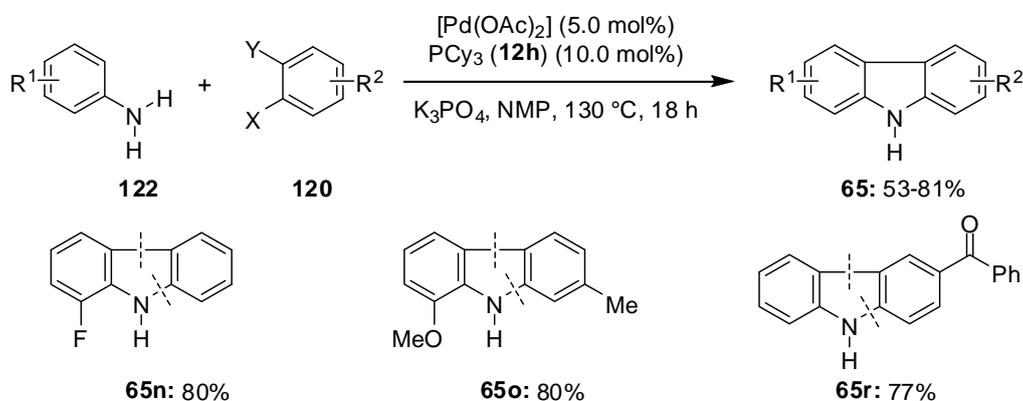
Eine ökonomisch wie ökologisch sinnvolle Alternative zu etablierten Kreuzkupplungsreaktionen stellen moderne direkte Arylierungsstrategien mittels C–H-Bindungsaktivierung dar. In einem Teilprojekt gelang die Synthese *N*-substituierter anellierter Heterocyclen durch eine neuartige palladiumkatalysierte Dominoreaktion unter Verwendung preiswerter *ortho*-Dihalogenverbindungen **120** (Schema 4.6).²²⁴



Schema 4.6: Synthese anellierter *N*-Heterocyclen mit 1,2-Dihalogenverbindungen **120**.²²⁴

Da ein cyclisches alkenylisches Dibromid unter den gegebenen Reaktionsbedingungen reagierte, könnten nachfolgende Studien eine allgemein anwendbare Indolsynthese ermöglichen.

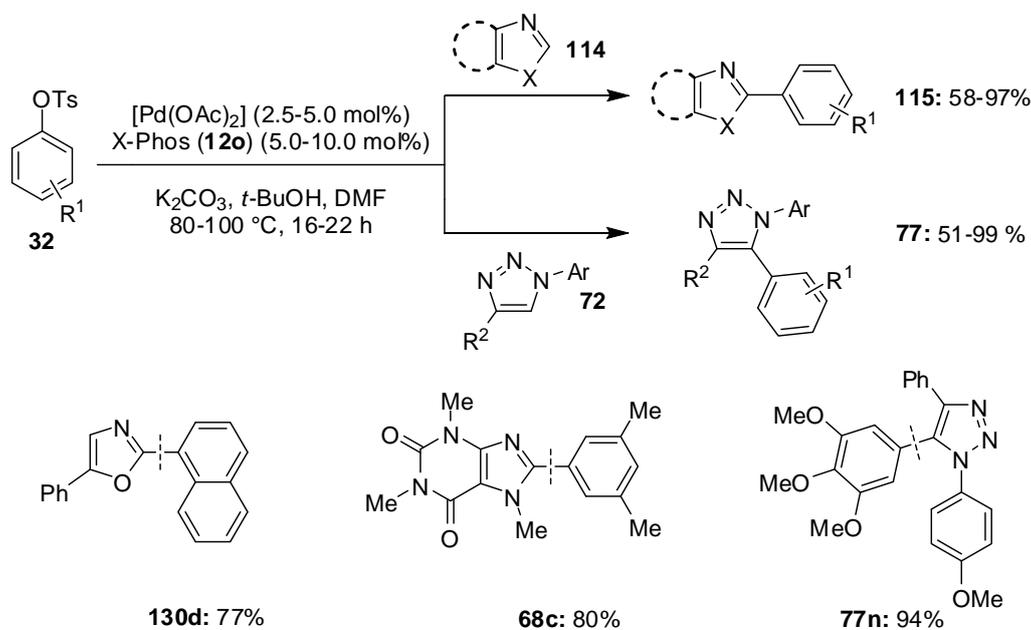
Außerdem konnte die Anwendungsbreite effizient auf biologisch aktive *N*-ungeschützte Carbazolderivate **65** ausgeweitet werden. Zahlreiche primäre Amine **122** konnten so mit funktionalisierten *ortho*-Dichlorarenen **120** regioselektiv und ohne aufwendige Schutzgruppenoperationen direkt zu den Heterocyclen umgesetzt werden (Schema 4.7).²²⁴



Schema 4.7: Palladiumkatalysierte Dominoreaktion zur Darstellung von *N*-ungeschützten Carbazolen **65**.²²⁴

Ziel weiterer Arbeiten sollte es deshalb sein, diesen Dominoprozess auf Phenole und Thiole als Nucleophile und Pseudohalogenarene als Elektrophile auszuweiten.

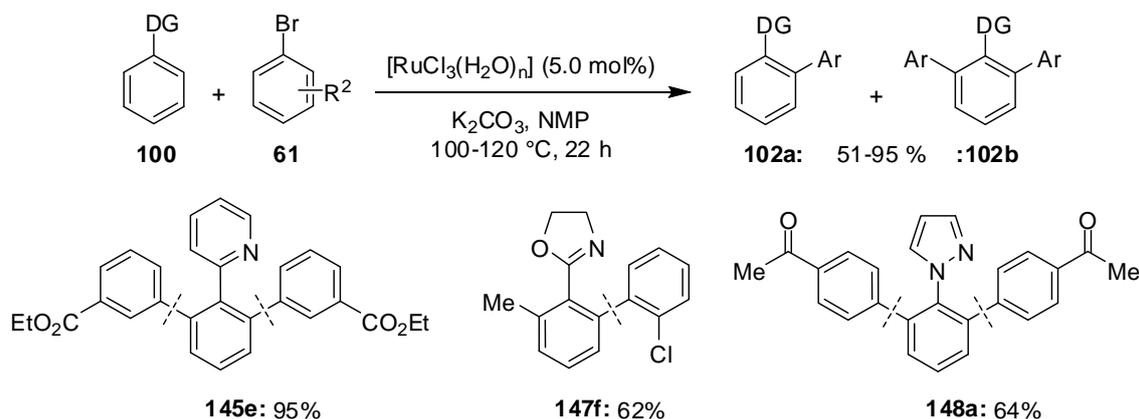
In der vorliegenden Arbeit gelang es zudem erstmals, in palladiumkatalysierten direkten Arylierungen verschiedene Heterocyclen mit Tosylaten **32** zu funktionalisieren (Schema 4.8). Der Katalysator bestehend aus $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ und X-Phos (**12o**) ermöglichte dabei die Toleranz wichtiger funktioneller Gruppen. Zudem konnten elektronisch deaktivierte und sterisch anspruchsvolle Tosylate **32** erfolgreich eingesetzt werden.



Schema 4.8: Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Heterocyclen mit Tosylaten **32**.

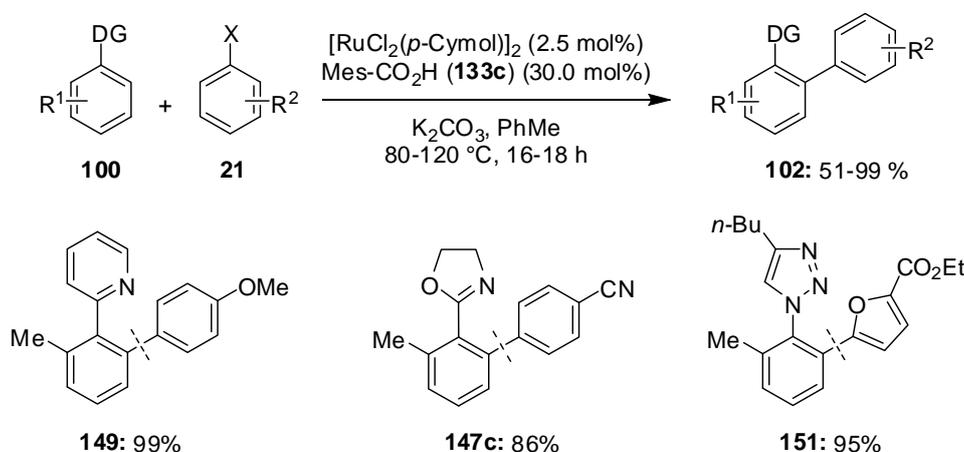
Erste Versuche zur Verwendung der ökonomischeren Mesylate **137** lieferten vielversprechende Resultate, so dass deren genereller Einsatz in weiteren Studien forciert werden sollte.

Die regioselektive Arylierung einer C–H-Bindung kann durch die Verwendung einer dirigierenden Gruppe ermöglicht werden. Die Entwicklung eines benutzerfreundlichen, kostengünstigen Katalysators basierend auf der preiswerten Rutheniumquelle $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ ermöglichte ohne Zugabe eines stabilisierenden Liganden den Einsatz zahlreicher Bromarene **61** als Elektrophile (Schema 4.9).²²⁵ Neben Pyridinen **81** konnten Oxazoline **89**, Pyrazole **105** und Ketimine **88** als dirigierende Gruppen verwendet werden.



Schema 4.9: Direkte *ortho*-Arylierung mit $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$.²²⁵

Abschließend wurde das Potential einer rutheniumkatalysierten direkten Arylierung mit Chloriden, Bromiden und Tosylaten als Elektrophile demonstriert. Das gefundene katalytische System bestehend aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und substöchiometrischen Mengen Mesitylcarbonsäure (**133c**) ermöglicht neue Arylierungen in Toluol als Lösungsmittel. Die milden Reaktionsbedingungen erlaubten die Anwesenheit synthetisch wertvoller funktioneller Gruppen (Schema 4.10).²¹⁸



Schema 4.10: Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung mit (Pseudo)Halogen(hetero)arenen **21** in Toluol als Lösungsmittel.²¹⁸

Da die direkte Funktionalisierung bereits bei 80 °C Reaktionstemperatur verlief, sollten Anstrengungen zur enantioselektiven Aktivierung von C–H-Bindungen unternommen werden.

5. Vorbemerkungen zum experimentellen Teil

Allgemeines

Sämtliche Reaktionen unter Verwendung von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor mehrfach im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftgebläse (650 °C) ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Stickstoff befüllt. Als Druckrohr wurde ein *Ace-Thred pressure tube* von ACE GLASS INC. mit einem zulässigen Druckbereich von 0-11 bar verwendet. Die zum Transfer von Reagenzien und Lösungsmitteln verwendeten Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch mehrfach mit Stickstoff gespült. Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC(-MS) verfolgt.

Vakuum

Folgende nicht korrigierte Enddrücke wurden für die verwendeten Vakuumpumpen gemessen:

Membranpumpenvakuum (MPV):	4 mbar.
Ölpumpenvakuum (ÖPV):	10^{-1} mbar.

Lösungsmittel

Mit Hilfe der nachfolgend aufgeführten Standardverfahren wurden die Lösungsmittel/Reagenzien, die zur Ausführung hydrolyseempfindlicher Reaktionen benötigt wurden, getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

1,2-Dichlorethan wurde am MPV destilliert und mit aktiviertem 4 Å Molsieb getrocknet.

Dichlormethan wurde über Calciumhydrid zum Sieden erhitzt (5 h) und anschließend in einer Umlaufapparatur destilliert.

Diethylether wurde über Calciumchlorid und Natrium vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Benzophenon in einer Umlaufapparatur destilliert.

Diisopropylethylamin (DIPEA) wurde über Kaliumhydroxid gerührt (6 h) und anschließend destilliert.

N,N-Dimethylacetamid (DMA) wurde über Calciumhydrid vorgetrocknet (12 h bei Umgebungstemperatur, 1 h bei 100 °C) und anschließend destilliert.

Dimethylformamid (DMF) wurde über Calciumhydrid zum Sieden erhitzt (14 h) und anschließend im MPV destilliert.

1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-(1H)-pyrimidinon (DMPU) wurde über Calciumhydrid vorgetrocknet (12 h bei Umgebungstemperatur, 1 h bei 100 °C) und anschließend destilliert.

1,4-Dioxan wurde über Natrium getrocknet und destilliert.

Ethanol wurde über Natrium/Phtalsäurediethylester unter Rückfluss erhitzt (6 h) und anschließend destilliert.

n-Hexan wurde über Natrium getrocknet und anschließend in einer Umlaufapparatur destilliert.

Methanol wurde über Magnesium unter Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert.

Pyridin wurde 12 h über Kaliumhydroxid gerührt und nachfolgend bei Normaldruck destilliert.

Tetrahydrofuran (THF) wurde über Calciumchlorid und Natrium vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Benzophenon in einer Umlaufapparatur destilliert.

tert-Butanol wurde zuerst deoxygeniert und anschließend in einer Umlaufapparatur über Natrium getrocknet und destilliert.

1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE) wurde am MPV destilliert und mit aktiviertem 4 Å Molsieb getrocknet.

Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid gerührt (6 h) und anschließend destilliert.

Toluol wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und in einer Umlaufapparatur über Natrium/Benzophenon destilliert.

N-Methylpyrrolidinon (NMP) wurde von ACROS ORGANICS mit > 99.5% Reinheit, extra dry, < 0.005% Wasser, erhalten, unter Schutzgas gelagert und direkt eingesetzt.

Lösungsmittel für die Aufarbeitung der Reaktionen und Laufmittel für säulenchromatographische Trennungen wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

Reagenzien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei einer Reinheit von > 97% direkt eingesetzt.

n-Butyllithium wurde als 1.6 M Lösung in *n*-Hexan von CHEMETALL eingesetzt.

Phenyllithium wurde als 1.5 M Lösung in *n*-Bu₂O von CHEMETALL eingesetzt.

Phenylmagnesiumchlorid wurde als 1.8 M Lösung in THF von CHEMETALL eingesetzt.

4-Methylphenylmagnesiumbromid wurde als 1.0 M Lösung in THF von SIGMA-ALDRICH eingesetzt.

2-Methylphenylmagnesiumbromid wurde als 1.0 M Lösung in THF von SIGMA-ALDRICH eingesetzt.

4-Methoxyphenylmagnesiumbromid wurde als 0.5 M Lösung in THF von SIGMA-ALDRICH eingesetzt.

3-Methoxyphenylmagnesiumbromid wurde als 1.0 M Lösung in THF von SIGMA-ALDRICH eingesetzt.

2-Methoxyphenylmagnesiumbromid wurde als 1.0 M Lösung in THF von SIGMA-ALDRICH eingesetzt.

CsF wurde vor Einsatz in Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen am ÖPV getrocknet (160 °C, 8 h) und unter Stickstoff gelagert.

9,9-Dimethyl-4-oxo-2,2,6,6-tetraphenyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-phosphabicyclo[5.3.0]decan (TADDOLP(O)H) (**39b**) wurde von Dipl.-Chem. Christian J. Gschrei zur Verfügung gestellt. *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-ethan-1,2-diamin (**40a**), 1,3-Di-*tert*-butyl-[1,3,2]-diazaphospholan-2-oxid (**39g**) und 1,3-Dimesityl-[1,3,2]-diazaphospholan-2-oxid (**39a**) wurden von Dr. Robert Born zur Verfügung gestellt.

[Pd(dba)₂] wurde von Vladimir Malakhov synthetisiert.

Die folgenden Verbindungen wurden von Dr. Ludwig T. Kaspar freundlicherweise zur Verfügung gestellt: 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (**8d**), 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazoliumchlorid (**8b**), 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid (**8c**), (4-Methoxybenzyl)-(2,2-diphenylpent-4-enyl)-amin (**125b**), (4-Nitrobenzyl)-(2,2-diphenylpent-4-enyl)-amin (**125c**), (4-Methoxycarbonylbenzyl)-(2,2-diphenylpent-4-enyl)-amin (**125d**), (4-Chlorbenzyl)-(2,2-diphenylpent-4-enyl)-amin (**125e**).

Die folgenden Tosylate wurden von Dipl.-Chem. Sabine Fenner zur Verfügung gestellt: 1-Naphthyltosylat (**139k**), 2-Naphthyltosylat (**139i**) und 3,4,5-Trimethoxyphenyltosylat (**129j**).

4-Butyl-1-(2-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**72f**) wurde von Dr. Rubén Vicente zur Verfügung gestellt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (**8a**),²²⁶ Bisadamantylphosphanoxid (**34b**),¹⁷³ 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholan-2-oxid (**39d**),⁸⁴ (*R*)-(-)-3,3'-Bis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-1,1'-binaphthyl-2,2'-diylhydrogenphosphat (**134g**)¹⁹⁰ und (*R*)-(-)-3,3'-Bis(triphenylsilyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diylhydrogenphosphat (**134h**).¹⁹¹

Gehaltsbestimmung metallorganischer Reagenzien

Die Konzentrationen der metallorganischen Reagenzien wurden durch Titration ermittelt:

- Lithiumorganyle nach der Methode von *Paquette*.²²⁷
- Grignardverbindungen nach der Methode von *Knochel*.²²⁸

Chromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel der Firma MERCK (*Geduran*, Si 60, Korngröße 0.040-0.063 mm) durchgeführt.

Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma MERCK eingesetzt. Die Analyse der Chromatogramme erfolgte durch Bestrahlen der DC-Platten mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm und/oder 366 nm) sowie durch Eintauchen der DC-Platte in eine basische Kaliumpermanganatlösung (3.0 g KMnO₄, 20.0 g K₂CO₃ und 0.3 g KOH in 300 mL Wasser) oder eine saure Cer(IV)-Lösung (15.0 g Ce(SO₄)₂, 19.0 g H₃P[(Mo₃O₁₀)₄] und 45 mL konz. H₂SO₄ in 700 mL Wasser) und anschließendem Erwärmen mit einem Heißluftgebläse auf 150–250 °C.

Gaschromatographie

Zur Reaktionsverfolgung mittels Gaschromatographie (GC) standen folgenden Geräte zur Verfügung: Ein Gaschromatograph *5890 Series II* der Firma HEWLETT & PACKARD mit FID-Detektor. Säule: *HP Ultra-2*, 5 % Phenylmethylpolysiloxan, 12 m × 0.2 mm × 0.33 μ m. Ein Gaschromatograph *CP-3380* der Firma VARIAN mit FID-Detektor. Säule: *Chrompack CP-Sil 5 CB*, 25 m × 0.25 mm. Abhängig von den Retentionszeiten wurden *n*-Decan oder *n*-Tridecan als interner Standard eingesetzt.

Zur Reaktionsverfolgung mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) standen Gaschromatographen *HP 6890* mit massenselektiven Detektoren *HP 5973* der Firma HEWLETT & PACKARD zur Verfügung. Säulen: *DB-5MS*, 5 % Phenylmethylpolysiloxan, 15 m × 0.25 mm × 0.25 μ m bzw. 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Kernresonanzspektren wurden an den Geräten *ARX 200*, *AC 300*, *XL 400* und *AMX 600* der Firma BRUKER, sowie *Mercury 300*, *Unity 300*, *Inova 500* und *Inova 600* der Firma VARIAN gemessen. Die skalaren Kopplungskonstanten (*J*) sind in Hz angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan gegen den

Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels bzw. dessen Kohlenstoffatome angegeben:

CDCl ₃ :	¹ H-NMR: 7.26 ppm	¹³ C-NMR: 77.0 ppm
d ₆ -DMSO:	¹ H-NMR: 2.29 ppm	¹³ C-NMR: 39.5 ppm
C ₆ D ₆ :	¹ H-NMR: 7.27 ppm	¹³ C-NMR: 128.0 ppm

Zur Charakterisierung der beobachteten Signalintensitäten wurden nachfolgende Abkürzungen bzw. Kombinationen dieser verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), sept (Septett), m (Multiplett), br (breites Signal).

Infrarotspektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden mit einem PERKIN ELMER *1420 Infrared Spectrometer* oder mit einem BRUKER *IFS 66* Spektrometer aufgenommen. Die Absorptionen wurden in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben und erstrecken sich auf einen Aufnahmebereich von 4000–400 cm⁻¹. Feststoffe wurden als Presslinge einer KBr-Verreibung, Öle und Flüssigkeiten als Filme zwischen NaCl-Platten gemessen. Des Weiteren wurden IR-Spektren mit der ATR-Einheit *Spectrum BX-59343* der Firma PERKIN ELMER mit dem Detektor *Dura SampIR II* der Firma SMITHS DETECTION aufgenommen.

Zur Charakterisierung der beobachteten Banden wurden nachfolgende Abkürzungen benutzt: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breites Signal).

Massenspektrometrie (MS)

EI-Messungen wurden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt, wobei die Elektronenstoß Ionisation (EI) bei einer Quellentemperatur von 250 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt wurde. ESI-Messungen wurden an einem *Bruker APEX IV* durchgeführt. Angegeben wurden die Quotienten aus Masse zu Ladung (m/z) und in Klammern die relativen Intensitäten bezogen auf den intensivsten Peak.

Schmelzpunkte

Schmelzpunktbestimmungen wurden mit dem Gerät *Melting Point B-540* der Firma BÜCHI und an einem BÜCHI Schmelzpunktbestimmungsapparat nach *Dr. Tottoli* durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen sind nicht korrigiert.

Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung

Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung wurden in einem Mikrowellenreaktor des Typs *Discover* der Firma CEM durchgeführt. Die verwendeten Reaktionsparameter sind in den jeweiligen Arbeitsvorschriften aufgeführt.

6 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Eintopf-Indolsynthese (AAV 1)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden zu einer Lösung aus $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1.0 mol%) und NH_4PF_6 (3.0 mol%) in Toluol (1.0 mL), das 2-Haloanilin **115** (1.0 Äquiv.) und das Alkin **108** (1.5 Äquiv.) gegeben und für 18 h auf 105 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit $\text{KO}t\text{-Bu}$ (2.0 Äquiv.), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (5.0 mol%), HIPrCl (**8a**) (5.0 mol%) und Toluol (2.0 mL) versetzt und 24 h bei 105 °C erwärmt. Zur abgekühlten Reaktionsmischung werden Et_2O (50 mL) und H_2O (50 mL) hinzugefügt und die wässrige Phase wird mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur intramolekularen Brønsted-säurekatalysierten Hydroaminierung von Alkenen (AAV 2)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden das Aminoalken **125** (1.0 Äquiv.) und die Brønsted-Säure **134h** (10.0 mol%) in TCE (2.0 mL) bei 130 °C für 23 h gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung (15 mL) und Et_2O (50 mL) versetzt und die wässrige Phase wird mit Et_2O (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von Chlorarenen (AAV 3)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (2.0 mol%) und TADDOLP(O)H (**39b**) (4.0 mol%) in THF (2.0 mL) gelöst und 5 min bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Arylmagnesiumhalogenid **20** (1.5 Äquiv.) wird über eine Spritze zugetropft und weitere 5 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Chloraren **27** (1.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 4-23 h bei 60 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) versetzt und in Et_2O (50 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wird mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung (2×50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Arylsulfonaten (AAV 4)

Unter Stickstoff wird in einem Rundkolben zu CH_2Cl_2 (50 mL) unter Rühren das Phenol **66** (1.0 Äquiv.) sowie trockenes NEt_3 (2.0 Äquiv.) gegeben. Anschließend wird das Sulfonylchlorid **138** (1.2 Äquiv.) bei 0 °C sukzessive zugefügt und 12 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird vorsichtig mit verd. HCl (2 M) neutralisiert und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. Na_2CO_3 -Lösung (30 mL) und ges. NaCl -Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (*n*-Pentan/ Et_2O im angegebenen Verhältnis), oder durch Umkristallisation aus EtOH in der Siedehitze, gereinigt und am ÖPV getrocknet.

6.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Kumada–Corriu-Kreuzkupplung von Aryltosylaten (AAV 5)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (0.5-2.5 mol%) und $\text{PinP}(\text{O})\text{H}$ (**110a**) (1.0-

5.0 mol%) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) gelöst und 5 min bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Arylmagnesiumhalogenid **20** (1.5 Äquiv.) wird über eine Spritze zugetropft und weitere 5 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Aryltosylat **32** (1.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 18-22 h bei 80 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit ges. NH₄Cl-Lösung (10 mL) versetzt und in Et₂O (50 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von Chlorarenen (AAV 6)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden [Pd₂(dba)₃] (1.0 mol%) und Diaminochlorphosphan **42a** (4.0 mol%) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) gelöst und 10 min bei Umgebungstemperatur gerührt. Dann werden CsF (3.0 Äquiv.), die Arylboronsäure **33** (1.5 Äquiv.) und das Halogenaren **115** (1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 80 °C gerührt und der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Synthese von *N*-Phenyl-substituierten anellierten Heterocyclen (AAV 7)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr wird eine Lösung aus [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), PCy₃ (**12h**) (10.0 mol%), NaO*t*-Bu (3.0 Äquiv.), dem Anilin **110** (1.2 Äquiv.) und dem 1,2-Dihalogenid **120** (1.0 Äquiv.) in Toluol (10.0 mL) für 18 h bei 105 °C gerührt. Zur abgekühlten Reaktionsmischung werden Et₂O (25 mL) und H₂O (25 mL) hinzugefügt und die wässrige

Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Synthese von *N*-unsubstituierten Carbazolen (AAV 8)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden [Pd(OAc)₂] (5.0 mol%), PCy₃ (**12h**) (10.0 mol%), fein gemörsertes K₃PO₄ (3.0 Äquiv.), das primäre Anilin **122** (1.2 Äquiv.) und das 1,2-Dihalogenaren **120** (1.0 Äquiv.) in NMP (10.0 mL) suspendiert und 18 h auf 130 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,2,3-Triazolen (AAV 9)

Zu einer deoxygenierten Lösung aus DMSO (40 mL) und H₂O (10 mL) werden das Iodaren **28** (1.0 Äquiv.), das Alkin **71** (1.0 Äquiv.), NaN₃ (**131**) (1.05 Äquiv.), Natriumascorbat (10.0 mol%), DMEDA (**132**) (15.0 mol%) und zuletzt CuI (10 mol%) gegeben und bei Umgebungstemperatur 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit H₂O (50 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend so oft mit 2 M NH₃-Lösung gegengeschüttelt, bis eine Blaufärbung der wässrigen Phase ausbleibt. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird mittels säulenchromatographischer Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) gereinigt und am ÖPV getrocknet.

6.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von Benzoxazol mit Tosylaten und Pivalinsäure als Additiv (AAV 10)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (5.0 mol%), X-Phos (**12o**) (10.0 mol%), *t*-BuCO₂H (**133d**) (15.0 mol%), Benzoxazol (**69**) (1.0 Äquiv.), Tosylat **32** (1.2 Äquiv.), K₂CO₃ (1.5 Äquiv.) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) suspendiert und 18-22 h bei 100 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 5-Phenylloxazol, Koffein und 1,2,3-Triazolen mit Tosylaten (AAV 11)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (5.0 mol%), X-Phos (**12o**) (10.0 mol%), das Pronucleophil **68/72/130** (1.0 Äquiv.), Tosylat **139** (1.2 Äquiv.), K₂CO₃ (1.5 Äquiv.) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) suspendiert und 16-22 h bei 100 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur ligandfreien rutheniumkatalysierten direkten Arylierung mit Bromarenen in NMP (AAV 12)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (5.0 mol%), das Pronucleophil **100** (1.0 Äquiv.), Arylbromid **61** (1.2-2.2 Äquiv.), K₂CO₃ (1.5-3.0 Äquiv.) in NMP (2.0 mL)

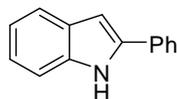
suspendiert und 22 h bei 120 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

6.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung mit 2,4,6-Trimethylbenzoesäure als Additiv in Toluol (AAV 13)

In einem mit Septum und Magnetührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (2.5 mol%), 2,4,6-Trimethylbenzoesäure (**133c**) (24.6 mg, 30.0 mol%), das Pronucleophil **100** (1.0 Äquiv.), Elektrophil **21** (1.5-2.5 Äquiv.), K₂CO₃ (2.0-3.0 Äquiv.) in Toluol (2.0 mL) suspendiert und 16-20 h bei 120 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O im angegebenen Verhältnis) und am ÖPV getrocknet.

7 Experimente

Darstellung von 2-Phenylindol (9b)



Nach AAV 1 werden 2-Chloranilin (**4a**) (152 mg, 1.19 mmol), Phenylacetylen (**108a**) (203 mg, 1.99 mmol), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (6.4 mg, 0.01 mmol, 1.0 mol%), NH_4PF_6 (4.9 mg, 0.03 mmol, 3.0 mol%) in Toluol (1.0 mL) 18 h bei 105 °C und nach Zugabe von $\text{KO}t\text{-Bu}$ (224 mg, 2.00 mmol), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (11.2 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%), HfPrCl (**8a**) (21.3 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%) und Toluol (2.0 mL) weitere 24 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O}=10/1 \rightarrow 8/1$) ergibt **9b** (138 mg, 60%) als leicht gelblichen Feststoff (Schmb.: 191.2-192.3 °C, Lit.:²²⁹ 192 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.34$ (s, br, 1H), 7.67 (dt, $J = 8.5, 1.5$ Hz, 3H), 7.49-7.39 (m, 3H), 7.53 (dt, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.21 (dt, $J = 7.4, 1.5$ Hz, 1H), 7.14 (dt, $J = 7.4, 1.5$ Hz, 1H), 6.84 (dd, $J = 2.4, 0.8$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.8$ (C_q), 136.8 (C_q), 132.3 (C_q), 129.2 (C_q), 129.0 (CH), 127.7 (CH), 125.1 (CH), 122.3 (CH), 120.6 (CH), 120.2 (CH), 110.9 (CH), 100.0 (CH).

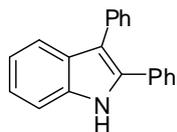
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3049 (s), 2639 (m), 1599 (w), 1456 (s), 1446 (m), 1351 (m), 1298 (m), 1240 (w), 1074 (m), 796 (s), 738 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 193 (100) [M^+], 165 (14), 96 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$: berechnet: 193.0891, gefunden: 193.0899.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²²⁹

Darstellung von 2,3-Diphenylindol (9c)



Nach AAV 1 werden 2-Chloranilin (**4a**) (133 mg, 1.04 mmol), Diphenylacetylen (**108b**) (267 mg, 1.50 mmol), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (6.4 mg, 0.01 mmol, 1.0 mol%), NH_4PF_6 (4.9 mg,

0.03 mmol, 3.0 mol%) in Toluol (1.0 mL) 18 h bei 105 °C und nach Zugabe von KO*t*-Bu (224 mg, 2.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%), HPrCl (**8a**) (21.3 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%) und Toluol (2.0 mL) weitere 24 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→6/1) ergibt **9c** (248 mg, 89%) als schwach gelblichen Feststoff (Schmb.: 129.8-130.0 °C, Lit.:²³⁰ 126.0-126.5 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.23 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.49-7.14 (m, 13H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 135.8 (C_q), 135.0 (C_q), 134.0 (C_q), 132.7 (C_q), 130.1 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (C_q), 127.7 (CH), 126.2 (C_q), 122.7 (CH), 120.4 (CH), 119.7 (CH), 115.0 (CH), 110.8 (CH).

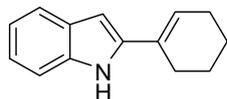
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3396 (vs), 3052 (s), 1600 (m), 1533 (w), 1455 (s), 1439 (m), 1371 (m), 1328 (m), 1249 (s), 1152 (m), 1070 (s), 1011 (s), 965 (m), 919 (s), 828 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 269 (100) [M⁺], 254 (5), 165 (7), 133 (3).

HR-MS (EI) für C₂₀H₁₅N: berechnet: 269.1204, gefunden: 269.1202.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³⁰

Darstellung von 2-Cyclohex-1-enyl-1*H*-indol (**9e**)



Nach AAV 1 werden 2-Chloranilin (**4a**) (130 mg, 1.02 mmol), 1-Ethynylcyclohex-1-en (**108c**) (159 mg, 1.50 mmol), [Ru₃(CO)₁₂] (19.2 mg, 0.03 mmol, 3.0 mol%), NH₄PF₆ (14.7 mg, 0.09 mmol, 9.0 mol%) in Toluol (1.0 mL) 18 h bei 105 °C und nach Zugabe von KO*t*-Bu (224 mg, 2.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (22.5 mg, 0.10 mmol, 10.0 mol%), HPrCl (**8a**) (42.5 mg, 0.10 mmol, 10.0 mol%) und Toluol (2.0 mL) weitere 22 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→30/1) ergibt **9e** (98 mg, 49%) als gelben Feststoff (Schmb.: 140.5-141.3 °C, Lit.:²³¹ 141-142 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 (s, br, 1H), 7.46 (dd, *J* = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.20 (dd, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 1H), 7.03-6.95 (m, 2H), 6.35 (s, br, 1H), 6.08-5.97 (m, 1H), 2.39-2.35 (m, 2H), 2.17-2.14 (m, 2H), 1.72-1.58 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 139.9 (C_q), 136.9 (C_q), 129.6 (C_q), 129.4 (CH), 123.0 (C_q), 122.4 (CH), 120.8 (CH), 120.1 (CH), 110.8 (CH), 99.1 (CH), 26.5 (CH_2), 25.9 (CH_2), 23.0 (CH_2), 22.6 (CH_2).

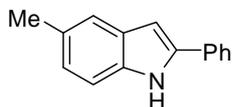
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2922 (m), 1454 (s), 1413 (m), 1261 (m), 1078 (br), 1010 (m), 786 (vs), 745 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 197 (100) [M^+], 182 (11), 168 (31), 154 (9), 130 (14), 117 (14).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$: berechnet: 197.1204, gefunden: 197.1198.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³¹

Darstellung von 5-Methyl-2-phenyl-1H-indol (9f)



Nach AAV 1 werden 2-Chlor-4-methylanilin (4b) (142 mg, 1.00 mmol), Phenylacetylen (**108a**) (153 mg, 1.50 mmol), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (6.4 mg, 0.01 mmol, 1.0 mol%), NH_4PF_6 (4.9 mg, 0.03 mmol, 3.0 mol%) in Toluol (1.0 mL) 18 h bei 105 °C und nach Zugabe von $\text{KO}t\text{-Bu}$ (224 mg, 2.00 mmol), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (11.2 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%), HPrCl (**8a**) (21.3 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%) und Toluol (2.0 mL) weitere 24 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 50/1 \rightarrow 30/1$) ergibt **9f** (155 mg, 75%) als leicht gelblichen Feststoff (Schmb.: 214.5-215.2 °C, Lit.:²³² 213-215 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.23 (s, br, 1H), 7.68-7.62 (m, 2H), 7.49-7.40 (m, 3H), 7.36-7.27 (m, 2H), 7.04 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1H), 6.77 (dd, $J = 2.2, 0.8$ Hz, 1H), 2.46 (s, 3H).

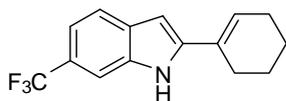
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 137.9 (C_q), 135.2 (C_q), 132.5 (C_q), 129.5 (C_q), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 127.5 (C_q), 125.0 (CH), 124.0 (CH), 120.3 (CH), 110.5 (CH), 99.6 (CH), 21.5 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2916 (w), 1473 (m), 1447 (s), 1315 (s), 1205 (m), 1027 (m), 877 (m), 796 (vs), 757 (vs), 739 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 207 (100) [M^+], 204 (5), 104 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$: berechnet: 207.1048, gefunden: 207.1042.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³²

Darstellung von 2-Cyclohex-1-enyl-6-(trifluormethyl)-1H-indol (9h)

Nach AAV 1 werden 2-Chlor-5-(trifluormethyl)anilin (**4c**) (200 mg, 1.02 mmol), 1-Ethynylcyclohex-1-en (**108c**) (159 mg, 1.50 mmol), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (14.7 mg, 0.03 mmol, 3.0 mol%), NH_4PF_6 (14.7 mg, 0.09 mmol, 9.0 mol%) in Toluol (1.0 mL) 19 h bei 105 °C und nach Zugabe von $\text{KO}t\text{-Bu}$ (224 mg, 2.00 mmol), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (22.5 mg, 0.10 mmol, 10.0 mol%), HfPrCl (**8a**) (42.5 mg, 0.10 mmol, 10.0 mol%) und Toluol (2.0 mL) weitere 22 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 50/1 → 30/1) ergibt **9h** (94 mg, 35%) als gelben Feststoff (Schmb.: 205.1-206.4 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.31 (s, br, 1H), 7.63-7.59 (m, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.30 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.49 (s, 1H), 6.23-6.19 (m, 1H), 2.50-2.43 (m, 2H), 2.30-2.22 (m, 2H), 1.84-1.77 (m, 2H), 1.75-1.66 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 142.4 (C_q), 135.2 (C_q), 131.5 (C_q), 129.0 (C_q), 125.5 (d, J = 272.5 Hz, C_q), 124.7 (CH), 123.9 (q, J = 31.8 Hz, CH), 120.8 (CH), 116.7 (q, J = 3.5 Hz, C_q), 108.0 (q, J = 4.5 Hz, CH), 99.0 (CH), 26.2 (CH_2), 25.8 (CH_2), 22.7 (CH_2), 22.3 (CH_2).

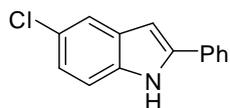
$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ = -60.92 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2935 (w), 1617 (w), 1462 (m), 1334 (s), 1315 (s), 1156 (vs), 1089 (vs), 1052 (vs), 823 (vs), 660 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 265 (100) [M^+], 250 (12), 236 (23), 198 (15), 185 (12), 168 (6), 122 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}$: berechnet: 265.1078, gefunden: 265.1062.

Darstellung von 5-Chlor-2-phenyl-1H-indol (**9i**)



Nach AAV 1 werden 2-Brom-4-chloranilin (**112b**) (207 mg, 1.02 mmol), Phenylacetylen (**108a**) (165 mg, 1.62 mmol), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (6.4 mg, 0.01 mmol, 1.0 mol%), NH_4PF_6 (4.9 mg, 0.03 mmol, 3.0 mol%) in Toluol (1.0 mL) 18 h bei 105 °C und nach Zugabe von $\text{KO}t\text{-Bu}$ (224 mg, 2.00 mmol), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (11.2 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%), HfPrCl (**8a**) (21.3 mg, 0.05 mmol, 5.0 mol%) und Toluol (2.0 mL) weitere 23 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 15/1 \rightarrow 10/1$) ergibt **9i** (202 mg, 87%) als orangefarbenen Feststoff (Schmb.: 195.8-196.4 °C, Lit.:²³² 193-195 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.25$ (s, br, 1H), 7.56 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.50 (s, 1H), 7.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.26 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.23-7.19 (m, 1H), 7.06 (dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, 1H), 6.67 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.5$ (C_q), 135.4 (C_q), 132.1 (C_q), 130.5 (C_q), 129.3 (CH), 128.3 (CH), 126.1 (C_q), 125.5 (CH), 122.7 (CH), 120.2 (CH), 112.1 (CH), 99.8 (CH).

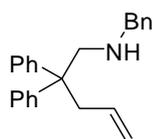
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3062 (s), 1734 (m), 1574 (m), 1453 (vs), 1310 (m), 1180 (m), 1063 (s), 820 (m), 757 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 227 (100) [M^+], 192 (11), 165 (12), 114 (5).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}$: berechnet: 227.0502, gefunden: 227.0492.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³²

Darstellung von *N*-Benzyl-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125a**)



In einem Schlenkkolben werden 2,2-Diphenylpent-4-enylamin (**124a**) (7.121 g, 30.01 mmol) und Benzaldehyd (3.342 g, 31.60 mmol) in MeOH (70 mL) gelöst und 4 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wird sukzessive NaBH_4 (1.702 g, 45.0 mmol) zugegeben und 16 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in H_2O

(100 mL) und Natronlauge (1.0 M, 50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 7/1) gereinigt und am ÖPV getrocknet. Verbindung **125a** (8.645 g, 88%) wird als farbloser Feststoff (Schmb.: 47.4-48.8 °C, Lit.:²¹ 46-48 °C) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.48-7.15 (m, 15H), 5.35 (ddt, J = 17.1, 9.6, 7.2 Hz, 1H), 4.98 (md, J = 17.1 Hz, 1H), 4.90 (md, J = 9.6 Hz, 1H), 3.72 (s, 2H), 3.20 (s, 2H), 3.04 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 0.86 (s, br, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 148.6 (C_q), 140.7 (C_q), 134.9 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 126.7 (CH), 125.9 (CH), 117.6 (CH_2), 55.3 (CH_2), 54.2 (CH_2), 50.2 (C_q), 41.6 (CH_2).

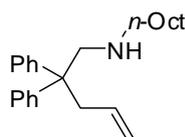
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3300 (w), 3056 (w), 2899 (w), 2817 (m), 1492 (w), 1443 (m), 1436 (m), 1104 (w), 1027 (w), 914 (m), 746 (m), 695 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 327 (2) [M^+], 165 (5), 120 (100), 91 (88).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}$: berechnet: 327.1987, gefunden: 327.1989.

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.²¹

Darstellung von *N-n*-Octyl-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125b**)



In einem Schlenkkolben werden 2,2-Diphenylpent-4-enylamin (**124a**) (1.097 g, 4.62 mmol) und *n*-Octanal (0.622 g, 4.85 mmol) in MeOH (20 mL) gelöst und 4 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wird sukzessive NaBH_4 (0.265 g, 7.00 mmol) zugegeben und 14 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in H_2O (50 mL) und Natronlauge (1.0 M, 10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 50/1 \rightarrow 20/1) gereinigt und im ÖPV getrocknet. Verbindung **125b** (0.855 g,

53%) wird als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.30-7.21 (m, 5H), 7.18-7.12 (m, 5H), 5.36 (ddt, J = 17.1, 9.6, 7.3 Hz, 1H), 5.05-4.88 (m, 2H), 3.17 (s, 2H), 2.99 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 2.49 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.41-1.04 (m, 13H), 0.86 (m, 3H).

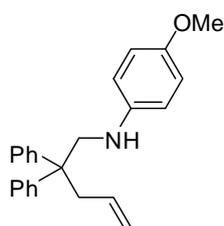
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 146.9 (C_q), 135.0 (C_q), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 125.9 (CH), 117.5 (CH₂), 56.0 (CH₂), 50.4 (CH₂), 50.1 (CH₂), 41.7 (CH), 31.8 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.6 (CH₃), 14.0 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3320 (w), 3066 (w), 2899 (w), 2803 (m), 1456 (w), 1443 (m), 1406 (m), 1104 (w), 1027 (w), 924 (m), 766 (m), 697 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 349 (2) [M⁺], 334 (2), 250 (4), 178 (13), 165 (15), 142 (100), 128 (11).

HR-MS (EI) für C₂₅H₃₅N: berechnet: 349.2770, gefunden: 349.2764.

Darstellung von *N*-4-(4-Methoxyphenyl)-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125c**)



In einem Schlenkkolben wird 2,2-Diphenylpent-4-enylamin (**124a**) (855 mg, 3.60 mmol) in Toluol (6.0 mL) gelöst, mit [Pd(dba)₂] (17.3 mg, 0.03 mmol), PCy₃ (**12h**) (16.8 mg, 0.06 mmol), KO*t*-Bu (505 mg, 4.50 mmol) und 4-Bromanisol (**61c**) (561 mg, 3.00 mmol) versetzt und für 12 h bei 80 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit H₂O (30 ml) und Et₂O (50 mL) versetzt und die separierte wässrige Phase mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1 → 20/1) gereinigt und am ÖPV getrocknet. Verbindung **125c** (350 mg, 27%) wird als farbloses viskoses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43\text{--}7.17$ (m, 10H), 6.76 (d, $J = 9.7$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J = 9.7$ Hz, 2H), 5.50–5.32 (m, 1H), 5.10–4.94 (m, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.70 (s, 2H), 3.05 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.89 (s, br, 1H).

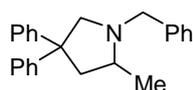
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.1$ (C_q), 145.8 (C_q), 142.6 (C_q), 134.2 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 126.3 (CH), 118.3 (C_q), 114.7 (CH), 114.6 (CH), 55.7 (CH_3), 51.4 (CH_2), 49.9 (CH_2), 42.0 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3350 (w), 3058 (w), 2898 (w), 1611 (w), 1540 (vs), 1466 (m), 1248 (s), 1178 (s), 1034 (m), 914 (w), 759 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 343 (2) [M^+], 162 (45), 134 (100), 91 (6).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}$: berechnet: 343.1936, gefunden: 343.1941.

Darstellung von *N*-1-Benzyl-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**132a**)



Nach AAV 2 werden *N*-Benzyl-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125a**) (164 mg, 0.50 mmol) und **134h** (43.3 mg, 0.05 mmol) in TCE (2.0 mL) umgesetzt und 23 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 30/1$) gereinigt. Verbindung **132a** (159 mg, 97%) wird als farbloser Feststoff (Schmb.: 70.6–72.2 °C, Lit.:²¹ 71–72 °C) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42\text{--}7.37$ (m, 15H), 4.12 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 3.70 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 3.30 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 2.99–2.83 (m, 3H), 2.25 (dd, $J = 12.2, 7.2$ Hz, 1H), 1.21 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.5$ (C_q), 148.6 (C_q), 139.9 (C_q), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.8 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 125.8 (CH), 125.4 (CH), 66.4 (CH_2), 59.7 (CH), 58.0 (CH_2), 52.5 (C_q), 47.9 (CH_2), 19.5 (CH_3).

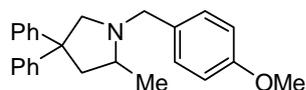
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3061 (m), 3029 (m), 2960 (s), 2924 (s), 2788 (vs), 1491 (m), 1445 (m), 1373 (w), 730 (w), 695 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 327 (18) [M^+], 312 (75), 147 (100), 91 (64), 56 (98).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}$: berechnet: 327.1987, gefunden: 327.2002.

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.²¹

Darstellung von *N*-1-(4-Methoxybenzyl)-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**132b**)



Nach AAV 2 werden *N*-1-(4-Methoxybenzyl)-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125b**) (179 mg, 0.50 mmol) und **134h** (43.3 mg, 0.05 mmol) in TCE (2.0 mL) umgesetzt und 23 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 15/1) gereinigt. Verbindung **132b** (172 mg, 96%) wird als farbloser Feststoff (Schmb.: 84.9-85.4 °C) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.32-7.18 (m, 11H), 7.15-7.12 (m, 1H), 6.91-6.88 (m, 2H), 4.05 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.66 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 3.23 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 2.94 (dd, *J* = 12.8, 7.9 Hz, 1H), 2.85-2.79 (m, 2H), 2.23 (dd, *J* = 13.2, 7.9 Hz, 1H), 1.19 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H).

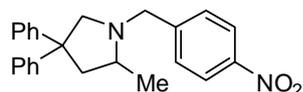
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.5 (C_q), 151.5 (C_q), 150.6 (C_q), 132.1 (C_q), 129.7 (CH), 128.1 (CH), 127.8 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 125.8 (CH), 125.4 (CH), 113.6 (CH), 66.3 (CH₂), 59.5 (CH), 57.3 (CH₂), 55.2 (CH₃), 52.5 (C_q), 48.0 (CH₂), 19.5 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2962 (s), 2798 (s), 1521 (vs), 1498 (m), 1443 (s), 1231 (vs), 1041 (m), 816 (s), 770 (m), 701 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 357 (17) [M⁺], 342 (35), 176 (59), 120 (100), 56 (52).

HR-MS (EI) für C₂₅H₂₇NO: berechnet: 357.2093, gefunden: 357.2097.

Darstellung von 2-Methyl-1-*N*-(4-nitrobenzyl)-4,4-diphenylpyrrolidin (**132c**)



Nach AAV 2 werden *N*-(4-Nitrobenzyl)-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125c**) (186 mg, 0.50 mmol) und **134h** (43.3 mg, 0.05 mmol) in TCE (2.0 mL) umgesetzt und 23 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1) gereinigt. Verbindung **132c** (181 mg, 97%) wird als orangefarbener Feststoff (Schmb.: 127.3-128.5 °C, Lit.:²¹ 126-127 °C) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.18-8.17 (m, 2H), 7.52 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.29-7.14 (m, 10H), 4.12 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 3.61 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 3.43 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 2.95-2.90 (m, 2H), 2.86 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 2.31-2.27 (m, 1H), 1.19 (d, J = 5.7 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.0 (C_q), 148.3 (C_q), 148.2 (C_q), 147.0 (C_q), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH), 126.0 (CH), 125.6 (CH), 123.5 (CH), 66.4 (CH₂), 59.7 (CH), 57.3 (CH₂), 52.7 (C_q), 47.6 (CH₂), 19.5 (CH₃).

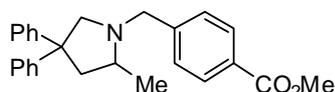
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2964 (m), 2793 (m), 1598 (w), 1514 (s), 1490 (m), 1342 (vs), 844 (w), 763 (w), 737 (w), 702 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 372 (16) [M⁺], 357 (70), 192 (100), 177 (7), 115 (7), 91 (5), 56 (84).

HR-MS (EI) für C₂₄H₂₄N₂O₂: berechnet: 372.1838, gefunden: 372.1818.

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.²¹

Darstellung von *N*-1-(4-Methoxycarbonylbenzyl)-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**132d**)



Nach AAV 2 werden *N*-(4-Methoxycarbonylbenzyl)-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125d**) (193 mg, 0.50 mmol) und **134h** (43.3 mg, 0.05 mmol) in TCE (2.0 mL) umgesetzt und 23 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 30/1) gereinigt. Verbindung **132d** (183 mg, 95%) wird als orangefarbener Feststoff (Schmb.: 67.1-68.4 °C, Lit.:²¹ 66-68 °C) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.25-7.08 (m, 10H), 4.08 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.59 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 3.31 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 2.90 (dd, J = 12.8, 7.5 Hz, 1H), 2.86-2.81 (m, 1H), 2.77 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 2.22 (dd, J = 12.8, 7.5 Hz, 1H), 1.15 (d, J = 6.2 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.9 (C_q), 150.1 (C_q), 148.3 (C_q), 145.5 (C_q), 129.4 (CH), 128.5 (C_q), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 125.6 (CH), 125.3 (CH), 66.2 (CH₂), 59.5 (CH), 57.5 (CH₂), 52.4 (C_q), 51.8 (CH₃), 47.6 (CH₂), 19.3 (CH₃).

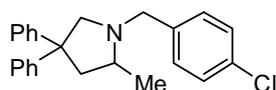
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2932 (w), 2895 (w), 1719 (vs), 1435 (w), 1275 (s), 1108 (m), 757 (m), 699 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 385 (15) [M⁺], 350 (67), 205 (100), 149 (18), 121 (6), 91 (5), 56 (80).

HR-MS (EI) für C₂₆H₂₇NO₂: berechnet: 385.2042, gefunden: 385.2057.

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.²¹

Darstellung von *N*-1-(4-Chlorbenzyl)-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**132e**)



Nach AAV 2 werden *N*-(4-Chlorbenzyl)-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125e**) (181 mg, 0.5 mmol) und **134h** (43.3 mg, 0.05 mmol) in TCE (2.0 mL) umgesetzt und 23 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 30/1) gereinigt. Verbindung **132e** (174 mg, 96%) wird als farbloser Feststoff (Schmb.: 96.2-97.4 °C) erhalten.

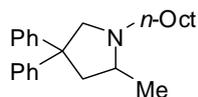
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.39-7.14 (m, 14H), 4.06 (d, J = 13.3 Hz, 1H), 3.65 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 3.27 (d, J = 13.2 Hz, 1H), 2.99-2.86 (m, 2H), 2.81 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 2.26 (dd, J = 12.2, 7.1 Hz, 1H), 1.19 (d, J = 6.2 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.3 (C_q), 148.5 (C_q), 138.6 (C_q), 132.4 (C_q), 129.8 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 125.8 (CH), 125.5 (CH), 66.3 (CH₂), 59.6 (CH), 57.2 (CH₂), 52.5 (C_q), 47.8 (CH₂), 19.5 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3062 (w), 2962 (s), 2798 (s), 1489 (vs), 1444 (m), 1373 (m), 1013 (m), 802 (m), 763 (m), 700 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 361 (12) [M⁺], 346 (53), 181 (84), 125 (43), 56 (100).

HR-MS (EI) für C₂₄H₂₄ClN: berechnet: 361.1597, gefunden: 361.1581.

Darstellung von 1-*N-n*-Octyl-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (132i)

Nach AAV 2 werden *N-n*-Octyl-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125i**) (175 mg, 0.50 mmol) und **134h** (43.3 mg, 0.05 mmol) in TCE (2.0 mL) umgesetzt und 23 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 30/1) gereinigt. Verbindung **132i** (162 mg, 93%) wird als gelbliches Öl erhalten.

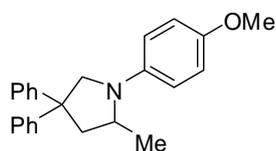
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.37-7.08 (m, 10H), 3.90 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 2.92-2.72 (m, 3H), 2.69-2.57 (m, 1H), 2.19-2.06 (m, 2H), 1.63-1.48 (m, 2H), 1.39-1.21 (m, 10H), 1.10 (d, *J* = 5.7 Hz, 3H), 0.91 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.9 (C_q), 148.9 (C_q), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH), 66.8 (C_q), 60.3 (CH), 54.1 (CH₂), 52.5 (CH₂), 48.0 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 28.9 (CH₂), 27.7 (CH₂), 22.6 (CH₂), 19.4 (CH₃), 14.2 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3412 (w), 3068 (w), 2951 (m), 2800 (m), 1649 (w), 1495 (w), 1462 (m), 1118 (w), 992 (w), 733 (s), 696 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 349 (32) [M⁺], 250 (100), 193 (7), 178 (15), 165 (13), 154 (92).

HR-MS (EI) für C₂₅H₃₅N: berechnet: 349.2770, gefunden: 349.2768.

Darstellung von 1-*N*-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (132k)

Nach AAV 2 werden *N*-4-(4-Methoxyphenyl)-*N*-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin (**125k**) (172 mg, 0.50 mmol) und **134h** (43.3 mg, 0.05 mmol) in TCE (2.0 mL) umgesetzt und 23 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 30/1) gereinigt. Verbindung **132k** (163 mg, 95%) wird als gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36-7.01 (m, 10H), 6.88 (md, J = 7.8 Hz, 2H), 6.69-6.61 (m, 2H), 4.08-3.96 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.74-3.63 (m, 1H), 2.81-2.70 (m, 1H), 2.56-2.43 (m, 1H), 1.18 (d, J = 5.4 Hz, 3H).

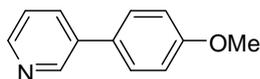
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.0 (C_q), 147.2 (C_q), 146.6 (C_q), 141.8 (C_q), 135.6 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.3 (CH), 126.3 (C_q), 114.8 (CH), 113.8 (CH), 61.2 (CH), 55.8 (CH), 52.9 (CH₂), 52.3 (CH₃), 46.9 (CH₂), 19.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3028 (w), 2968 (m), 2949 (w), 2783 (w), 1610 (w), 1501 (vs), 1454 (w), 1243 (s), 1177 (m), 1035 (m), 838 (m), 734 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 343 (26) [M⁺], 328 (100), 174 (35), 115 (3).

HR-MS (EI) für C₂₄H₂₅NO: berechnet: 343.1936, gefunden: 343.1937.

Darstellung von 3-(4-Methoxyphenyl)pyridin (**26i**) mit 3-Chlorpyridin (**27e**)



Nach AAV 3 wird 3-Chlorpyridin (**27e**) (117 mg, 1.03 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 4 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1 → 1/1) ergibt **26i** (187 mg, 98%) als schwach gelben Feststoff (Schmb.: 61.5-62.4 °C, Lit.:²³³ 62-63 °C).

Darstellung von 3-(4-Methoxyphenyl)pyridin (**111u**) mit 3-Pyridintosylat (**32v**)

Nach AAV 5 wird 3-Pyridintosylat (**32v**) (250 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1 → 1/1) ergibt **111u** (182 mg, 98%) als schwach gelben Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (dd, J = 2.4, 0.8 Hz, 1H), 8.56 (dd, J = 4.8, 1.6 Hz, 1H), 7.85 (ddd, J = 7.9, 2.4, 1.7 Hz, 1H), 7.53 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (ddd, J = 7.8, 4.7, 0.9 Hz, 1H), 7.04 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 159.7 (C_q), 148.0 (C_q), 147.9 (C_q), 136.2 (CH), 133.8 (CH), 130.3 (CH), 128.2 (CH), 123.4 (CH), 114.5 (CH), 55.3 (CH_3).

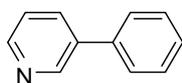
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2927 (s), 2841 (m), 1520 (s), 1478 (s), 1284 (vs), 1254 (vs), 1183 (s), 1030 (s), 803 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 185 (100) [M^+], 170 (38), 155 (2), 153 (5), 141 (17), 115 (4), 89 (2), 63 (2).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$: berechnet: 185.0841, gefunden: 185.0837.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³³

Darstellung von 3-Phenylpyridin (26q)



Nach AAV 3 wird 3-Chlorpyridin (**27e**) (114 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (0.85 mL, 1.50 mmol), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 4 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 3/1 \rightarrow 1/1) ergibt **26q** (147 mg, 95%) als gelbliches Öl.

Darstellung von 3-Phenylpyridin (26q) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 3-Chlorpyridin (**27e**) (107 mg, 0.94 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und $\text{KO}t\text{-Bu}$ (337 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 18 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 10/1 \rightarrow 3/1) ergibt **26q** (128 mg, 88%) als gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.85 (dd, J = 2.4, 0.7 Hz, 1H), 8.59 (dd, J = 4.8, 1.6 Hz, 1H), 7.87 (ddd, J = 7.9, 2.3, 1.7 Hz, 1H), 7.60–7.56 (m, 2H), 7.51–7.33 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 148.4 (CH), 148.3 (CH), 137.8 (C_q), 136.6 (C_q), 134.3 (CH), 129.0 (CH), 128.0 (CH), 127.1 (CH), 123.5 (CH).

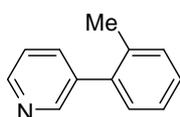
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3400 (w), 3055 (m), 1528 (m), 1473 (s), 1450 (s), 1407 (vs), 1277 (w), 1076 (m), 1024 (s), 1006 (s), 913 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 155 (100) [M^+], 127 (7), 102 (5), 77 (3).

HR-MS (EI) für $C_{11}H_9N$: berechnet: 155.0735, gefunden: 155.0739.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³⁴

Darstellung von 3-(2-Methylphenyl)pyridin (**26r**)



Nach AAV 3 wird 3-Chlorpyridin (**27e**) (114 mg, 1.00 mmol) mit 2-Tolylmagnesiumchlorid (**20c**) (1.50 mL, 1.50 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 21 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 5/1 \rightarrow 2/1) ergibt **26r** (160 mg, 95%) als farbloses Öl.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.62-8.56 (m, 2H), 7.66 (dt, J = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.39-7.18 (m, 5H), 2.28 (s, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.8 (CH), 148.0 (CH), 138.0 (C_q), 137.5 (C_q), 136.5 (CH), 135.5 (C_q), 130.5 (CH), 129.8 (CH), 128.1 (CH), 126.0 (CH), 123.0 (CH), 20.3 (CH_3).

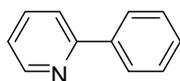
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3401 (w), 3023 (w), 1471 (s), 1407 (s), 1277 (w), 1104 (w), 1027 (m), 1002 (s), 815 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 169 (100) [M^+], 141 (10), 115 (11), 84 (5).

HR-MS (EI) für $C_{12}H_{11}N$: berechnet: 169.0891, gefunden: 169.0893.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³⁵

Darstellung von 2-Phenylpyridin (**26s**) mit 2-Chlorpyridin (**27n**)



Nach AAV 3 wird 2-Chlorpyridin (**27n**) (114 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (0.85 mL, 1.50 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 6 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 30/1 \rightarrow 10/1) ergibt **26s** (154 mg, 99%) als farbloses Öl.

Darstellung von 2-Phenylpyridin (81b) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 2-Chlorpyridin (**27n**) (115 mg, 1.01 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 30/1→10/1) ergibt **81b** (135 mg, 86%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.69-8.67 (m, 1H), 7.99-7.95 (m, 2H), 7.76-7.69 (m, 2H), 7.49-7.37 (m, 3H), 7.24-7.19 (m, 1H).

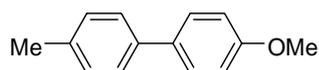
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 157.5 (C_q), 149.6 (CH), 139.3 (C_q), 136.7 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 126.9 (CH), 122.1 (CH), 120.6 (CH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3064 (m), 3008 (w), 1587 (m), 1469 (vs), 1450 (vs), 1425 (s), 746 (s), 698 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 155 (100) [M⁺], 127 (21), 115 (8), 102 (19).

HR-MS (EI) für C₁₁H₉N: berechnet: 155.0735, gefunden: 155.0713.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³⁶

Darstellung von 4-Methoxy-4'-methylbiphenyl (26c) mit 4-Chlortoluol (27k)

Nach AAV 3 wird 4-Chlortoluol (**27k**) (127 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 23 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→50/1) ergibt **39b** (129 mg, 65%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 107.8-108.4 °C, Lit.:²³³ 109 °C).

Darstellung von 4-Methoxy-4'-methylbiphenyl (111k) mit 4-Methylphenyltosylat (32f)

Nach AAV 5 wird 4-Methylphenyltosylat (**32f**) (263 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C

umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/0→200/1) ergibt **111k** (186 mg, 94%) als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.54-7.50 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.48-7.44 (md, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.39 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.9 (C_q), 137.9 (C_q), 136.3 (C_q), 133.7 (C_q), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 126.6 (CH), 114.1 (CH), 55.3 (CH₃), 21.0 (CH₃).

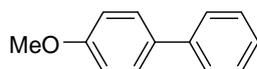
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2958 (w), 2915 (w), 1608 (m), 1501 (vs), 1289 (m), 1251 (s), 1182 (m), 1039 (m), 809 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 198 (100) [M⁺], 183 (45), 155 (23), 99 (3).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O: berechnet: 198.1045, gefunden: 198.1051.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³³

Darstellung von 4-Methoxybiphenyl (**26d**) mit 4-Chloranisol (**27a**)



Nach AAV 3 wird 4-Chloranisol (**27a**) (143 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (0.85 mL, 1.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 23 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/0→200/1) ergibt **26d** (153 mg, 83%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 85.1-86.1 °C, Lit.:²³⁷ 86.0-87.5 °C).

Darstellung von 4-Methoxybiphenyl (**111j**) mit Phenyltosylat (**32b**)

Nach AAV 5 wird Phenyltosylat (**32b**) (248 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumchlorid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (2.9 mg, 0.005 mmol) und **110a** (1.6 mg, 0.010 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **111j** (172 mg, 93%) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 4-Methoxybiphenyl (111j) mit 4-Methoxyphenyltosylat (32c)

Nach AAV 5 wird 4-Methoxyphenyltosylat (**32c**) (278 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (1.0 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **111j** (173 mg, 93%) als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.58-7.53 (m, 4H), 7.45 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.34 (tt, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.00 (md, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H).

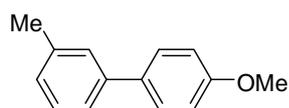
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.1 (C_q), 140.8 (C_q), 133.8 (C_q), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 114.2 (CH), 55.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3066 (m), 3034 (m), 2962 (m), 1608 (s), 1532 (m), 1489 (vs), 1289 (m), 1252 (vs), 1202 (m), 1036 (vs), 834 (vs), 762 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 184 (100) [M⁺], 169 (34), 141 (22), 115 (10), 89 (1), 76 (3), 63 (2).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₂O: berechnet: 184.0888, gefunden: 184.0885.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³⁷

Darstellung von 4-Methoxy-3'-methylbiphenyl (26f)

Nach AAV 3 wird 3-Chlortoluol (**27o**) (127 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumchlorid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 23 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/0→50/1) ergibt **26f** (144 mg, 73%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 48.1-49.5 °C, Lit.:²³⁸ 49-51 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.34-7.29 (m, 3H), 7.15 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.01 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.1 (C_q), 140.8 (C_q), 138.3 (C_q), 133.9 (C_q), 129.4 (CH), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 123.8 (CH), 114.1 (CH), 55.3 (CH₃), 41.7 (CH₃).

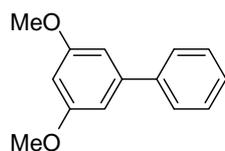
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3033 (w), 2956 (m), 1607 (s), 1517 (s), 1486 (m), 1252 (vs), 1030 (m), 838 (s), 787 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 198 (100) [M⁺], 183 (42), 155 (22), 115 (4), 77 (1).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O: berechnet: 198.1045, gefunden: 198.1044.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³⁸

Darstellung von 3,5-Dimethoxybiphenyl (**26u**) mit 3,5-Dimethoxychlorbenzol (**27p**)



Nach AAV 3 wird 3,5-Dimethoxychlorbenzol (**27p**) (173 mg, 1.01 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (0.85 mL, 1.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 23 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1 → 50/1) ergibt **26u** (204 mg, 95%) als farblose Flüssigkeit.

Darstellung von 3,5-Dimethoxybiphenyl (**111p**) mit 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**32d**)

Nach AAV 5 wird 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**32d**) (309 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (1.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1 → 100/1) ergibt **111p** (205 mg, 95%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.58-7.62 (m, 5H), 7.34-7.47 (m, 2H), 6.76 (m, 1H), 3.86 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.0 (C_q), 143.5 (C_q), 141.2 (C_q), 128.7 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 105.5 (CH), 99.3 (CH), 55.4 (CH₃).

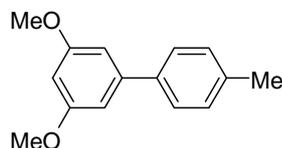
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3059 (w), 2937 (w), 2837 (m), 1591 (vs), 1574 (s), 1499 (m), 1415 (m), 1202 (s), 1150 (vs), 1063 (m), 914 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 214 (100) [M⁺], 185 (21), 170 (8), 155 (4), 141 (8), 128 (13), 115 (5).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O₂: berechnet: 214.0994, gefunden: 214.0973.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²³⁹

Darstellung von 3,5-Dimethoxy-4'-methylbiphenyl (**26v**)



Nach AAV 3 wird 3,5-Dimethoxychlorbenzol (**27p**) (173 mg, 1.00 mmol) mit 4-Tolylmagnesiumchlorid (**20b**) (1.50 mL, 1.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 18 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1 → 100/1) ergibt **26v** (197 mg, 86%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.75 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.48 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 3.86 (s, 6H), 2.41 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.0 (C_q), 143.4 (C_q), 138.3 (C_q), 137.3 (C_q), 129.4 (CH), 127.0 (CH), 105.3 (CH), 99.0 (CH), 55.4 (CH₃), 21.1 (CH₃).

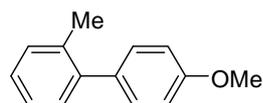
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2997 (w), 2836 (w), 1591 (vs), 1568 (m), 1454 (m), 1312 (s), 1202 (m), 1150 (vs), 1063 (m), 992 (w), 807 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 228 (100) [M⁺], 199 (17), 184 (8), 141 (6), 115 (2).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₆O₂: berechnet: 228.1150, gefunden: 228.1150.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁰

Darstellung von 4-Methoxy-2'-methylbiphenyl (**26f**) mit 2-Chlortoluol (**27q**)



Nach AAV 3 wird 2-Chlortoluol (**27q**) (128 mg, 1.02 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumchlorid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (4.5 mg, 0.02 mmol) und **39b** (20.5 mg, 0.04 mmol) in THF (2.0 mL) 21 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische

Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/0→100/1) ergibt **26v** (123 mg, 61%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 48.1-49.5 °C, Lit.:¹⁹⁵ 51.3-52.2 °C).

Darstellung von 4-Methoxy-2'-methylbiphenyl) (**111l**) mit 2-Methylphenyltosylat (**32i**)

Nach AAV 5 wird 2-Methylphenyltosylat (**32i**) (263 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 21 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **111l** (192 mg, 92%) als leicht gelbliche Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.21 (m, 6H), 6.95 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.27 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.5 (C_q), 141.5 (C_q), 135.5 (C_q), 134.4 (C_q), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 126.9 (CH), 125.7 (CH), 113.5 (CH), 55.3 (CH₃), 20.5 (CH₃).

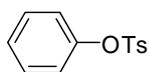
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2935 (w), 2043 (w), 1613 (s), 1484 (s), 1380 (vs), 1244 (s), 1107 (m), 1039 (s), 866 (m), 834 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 198 (100) [M⁺], 183 (18), 155 (14), 128 (7), 55 (2).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O: berechnet: 198.1045, gefunden: 198.1028.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁵

Darstellung von Phenyltosylat (**32b**)



Nach AAV 4 wird Phenol (**66b**) (1.881 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt₃ (4.20 g, 40.00 mL) in CH₂Cl₂ (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 30/1→5/1) ergibt **32b** (4.760 g, 96%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 95.5-96.3 °C, Lit.:²⁴¹ 95-96 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.27-7.21 (m, 5H), 6.99-6.96 (m, 2H), 2.44 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.7 (C_q), 145.5 (C_q), 132.5 (C_q), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.6 (CH), 127.2 (CH), 122.5 (CH), 21.8 (CH₃).

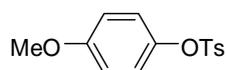
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3002 (w), 1927 (w), 1594 (m), 1450 (m), 1377 (vs), 1296 (w), 1175 (vs), 1092 (m), 1021 (m), 916 (m), 861 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 248 (44) [M⁺], 155 (86), 91 (100), 65 (18).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₂O₃S: berechnet: 248.0507, gefunden: 248.0503.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴¹

Darstellung von 4-Methoxyphenyltosylat (**32c**)



Nach AAV 4 wird 4-Methoxyphenol (**66c**) (2.483 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt₃ (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1) ergibt **32c** (4.4.71 g, 80%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 65.4-66.3 °C, Lit.:¹⁹⁵ 66-67 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.30 (md, J = 8.1 Hz, 2H), 6.87 (md, J = 9.1 Hz, 2H), 6.76 (md, J = 9.1 Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.44 (s, 3H).

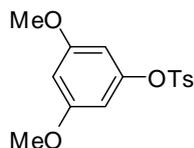
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.3 (C_q), 145.4 (C_q), 143.2 (C_q), 132.4 (C_q), 129.8 (CH), 128.7 (CH), 123.5 (CH), 114.6 (CH), 55.7 (CH₃), 21.8 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2973 (s), 1592 (m), 1500 (vs), 1457 (s), 1442 (s), 1347 (vs), 1294 (m), 1249 (vs), 1149 (s), 1026 (m), 841 (s), 680 (m), 584 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 278 (52) [M⁺], 123 (100), 91 (7), 65 (4).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O₄S: berechnet: 278.0613, gefunden: 278.0621.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁵

Darstellung von 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (32d)

Nach AAV 4 wird 3,5-Dimethoxyphenol (**66d**) (3.083 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1 \rightarrow 1/1) ergibt **66d** (6.102 g, 99%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 42-43 °C, Lit.:¹⁹⁵ 43-44 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.72 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.30 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 6.31 (m, 1H), 6.13 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 3.66 (s, 6H), 2.42 (s, 3H).

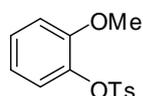
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 160.9 (C_q), 150.9 (C_q), 145.3 (C_q), 132.4 (C_q), 129.6 (CH), 128.4 (CH), 100.6 (CH), 99.2 (CH), 55.3 (CH_3), 21.5 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3105 (m), 1930 (w), 1615 (vs), 1588 (vs), 1475 (s), 1432 (s), 1379 (vs), 1298 (m), 1207 (vs), 1160 (vs), 1092 (s), 1018 (m), 965 (s), 852 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 308 (32) [M^+], 244 (49), 216 (25), 201 (14), 155 (28), 125 (23), 91 (100), 65 (11).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$: berechnet: 308.0718, gefunden: 308.0711.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁵

Darstellung von 2-Methoxyphenyltosylat (32e)

Nach AAV 4 wird 2-Methoxyphenol (**66e**) (2.480 g, 20.00 mmol) mit **138e** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 15/1 \rightarrow 1/1) ergibt **32e** (5.541 g, 98%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 85.2-85.7 °C, Lit.:¹⁹⁵ 86-87 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.29 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 7.23-7.11 (m, 2H), 6.92-6.79 (m, 2H), 3.55 (s, 3H), 2.44 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.8 (C_q), 144.9 (C_q), 138.4 (C_q), 133.3 (C_q), 129.3 (CH), 128.6 (CH), 128.0 (CH), 124.0 (CH), 120.6 (CH), 112.7 (CH), 55.5 (CH₃), 21.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3095 (w), 2941 (w), 1930 (w), 1598 (s), 1500 (vs), 1456 (m), 1363 (vs), 1307 (s), 1258 (s), 1156 (vs), 1044 (s), 931 (m), 867 (s), 759 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 278 (68) [M⁺], 155 (10), 123 (100), 95 (27), 77 (12), 65 (12).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O₄S: berechnet: 278.0613, gefunden: 278.0614.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁵

Darstellung von 4-Methylphenyltosylat (**32f**)



Nach AAV 4 wird 4-Methylphenol (**66f**) (1.081 g, 10.00 mmol) mit **138a** (2.288 g, 12.00 mmol) und NEt₃ (2.1 mL, 20.00 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 2/1) ergibt **32f** (2.591 g, 99%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 62.9-63.6 °C, Lit.:¹⁹⁵ 58-60 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.31 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.06 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 6.85 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.30 (s, 3H).

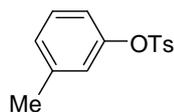
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.5 (C_q), 145.2 (C_q), 136.9 (C_q), 132.5 (C_q), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 122.0 (CH), 21.7 (CH₃), 20.9 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2969 (w), 1506 (s), 1377 (vs), 1199 (m), 1176 (vs), 1158 (s), 1094 (m), 865 (m), 830 (m), 789 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 263 (7), 262 (49) [M⁺], 156 (7), 155 (70), 107 (26), 92 (10), 91 (100), 79 (8), 77 (12), 65 (14).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O₃S: berechnet: 262.0664, gefunden: 262.0644.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁵

Darstellung von 3-Methylphenyltosylat (32g)

Nach AAV 4 wird 3-Methylphenol (**66g**) (2.161 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 20/1 \rightarrow 2/1) ergibt **32g** (4.735 g, 90%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 50.4-51.2 °C).

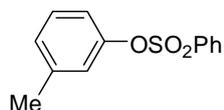
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.72 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.32 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.14 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.73 (md, J = 7.8 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.29 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.6 (C_q), 145.2 (C_q), 139.9 (C_q), 132.6 (C_q), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 123.0 (CH), 119.1 (CH), 21.7 (CH_3), 21.2 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3088 (w), 1364 (vs), 1189 (vs), 1180 (vs), 1128 (s), 1092 (s), 932 (s), 827 (m), 816 (s), 808 (m), 787 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 262 (44) [M^+], 198 (7), 156 (8), 155 (83), 107 (6), 92 (9), 91 (100), 79 (5), 77 (9), 65 (15).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$: berechnet: 262.0664, gefunden: 262.0670.

Darstellung von 3-(Methylphenyl)benzolsulfonat (139b)

Nach AAV 4 wird 3-Methylphenol (**66g**) (2.161 g, 20.00 mmol) mit **138b** (4.239 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 50/1 \rightarrow 5/1) ergibt **139b** (4.320 g, 87%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 54-55 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.37 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.14 (m, 2H), 7.11-7.03 (m, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.75 (md, J = 7.8 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H).

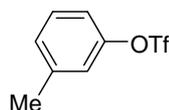
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.6 (C_q), 147.2 (C_q), 139.9 (C_q), 130.2 (CH), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 123.0 (CH), 119.1 (CH), 21.2 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3088 (w), 1364 (vs), 1189 (vs), 1180 (vs), 1128 (s), 1092 (s), 932 (s), 827 (m), 816 (s), 808 (m), 787 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 248 (13) [M⁺], 183 (11), 141 (15), 140 (71), 91 (100).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₂O₃S: berechnet: 248.0507, gefunden: 248.0502.

Darstellung von 3-Methylphenyltriflat (**139c**)



Nach AAV 4 wird 3-Methylphenol (**66g**) (1.082 g, 10.00 mmol) mit **138c** (3.391 g, 12.00 mmol) und NEt₃ (2.1 mL, 20.00 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 25/1 → 15/1) ergibt **139c** (740 mg, 31%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.33-7.28 (m, 1H), 7.20-7.16 (m, 1H), 7.07-7.04 (m, 2H), 2.38 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.6 (C_q), 140.9 (C_q), 130.3 (CH), 129.1 (CH), 121.8 (CH), 118.5 (q, J = 320.8 Hz, C_q), 118.2 (CH), 21.3 (CH₃).

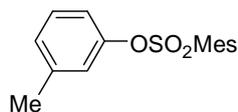
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -72.91 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3080 (vs), 2929 (s), 2870 (s), 1946 (w), 1833 (w), 1766 (w), 1217 (vs), 931 (s), 834 (vs), 784 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 240 (100) [M⁺], 175 (45), 107 (100), 91 (41), 77 (86).

HR-MS (EI) für C₈H₇F₃O₃S: berechnet: 240.0668, gefunden: 240.0669.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴²

Darstellung von 3-(Methylphenyl)-2,4,6-(trimethylphenyl)sulfonat (139d)

Nach AAV 4 wird 3-Methylphenol (**66g**) (1.621 g, 15.00 mmol) mit **138d** (4.232 g, 18.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 20/1) ergibt **139d** (3.041 g, 70%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 75-76 °C).

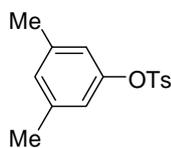
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.11-6.98 (m, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.83 (s, 1H), 6.69 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 2.54 (s, 6H), 2.30 (s, 3H), 2.26 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.3 (C_q), 143.3 (C_q), 140.4 (C_q), 139.8 (C_q), 131.7 (CH), 130.7 (C_q), 129.1 (CH), 127.7 (CH), 122.9 (CH), 118.8 (CH), 22.7 (CH_3), 21.2 (CH_3), 21.1 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2362 (w), 1607 (m), 1487 (m), 1457 (m), 1365 (s), 1190 (s), 1178 (s), 1129 (s), 928 (s), 787 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 290 (8) [M^+], 183 (15), 119 (100), 91 (13), 77 (9).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$: berechnet: 290.0977, gefunden: 290.0984.

Darstellung von 3,5-Dimethylphenyltosylat (32h)

Nach AAV 4 wird 3,5-Dimethylphenol (**66h**) (3.651 g, 30.00 mmol) mit **138a** (6.902 g, 36.00 mmol) und NEt_3 (6.3 mL, 60.00 mmol) in CH_2Cl_2 (75 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Umkristallisation aus EtOH ergibt **32h** (6.382 g, 77%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 82-83 °C, Lit.:²⁴³ 84-85 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.71 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.29 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 6.84 (md, J = 0.6 Hz, 1H), 6.58 (md, J = 0.6 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.21 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.5 (C_q), 145.1 (C_q), 139.4 (C_q), 132.7 (C_q), 129.6 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 119.8 (CH), 21.7 (CH_3), 21.1 (CH_3).

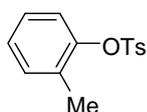
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3057 (br), 2923 (br), 1591 (s), 1468 (br), 1372 (s), 1266 (s), 897 (w), 739 (s), 672 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 276 (55) [M^+], 184 (20), 155 (71), 121 (9), 91 (100).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$: berechnet: 276.0820, gefunden: 276.0814.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴³

Darstellung von 2-Methylphenyltosylat (**32i**)



Nach AAV 4 wird 2-Methylphenol (**66i**) (2.160 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 20/1 \rightarrow 3/1) ergibt **32i** (4.738 g, 90%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 46.9-48.1 $^\circ\text{C}$).

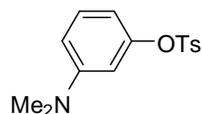
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.32 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.17-7.08 (m, 3H), 7.01-6.98 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 148.8 (C_q), 145.7 (C_q), 133.7 (C_q), 132.0 (C_q), 132.0 (CH), 130.2 (CH), 128.8 (CH), 127.3 (CH), 127.3 (CH), 122.7 (CH), 22.1 (CH_3), 16.7 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3098 (w), 1488 (w), 1382 (vs), 1374 (vs), 1196 (s), 1181 (s), 1156 (m), 1106 (w), 1090 (s), 874 (s), 817 (w), 803 (m), 789 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 262 (37) [M^+], 156 (6), 155 (69), 107 (16), 92 (9), 91 (100), 79 (6), 78 (6), 77 (19), 65 (20), 51 (7).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$: berechnet: 262.0664, gefunden: 262.0682.

Darstellung von 3-(*N,N*-Dimethylamino)phenyltosylat (32j)

Nach AAV 4 wird 3-(*N,N*-Dimethylamino)phenol (**66j**) (2.890 g, 21.07 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt₃ (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH₂Cl₂ (60 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 1/1) ergibt **32j** (5.181 g, 84%) als violetten Feststoff (Schmb.: 77.5-78.3 °C).

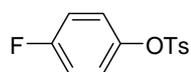
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (md, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.31-7.25 (m, 2H), 7.05 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.60-6.50 (m, 1H), 6.33-6.21 (m, 2H), 2.85 (s, 6H), 2.43 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.8 (C_q), 150.7 (C_q), 145.0 (C_q), 132.7 (C_q), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 128.5 (CH), 110.9 (CH), 109.6 (CH), 106.3 (CH), 40.3 (CH₃), 21.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3087 (w), 2361 (m), 1611 (vs), 1568 (vs), 1368 (vs), 1195 (s), 1133 (s), 997 (m), 894 (m), 779 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 291 (19) [M⁺], 263 (88), 248 (11), 234 (100), 91 (76).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₇NO₃S: berechnet: 291.0929, gefunden: 291.0923.

Darstellung von 4-Fluorphenyltosylat (32k)

Nach AAV 4 wird 4-Fluorphenol (**66k**) (1.681 g, 15.00 mmol) mit **138a** (3.432 g, 18.00 mmol) und NEt₃ (3.2 mL, 30.50 mmol) in CH₂Cl₂ (40 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 10/1) ergibt **32k** (3.675 g, 92%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 55-56 °C, Lit.:²⁴⁴ 56-57 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.99-6.93 (m, 4H), 2.45 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.1 (d, J = 246.5 Hz, C_q), 145.7 (C_q), 145.5 (C_q), 132.1 (C_q), 130.3 (CH), 128.7 (CH), 124.2 (d, J = 8.7 Hz, CH), 116.5 (d, J = 23.8 Hz, CH), 21.9 (CH₃).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -114.57 (tt, J = 8.6, 5.4 Hz).

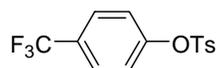
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3079 (w), 1598 (s), 1499 (vs), 1374 (s), 1161 (s), 1092 (s), 1013 (m), 872 (s), 807 (s), 694 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 266 (55) [M⁺], 155 (86), 111 (2), 91 (100), 65 (10).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁FO₃S: berechnet: 267.0486, gefunden: 267.0487.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁴

Darstellung von 4-(Trifluormethyl)phenyltosylat (**32l**)



Nach AAV 4 wird 4-(Trifluormethyl)phenol (**66l**) (1.630 g, 10.00 mmol) mit **138a** (2.292 g, 12.00 mmol) und NEt₃ (2.1 mL, 40.00 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 75/1 → 25/1) ergibt **32l** (2.783 g, 88%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 56-57 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.9 (C_q), 145.8 (C_q), 132.0 (C_q), 129.9 (CH), 129.2 (q, J = 33.1 Hz, C_q), 128.5 (CH), 127.0 (q, J = 3.8 Hz, CH), 123.6 (q, J = 272.6 Hz, C_q), 122.8 (CH), 21.7 (CH₃).

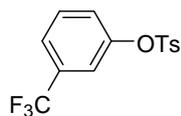
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.43 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3056 (m), 1508 (m), 1379 (s), 1180 (br), 1132 (m), 1066 (m), 866 (s), 815 (m), 741 (s), 552 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 316 (8) [M⁺], 155 (77), 91 (100), 65 (17).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₁F₃O₃S: berechnet: 316.0381, gefunden: 316.0371.

Darstellung von 3-(Trifluormethyl)phenyltosylat (**32m**)



Nach AAV 4 wird 3-(Trifluormethyl)phenol (**66m**) (3.242 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.20 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1 \rightarrow 5/1) ergibt **32m** (6.193 g, 98%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 63-64 °C, Lit.:¹⁹⁵ 62-64 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.71 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.53-7.41 (m, 2H), 7.33 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.24-7.18 (m, 2H), 2.46 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.6 (C_q), 145.9 (C_q), 132.2 (q, J = 33.1 Hz, C_q), 131.9 (C_q), 130.3 (CH), 129.9 (CH), 128.5 (CH), 126.0 (CH), 123.8 (q, J = 4.2 Hz, CH), 123.1 (q, J = 273.1 Hz, C_q), 119.7 (q, J = 8.3 Hz, CH), 21.7 (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ = -60.62 (s).

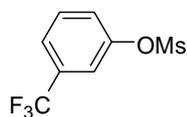
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3075 (w), 2928 (w), 1597 (m), 1492 (m), 1447 (s), 1381 (s), 1326 (vs), 1279 (m), 1197 (vs), 1090 (s), 906 (s), 815 (m), 774 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 316 (15) [M^+], 155 (98), 91 (100), 65 (16).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$: berechnet: 316.0381, gefunden: 316.0353.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁵

Darstellung von 3-(Trifluormethyl)phenylmesylat (**139e**)



Nach AAV 4 wird 3-(Trifluormethyl)phenol (**66m**) (3.242 g, 20.00 mmol) mit **138e** (2.749 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 30/1 \rightarrow 10/1) ergibt **139e** (4.410 g, 92%) als farblosen Feststoff (Schmb. 36-37 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.62-7.45 (m, 4H), 3.18 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 148.9 (CH), 132.8 (q, J = 36.4 Hz, C_q), 130.7 (CH), 125.6 (CH), 124.2 (q, J = 3.4 Hz, C_q), 123.1 (d, J = 271.3 Hz, C_q), 119.3 (q, J = 3.8 Hz, CH), 37.9 (CH₃).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.76 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3105 (m), 1652 (s), 1450 (m), 1382 (s), 1326 (vs), 1197 (vs), 1129 (vs), 1086 (s), 909 (s), 814 (m), 696 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 240 (71) [M⁺], 209 (12), 162 (3), 131 (100), 91 (26).

HR-MS (EI) für C₈H₇F₃O₃S: berechnet: 240.0068, gefunden: 240.0062.

Darstellung von 4-Bromphenyltosylat (**32n**)



Nach AAV 4 wird 4-Bromphenol (**66n**) (3.461 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt₃ (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 3/1) ergibt **32n** (4.931 g, 75%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 78.1-79.4 °C)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.40 (md, J = 9.0 Hz, 2H), 7.32 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 6.86 (md, J = 9.0 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H).

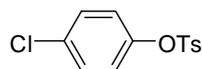
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 148.6 (C_q), 145.6 (C_q), 132.7 (CH), 132.0 (C_q), 129.8 (CH), 128.5 (CH), 124.1 (CH), 120.5 (C_q), 21.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3100 (w), 3068 (w), 2922 (w), 1816 (w), 1596 (m), 1479 (s), 1364 (vs), 1212 (m), 1198 (s), 1011 (m), 830 (vs), 818 (s), 751 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 328 (66) ([M⁺, ⁸¹Br], 326 (66) ([M⁺, ⁷⁹Br], 171 (8), 155 (96), 145 (20), 91 (100), 89 (11), 65 (35).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁⁷⁹BrO₃S: berechnet: 325.9612, gefunden: 325.9626.

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁⁸¹BrO₃S: berechnet: 327.9592, gefunden: 327.9600.

Darstellung von 4-Chlorphenyltosylat (32o)

Nach AAV 4 wird 4-Chlorphenol (**66o**) (2.572 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 2/1 → 1/1) ergibt **32o** (3.581 g, 64%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 70.1-70.8 °C, Lit.:²⁴⁵ 71 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.35 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 7.29 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 7.26 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 2.48 (s, 3H).

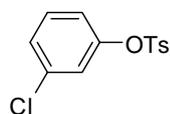
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 148.0 (C_q), 145.6 (C_q), 132.8 (C_q), 132.0 (C_q), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 123.8 (CH), 21.7 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3094 (w), 3067 (w), 1903 (w), 1659 (w), 1596 (m), 1485 (s), 1377 (vs), 1295 (w), 1201 (m), 1173 (vs), 1089 (m), 867 (s), 819 (m), 711 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 282 (39) [M^+], 155 (100), 127 (4), 99 (10), 91 (92), 65 (13).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_3\text{S}$: berechnet: 282.0117, gefunden: 282.0117.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁵

Darstellung von 3-Chlorphenyltosylat (32p)

Nach AAV 4 wird 3-Chlorphenol (**66p**) (2.572 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/0 → 5/1) ergibt **32p** (4.615 g, 82%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 47-48 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.26-7.21 (m, 2H), 7.18-7.10 (m, 2H), 6.97-6.93 (m, 1H), 6.85-6.78 (m, 1H), 2.38 (s, 3H).

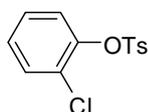
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.3 (C_q), 146.1 (C_q), 135.2 (C_q), 132.5 (C_q), 130.7 (CH), 130.3 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 123.4 (CH), 121.1 (CH), 22.1 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3071 (w), 1582 (m), 1462 (m), 1349 (vs), 1194 (s), 1067 (m), 1015 (w), 883 (s), 868 (s), 789 (m), 668 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 282 (12) [M⁺], 155 (67), 91 (100).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁Cl₃S: berechnet: 282.0117, gefunden: 282.0113.

Darstellung von 2-Chlorphenyltosylat (**32q**)



Nach AAV 4 wird 2-Chlorphenol (**66q**) (2.571 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt₃ (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/9 → 5/1) ergibt **32q** (5.420 g, 96%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 74-75 °C).

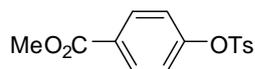
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.28-7.06 (m, 6H), 2.37 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 146.1 (C_q), 146.0 (C_q), 133.1 (C_q), 131.1 (CH), 130.1 (CH), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (C_q), 124.6 (CH), 22.1 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2980 (w), 1596 (m), 1471 (s), 1372 (vs), 1295 (w), 1178 (vs), 1158 (s), 1090 (s), 1031 (m), 867 (s), 760 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 282 (11) [M⁺], 155 (63), 91 (100).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁Cl₃S: berechnet: 282.0117, gefunden: 282.0115.

Darstellung von 4-Tosylbenzoesäuremethylester (32r)

Nach AAV 4 wird 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (**66r**) (3.043 g, 20.00 mmol) mit **138a** (24.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1) ergibt **32r** (6.091 g, 99%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 94.6-95.2 °C, Lit.:²⁴⁶ 93-94 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.96 (dt, J = 8.9, 2.5 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.06 (dt, J = 8.9, 2.5 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.44 (s, 3H).

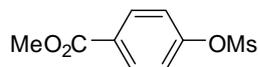
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 165.9 (C_q), 152.9 (C_q), 145.7 (C_q), 132.1 (C_q), 131.2 (CH), 129.8 (CH), 128.9 (C_q), 128.4 (CH), 122.3 (CH), 52.3 (CH_3), 21.7 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3073 (w), 2957 (w), 1724 (vs), 1598 (m), 1498 (m), 1438 (m), 1378 (vs), 1279 (vs), 1158 (vs), 1091 (s), 1014 (m), 959 (w), 872 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 306 (47) [M^+], 275 (13), 155 (100), 91 (66).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$: berechnet: 306.0562, gefunden: 306.0542.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁶

Darstellung von 4-Mesylbenzoesäuremethylester (139f)

Nach AAV 4 wird 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (**66r**) (3.043 g, 20.00 mmol) mit **138e** (2.749 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 2/1 \rightarrow 1/3) ergibt **139f** (4.236 g, 92%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 88-89 °C, Lit.:²⁴⁰ 90-91 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 7.35 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 3.18 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 165.8 (C_q), 152.4 (C_q), 131.7 (CH), 129.2 (C_q), 121.9 (CH), 52.4 (CH_3), 37.8 (CH_3).

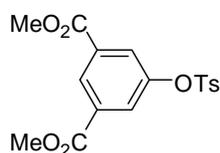
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3057 (w), 1724 (s), 1604 (m), 1501 (m), 1374 (s), 1153 (m), 1017 (w), 970 (m), 874 (s), 542 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 230 (74) [M^+], 199 (46), 152 (100), 121 (100), 92 (12).

HR-MS (EI) für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$: berechnet: 230.0249, gefunden: 230.0243.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁰

Darstellung von 5-Tosyl-1,3-benzoedicarbonsäuredimethylester (**32s**)



Nach AAV 4 wird Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**66s**) (4.202 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Umkristallisation aus EtOH ergibt **32s** (6.492 g, 89%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 129.7-130.3 °C).

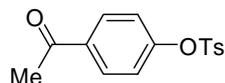
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.57-8.54 (m, 1H), 7.84 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.72 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 3.92 (s, 6H), 2.45 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 164.8 (C_q), 149.5 (C_q), 145.9 (C_q), 132.3 (C_q), 131.9 (C_q), 129.9 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (CH), 52.6 (CH_3), 21.7 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3001 (m), 2956 (m), 1723 (vs), 1596 (s), 1457 (s), 1433 (s), 1376 (s), 1204 (vs), 1204 (s), 1105 (m), 1091 (s), 1004 (m), 915 (s), 876 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 364 (29) [M^+], 333 (15), 178 (10), 155 (100), 91 (89), 65 (9).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}$: berechnet: 364.0617, gefunden: 364.0627.

Darstellung von 4-Tosylacetophenon (32t)

Nach AAV 4 wird 4-Hydroxyacetophenon (**66t**) (2.721 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 3/1 \rightarrow 1/1) ergibt **32t** (5.212 g, 99%) als hellgelben Feststoff (Schmb.: 68.4-69.3 °C, Lit.:¹⁹⁵ 68-69 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.89 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 7.70 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.32 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 7.08 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 2.57 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

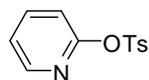
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 196.6 (C_q), 153.0 (C_q), 145.7 (C_q), 135.7 (C_q), 132.1 (C_q), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 128.4 (CH), 122.5 (CH), 26.6 (CH_3), 21.7 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3071 (w), 3007 (w), 1681 (vs), 1596 (s), 1499 (m), 1400 (m), 1379 (vs), 1360 (s), 1270 (s), 1202 (s), 1176 (vs), 1156 (s), 1015 (w), 876 (s), 798 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 290 (49) [M^+], 275 (13), 155 (95), 121 (3), 91 (100), 77 (4), 65 (12).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$: berechnet: 290.0613, gefunden: 290.0619.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁵

Darstellung von 2-(4-Toluolsulfonyl)pyridin (32u)

Nach AAV 4 wird 2-Hydroxypyridin (**66u**) (1.902 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 50/1 \rightarrow 3/1) ergibt **32u** (4.288 g, 86%) als hellgelben Feststoff (Schmb.: 43-44 °C, Lit.:²⁴⁷ 45 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.14-7.93 (m, 2H), 7.84 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.33 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.24–7.11 (m, 2H), 2.45 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 156.3 (C_q), 148.3 (CH), 145.4 (C_q), 141.0 (CH), 134.0 (C_q), 130.0 (CH), 127.9 (CH), 125.4 (CH), 123.4 (CH), 20.9 (CH₃).

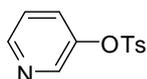
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3062 (w), 1590 (m), 1571 (m), 1464 (m), 1429 (s), 1368 (vs), 1204 (m), 1167 (vs, br), 1088 (s), 866 (vs), 799 (s), 726 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 249 (33) [M⁺], 155 (88), 91 (100), 65 (12).

HR-MS (EI) für C₁₂H₁₁NO₃S: berechnet: 249.0460, gefunden: 249.0458.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁷

Darstellung von 3-(4-Toluolsulfonyl)pyridin (**32v**)



Nach AAV 4 wird 3-Hydroxypyridin (**66v**) (1.427 g, 15.00 mmol) mit **138a** (3.432 g, 18.00 mmol) und NEt₃ (3.2 mL, 30.00 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 1/1) ergibt **32v** (2.715 g, 73%) als bräunlichen Feststoff (Schmb.: 80.1-80.9 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (dd, J = 4.7, 1.4 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.70 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.51-7.46 (md, J = 8.4 Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.31 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 7.29 (md, J = 4.7 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H).

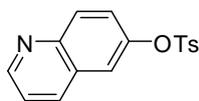
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 148.0 (CH), 146.5 (C_q), 146.0 (C_q), 143.8 (CH), 131.6 (C_q), 130.4 (CH), 130.0 (CH), 128.5 (CH), 124.2 (CH), 21.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1594 (w), 1476 (m), 1422 (s), 1373 (s), 1200 (s), 1175 (vs), 1091 (m), 1024 (w), 858 (s), 823 (s), 745 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 249 (42) [M⁺], 157 (5), 156 (9), 155 (97), 92 (8), 91 (100), 65 (10).

HR-MS (EI) für C₁₂H₁₁NO₃S: berechnet: 249.0460, gefunden: 249.0453.

Darstellung von 6-(4-Toluolsulfonyl)chinolin (**32w**)



Nach AAV 4 wird 6-Hydroxychinolin (**66w**) (2.903 g, 20.00 mmol) mit **138a** (4.576 g, 24.00 mmol) und NEt_3 (4.2 mL, 40.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) 12 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n Pentan/ Et_2O = 5/1 \rightarrow 0/1) ergibt **32w** (5.485 g, 92%) als hellbraunen Feststoff (Schmb.: 98.6-99.0 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.93 (dd, J = 4.3, 1.7 Hz, 1H), 8.10 (dd, J = 8.3, 1.3 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.74 (md, J = 8.2 Hz, 2H), 7.57-7.54 (m, 1H), 7.47-7.40 (m, 1H), 7.35-7.25 (m, 3H), 2.46 (s, 3H).

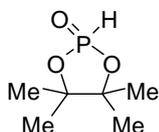
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 151.7 (CH), 147.5 (C_q), 146.9 (C_q), 145.9 (C_q), 136.2 (CH), 132.5 (C_q), 131.7 (CH), 130.1 (C_q), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 124.9 (CH), 122.1 (CH), 120.2 (CH), 22.0 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3063 (s), 1597 (m), 1499 (vs), 1370 (vs), 1301 (m), 1173 (s), 1128 (w), 1090 (m), 915 (m), 792 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 299 (45) [M^+], 135 (6), 155 (72), 116 (46), 91 (100).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$: berechnet: 299.1616, gefunden: 299.1626.

Darstellung von 2-Oxo-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan (PinP(O)H) (**110a**)



Eine Lösung aus Phosphoniger Säure (**140**) (1.640 g, 40.00 mmol) in THF (40 mL) wird auf einmal zu einer Lösung aus Pinakol (4.724 g, 40.00 mmol) und N,N -Dicyclohexylcarbodiimid (**141**) (16.506 g, 80.00 mmol) in THF (120 mL) gegeben. Die Suspension wird bei Umgebungstemperatur gerührt und der Reaktionsverlauf wird mittels $^{31}\text{P-NMR}$ verfolgt. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch für 1 h im Ultraschallbad belassen. Der entstandene Harnstoff **142** wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert.

Das Rohprodukt wird mit *i*-Pr₂O (60 mL) gewaschen und anschließend in EtOAc (40 mL) gelöst, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. **110a** (3.532 g, 54%) wird als farbloser Feststoff (Schmb.: 99.2-100.1 °C, Lit.:¹⁹⁶ 98-102 °C) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (d, *J* = 706.4 Hz, 1H), 1.44 (s, 6H), 1.34 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 88.8 (C_q), 25.0 (d, *J* = 3.7 Hz, CH₃), 24.3 (d, *J* = 5.5 Hz, CH₃).

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 17.65 (s).

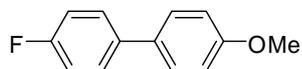
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2982 (m), 1399 (m), 1378 (s), 1266 (s), 1173 (m), 1141 (vs), 1016 (w), 918 (vs), 861 (vs), 817 (m), 757 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 164 (5) [M⁺], 149 (70), 122 (23), 106 (57), 83 (29), 65 (12), 59 (100).

HR-MS (EI) für C₆H₁₃O₃P: berechnet: 164.0602, gefunden: 164.0597.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁹⁶

Darstellung von 4-Fluor-4'-methoxybiphenyl (**111a**)



Nach AAV 5 wird 4-Fluorphenyltosylat (**32k**) (267 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **111a** (188 mg, 93%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 87.3-87.8 °C, Lit.:²⁴⁸ 86-88 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.46 (m, 4H), 7.10 (dd, *J* = 8.6, 8.7 Hz, 2H), 6.97 (dd, *J* = 8.8, 8.7 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.9 (d, *J* = 244.2 Hz, C_q), 158.9 (C_q), 136.7 (d, *J* = 3.5 Hz, C_q), 132.5 (C_q), 128.0 (d, *J* = 8.0 Hz, CH), 127.8 (CH), 115.3 (d, *J* = 21.1 Hz, CH), 114.1 (CH), 55.2 (CH₃).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -117.15 (m).

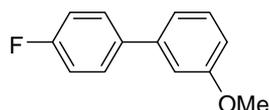
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3790 (w), 3015 (m), 2965 (m), 2842 (m), 1599 (vs), 1498 (vs), 1441 (s), 1326 (m), 1289 (m), 1231 (m), 1181 (m), 1037 (s), 824 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 202 (100) [M^+], 187 (55), 159 (65), 133 (46).

HR-MS (EI) für $C_{13}H_{11}FO$: berechnet: 202.0794, gefunden: 202.0790.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁸

Darstellung von 4-Fluor-3'-methoxybiphenyl (**111b**)



Nach AAV 5 wird 4-Fluorphenyltosylat (**32k**) (267 mg, 1.00 mmol) mit 3-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20f**) (1.50 mL, 1.50 mmol), $[Pd(dba)_2]$ (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 200/1) ergibt **111b** (158 mg, 78%) als hellgelbes Öl.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58-7.51 (m, 2H), 7.36 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.19-7.05 (m, 4H), 6.93-6.88 (m, 1H), 3.87 (s, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 162.5 (d, J = 246.7 Hz, C_q), 159.9 (C_q), 141.7 (C_q), 137.2 (CH), 129.8 (CH), 129.7 (d, J = 64.8 Hz, CH), 128.7 (d, J = 8.1 Hz, CH), 119.5 (CH), 115.6 (d, J = 21.4 Hz, C_q), 112.6 (d, J = 28.7 Hz, CH), 55.3 (CH_3).

^{19}F -NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = -115.98 (m).

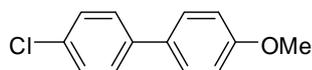
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3041 (m), 2957 (s), 2939 (m), 1965 (m), 1600 (vs), 1576 (vs), 1514 (s), 1480 (m), 1295 (m), 1218 (m), 1170 (s), 1096 (m), 868 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 202 (100) [M^+], 187 (50), 159 (69), 133 (41).

HR-MS (EI) für $C_{13}H_{11}FO$: berechnet: 202.0794, gefunden: 202.0795.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁹

Darstellung von 4-Chloro-4'-methoxybiphenyl (**27a**)



Nach AAV 5 wird 4-Chlorphenyltosylat (**32o**) (283 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), $[Pd(dba)_2]$ (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a**

(8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **27a** (192 mg, 88%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 111.1-111.3 °C, Lit.:²⁵⁰ 110-111 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.50 (m, 4H), 7.41-7.36 (m, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.4 (C_q), 139.3 (C_q), 132.7 (C_q), 132.5 (C_q), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 114.3 (CH), 55.3 (CH₃).

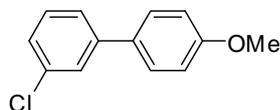
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3790 (w), 3011 (m), 2839 (m), 1603 (s), 1580 (s), 1522 (m), 1481 (m), 1395 (vs), 1287 (s), 1297 (vs), 1179 (s), 1036 (m), 998 (m), 819 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 218 (100) [M⁺], 205 (13), 204 (5), 203 (46), 177 (12), 176 (5), 175 (41), 149 (11), 139 (21).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁ClO: berechnet: 218.0498, gefunden: 218.0482.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁰

Darstellung von 3-Chlor-4'-methoxybiphenyl (**111c**)



Nach AAV 5 wird 3-Chlorphenyltosylat (**32p**) (283 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 18 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **111c** (191 mg, 87%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 52.3-52.6 °C, Lit.:²⁵¹ 50-52 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 7.50 (md, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.44-7.41 (m, 1H), 7.40 (dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 7.29-7.26 (m, 1H), 6.98 (md, *J* = 9.1 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 142.7 (C_q), 134.6 (C_q), 132.3 (C_q), 129.9 (CH), 128.1 (C_q), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 124.8 (CH), 114.3 (CH), 113.9 (CH), 55.3 (CH₃).

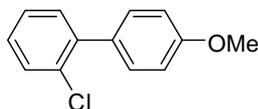
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3075 (w), 2955 (w), 1605 (m), 1580 (m), 1513 (s), 1466 (vs), 1392 (s), 1307 (s), 1289 (m), 1251 (s), 1182 (s), 1101 (m), 1019 (m), 835 (m), 762 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 218 (100) [M⁺], 203 (28), 175 (31), 139 (18), 63 (3).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁ClO: berechnet: 218.0498, gefunden: 218.0490.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵¹

Darstellung von 2-Chlor-4'-methoxybiphenyl (**111d**)



Nach AAV 5 wird 2-Chlorphenyltosylat (**32q**) (283 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1 → 100/1) ergibt **111d** (195 mg, 89%) als gelbliches Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.48-7.45 (m, 1H), 7.40 (md, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.35-7.24 (m, 3H), 6.99 (md, *J* = 8.6 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

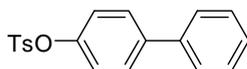
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.1 (C_q), 140.1 (C_q), 132.6 (C_q), 131.8 (CH), 131.4 (C_q), 130.6 (CH), 129.9 (CH), 128.2 (CH), 126.8 (CH), 113.5 (CH), 55.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2934 (w), 2835 (w), 1610 (m), 1578 (m), 1514 (s), 1465 (vs), 1439 (m), 1294 (m), 1153 (s), 1176 (s), 1073 (m), 1034 (m), 829 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 218 (100) [M⁺], 203 (21), 175 (25), 139 (19).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁ClO: berechnet: 218.0498, gefunden: 218.0505.

Darstellung von 4-Tosylbiphenyl (**111e**)



Nach AAV 5 wird 4-Bromphenyltosylat (**32n**) (327 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (1.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1 → 25/1) ergibt **111e** (285 mg, 88%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 176-177 °C, Lit.:^{53a} 176-177 °C).

Darstellung von 4-Tosylbiphenyl (111e) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 4-Chlorphenyltosylat (**32o**) (283 mg, 1.00 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→25/1) ergibt **111f** (233 mg, 72%) als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.54-7.31 (m, 9H), 7.05 (md, *J* = 8.6 Hz, 2H), 2.46 (s, 3H).

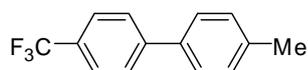
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.1 (C_q), 145.5 (C_q), 140.3 (C_q), 139.9 (C_q), 132.5 (C_q), 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.2 (CH), 122.8 (CH), 21.9 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3069 (w), 1599 (w), 1379 (s), 1194 (m), 1176 (s), 1159 (m), 866 (m), 847 (m), 771 (s), 550 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 324 (56) [M⁺], 169 (100), 141 (13), 115 (6), 91 (11), 65 (2).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₆O₃S: berechnet: 324.0820, gefunden: 324.0814.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.^{53a}

Darstellung von 4'-Methyl-4-(trifluormethyl)biphenyl (111f)

Nach AAV 5 wird 4-(Trifluormethyl)phenyltosylat (**32i**) (215 mg, 0.91 mmol) mit 4-Tolylmagnesiumbromid (**20b**) (1.50 mL, 1.50 mmol), $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (2.9 mg, 0.005 mmol) und **110a** (1.6 mg, 0.010 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **111f** (215 mg, 91%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 121.2-121.3 °C, Lit.:⁵⁴ 120-121 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70-7.67 (s, br, 4H), 7.51 (md, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.30-7.26 (m, 2H), 2.43 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.7$ (C_q), 138.1 (C_q), 136.9 (CH), 129.7 (CH), 129.0 (q, $J = 32.3$ Hz, C_q), 127.2 (CH), 127.1 (d, $J = 4.7$ Hz, CH), 125.7 (q, $J = 3.8$ Hz, C_q), 125.6 (q, $J = 272.2$ Hz, C_q), 21.1 (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -67.78$ (s).

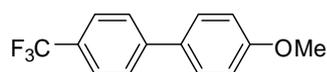
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3035 (w), 2923 (w), 2863 (m), 1910 (m), 1798 (vs), 1615 (s), 1565 (s), 1501 (m), 1398 (m), 1322 (m), 1202 (s), 1140 (m), 1071 (w), 851 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 236 (100) [M^+], 217 (7), 167 (37), 152 (7), 115 (2), 91 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3$: berechnet: 236.0813, gefunden: 236.0810.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.⁵⁴

Darstellung von 4-Methoxy-4-(trifluormethyl)biphenyl (**111g**)



Nach AAV 5 wird 4-(Trifluormethyl)phenyltosylat (**32l**) (317 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (2.9 mg, 0.005 mmol) und **110a** (1.6 mg, 0.010 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 200/1$) ergibt **111g** (232 mg, 92%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 124.1-124.5 °C, Lit.:²⁵² 124 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.70$ -7.62 (s, br, 4H), 7.55 (md, $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.01 (md, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.8$ (C_q), 144.3 (C_q), 132.0 (C_q), 128.7 (CH) (q, $J = 32.4$ Hz, C_q), 128.5 (CH), 125.6 (q, $J = 3.8$ Hz, CH), 124.7 (q, $J = 272.2$ Hz, C_q), 114.4 (CH), 55.4 (CH_3).

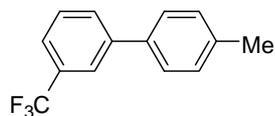
$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -62.73$ (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3031 (w), 2966 (s), 2553 (m), 1669 (m), 1601 (m), 1532 (s), 1499 (vs), 1325 (s), 1277 (m), 1166 (m), 1119 (m), 1073 (m), 999 (s), 827 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 252 (100) [M^+], 237 (23), 209 (57), 183 (10), 159 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}$: berechnet: 252.0762, gefunden: 252.0774.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵²

Darstellung von 4'-Methyl-3-(trifluormethyl)biphenyl (111h)

Nach AAV 5 wird 3-(Trifluormethyl)phenyltosylat (**32m**) (317 mg, 1.00 mmol) mit 4-Tolylmagnesiumbromid (**20b**) (1.50 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (2.9 mg, 0.005 mmol) und **110a** (1.6 mg, 0.010 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan = 1) ergibt **111h** (206 mg, 87%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 (s, br, 1H), 7.79-7.74 (m, 1H), 7.62-7.48 (m, 4H), 7.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H).

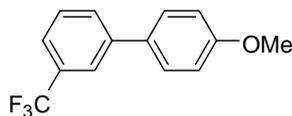
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.9 (C_q), 137.9 (C_q), 131.1 (d, *J* = 32.1 Hz, C_q), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 127.0 (CH), 124.2 (d, *J* = 272.0 Hz, C_q), 123.6 (q, *J* = 4.1 Hz, C_q), 21.1 (CH₃).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.99 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3030 (m), 2925 (m), 1901 (s), 1611 (s), 1484 (s), 1438 (vs), 1330 (m), 1258 (m), 1178 (vs), 1156 (s), 1110 (m), 1034 (m), 1015 (m), 897 (s), 784 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 236 (100) [M⁺], 217 (7), 165 (37), 151 (3), 115 (3), 91 (11).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₁F₃: berechnet: 236.0813, gefunden: 236.0819.

Darstellung von 4'-Methoxy-3-(trifluormethyl)biphenyl (111i)

Nach AAV 5 wird 3-(Trifluormethyl)phenyltosylat (**32m**) (317 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (2.9 mg, 0.005 mmol) und **110a** (1.6 mg, 0.010 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **111i** (237 mg, 94%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = .83-7.77 (m, 1H), 7.76-7.68 (m, 1H), 7.60-7.50 (m, 4H), 7.00 (dt, *J* = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.7 (C_q), 141.6 (C_q), 132.2 (C_q), 131.2 (d, *J* = 31.7 Hz, C_q), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 128.2 (CH), 124.2 (q, *J* = 272.1 Hz, C_q), 123.4 (q, *J* = 3.8 Hz, CH), 123.3 (q, *J* = 3.8 Hz, CH), 114.4 (CH), 55.4 (CH₃).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -61.53 (s).

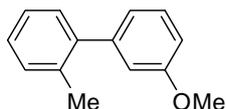
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3039 (w), 2939 (w), 1611 (s), 1520 (s), 1486 (s), 1441 (s), 1335 (vs), 1298 (m), 1249 (br), 1125 (s), 1027 (s), 901 (m), 834 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 252 (100) [M⁺], 209 (38), 183 (5), 139 (3).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₁F₃O: berechnet: 252.0762, gefunden: 252.0741.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵³

Darstellung von 3'-Methoxy-2-methylbiphenyl (**111m**)



Nach AAV 5 wird 2-Methylphenyltosylat (**32i**) (263 mg, 1.00 mmol) mit 3-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20f**) (1.50 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **111m** (170 mg, 86%) als schwach gelbes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.38-7.24 (m, 5H), 6.96-6.88 (m, 3H), 3.85 (s, 3H), 2.31 (s, 3H).

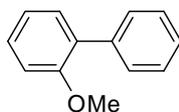
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.3 (C_q), 143.4 (C_q), 141.8 (C_q), 135.3 (C_q), 130.3 (CH), 129.6 (CH), 129.0 (CH), 127.3 (CH), 125.7 (CH), 121.7 (CH), 114.8 (CH), 112.3 (CH), 55.2 (CH₃), 20.4 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2954 (w), 2833 (m), 1580 (s), 1475 (vs), 1418 (s), 1316 (m), 1276 (vs), 1210 (m), 1177 (s), 1045 (m), 1021 (m), 856 (s), 782 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 198 (100) [M⁺], 167 (48), 155 (16), 128 (9).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O: berechnet: 198.1045, gefunden: 198.1032.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁴

Darstellung von 2-Methoxybiphenyl (110o) mit 2-Methoxyphenyltosylat (32e)

Nach AAV 5 wird 2-Methoxyphenyltosylat (**32e**) (279 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20d**) (1.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **110o** (171 mg, 93%) als schwach gelbes Öl.

Darstellung von 2-Methoxybiphenyl (110o) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 2-Chloranisol (**27w**) (138 mg, 0.97 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1) ergibt **110o** (100 mg, 56%) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (md, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.43 (td, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 2H), 7.37-7.32 (m, 3H), 7.05 (td, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H).

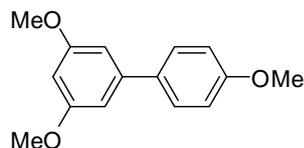
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 156.5 (C_q), 138.5 (C_q), 130.9 (CH), 130.7 (C_q), 129.5 (CH), 128.6 (CH), 127.9 (CH), 126.9 (CH), 120.8 (CH), 111.2 (CH), 55.5 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3791 (w), 2935 (w), 2833 (m), 1596 (s), 1503 (m), 1481 (vs), 1462 (s), 1429 (m), 1257 (vs), 1179 (s), 1054 (m), 1025 (m), 799 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 184 (100) [M⁺], 169 (46), 152 (6), 141 (28), 115 (23).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₂O: berechnet: 184.0888, gefunden: 184.0885.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁵

Darstellung von 3,5,4'-Trimethoxybiphenyl (111q)

Nach AAV 5 wird 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**32d**) (309 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1→25/1) ergibt **111q** (233 mg, 95%) als leuchtend gelben Feststoff (Schmb.: 61.3-61.5 °C, Lit.:²⁵⁶ 61-62 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (md, *J* = 2.9 Hz, 1H), 7.52 (md, *J* = 2.9 Hz, 1H), 7.00 (md, *J* = 2.9 Hz, 1H), 6.97 (md, *J* = 2.9 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 6.45 (md, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.86 (s, br, 9H).

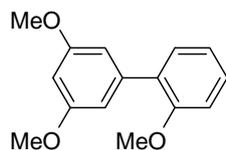
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.0 (C_q), 159.3 (C_q), 143.0 (C_q), 133.6 (C_q), 128.1 (CH), 114.1 (CH), 105.0 (CH), 98.7 (CH), 55.3 (CH₃), 55.2 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3078 (w), 1996 (s), 1834 (vs), 1576 (vs), 1515 (s), 1440 (m), 1349 (m), 1292 (s), 1206 (m), 1150 (m), 1027 (s), 991 (m), 860 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 244 (100) [M⁺], 229 (14), 201 (12), 171 (4), 155 (3), 115 (7).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₆O₃: berechnet: 244.1099, gefunden: 244.1075.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁶

Darstellung von 3,5,2'-Trimethoxybiphenyl (111r) mit 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (32d)

Nach AAV 5 wird 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**32d**) (309 mg, 1.00 mmol) mit 2-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20g**) (1.50 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1→50/1) ergibt **111r** (223 mg, 93%) als schwach gelbes Öl.

Darstellung von 3,5,2'-Trimethoxybiphenyl (111r) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 3,5-Dimethoxychlorbenzol (**27p**) (173 mg, 1.00 mmol) mit 2-Methoxyphenylboronsäure (**33c**) (228 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1→50/1) ergibt **111r** (219 mg, 89%) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.38-7.28 (m, 2H), 7.07-6.96 (m, 2H), 6.68 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 6.51-6.47 (m, 1H), 3.83 (s, 6H), 3.82 (s, 3H).

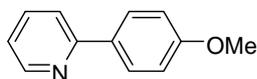
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.3 (C_q), 156.4 (C_q), 140.4 (C_q), 130.7 (C_q), 130.6 (CH), 128.7 (CH), 120.7 (CH), 111.2 (CH), 107.8 (CH), 99.2 (CH), 55.5 (CH₃), 55.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3053 (w), 2999 (m), 2933 (s), 1910 (w), 1592 (vs), 1499 (s), 1416 (s), 1331 (s), 1202 (vs), 1178 (m), 1149 (vs), 1064 (vs), 1013 (s), 925 (w).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 244 (100) [M⁺], 229 (18), 213 (52), 198 (10), 171 (14), 155 (7), 125 (7), 115 (16).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₆O: berechnet: 244.1099, gefunden: 244.1088.

Darstellung von 2-(4-Methoxyphenyl)pyridin (111s)



Nach AAV 5 wird 2-Pyridintosylat (**32u**) (250 mg, 1.00 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20e**) (3.00 mL, 1.50 mmol), [Pd(dba)₂] (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→5/1) ergibt **111s** (183 mg, 99%) als schwach gelben Feststoff (Schmb.: 53.2-53.5 °C, Lit.:²⁵⁷ 54 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.66 (ddd, J = 4.1, 1.8, 1.0 Hz, 1H), 7.97 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 7.74-7.67 (m, 2H), 7.17 (ddd, J = 6.9, 4.9, 1.7 Hz, 1H), 7.0 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 160.4 (C_q), 157.1 (C_q), 149.5 (C_q), 136.6 (CH), 132.0 (CH), 128.1 (CH), 121.4 (CH), 119.8 (CH), 114.1 (CH), 55.3 (CH_3).

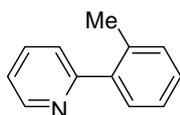
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2558 (w), 1768 (m), 1607 (s), 1563 (s), 1363 (vs), 1316 (s), 1248 (m), 1179 (m), 1114 (s), 884 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 185 (100) [M^+], 170 (38), 155 (2), 153 (5), 141 (17), 115 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$: berechnet: 185.0841, gefunden: 185.0843.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁷

Darstellung von 2-(2-Methylphenyl)pyridin (**111t**) mit 2-Pyridintosylat (**32u**)



Nach AAV 5 wird 2-Pyridintosylat (**32u**) (250 mg, 1.00 mmol) mit 2-Tolylmagnesiumbromid (**20c**) (1.50 mL, 1.50 mmol), $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 10/1→5/1) ergibt **111t** (155 mg, 92%) als farblose Flüssigkeit.

Darstellung von 2-(2-Methylphenyl)-pyridin (**111t**) durch nickelkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplung

In einem mit Septum und Magnetührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Kolben werden $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (112 mg, 0.44 mmol) und HfPrCl (**8a**) (188 mg, 0.44 mmol) in THF (15.0 mL) suspendiert und 10 min bei Umgebungstemperatur gerührt. Dann wird 2-Chlorpyridin (**27n**) (1.705 g, 15.00 mmol) zugegeben und über eine Spritze wird 2-Methylphenylmagnesiumbromid (**20c**) (22.50 mL, 22.50 mmol, 1.0 M in THF) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 14 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zutropfen von H_2O (10 mL) gestoppt, in Et_2O (70 mL) und H_2O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et_2O (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 10/1 \rightarrow 2/1$) und Trocknung am ÖPV ergibt **111t** (2.437 g, 96%) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.73$ (dq, $J = 4.9, 0.9$ Hz, 1H), 7.76 (td, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 1H), 7.45-7.40 (m, 2H), 7.33-7.23 (m, 4H), 2.40 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.0$ (C_q), 149.2 (CH), 140.4 (C_q), 136.0 (CH), 135.7 (C_q), 130.7 (CH), 129.6 (CH), 128.2 (CH), 125.8 (CH), 124.0 (CH), 121.5 (CH), 20.2 (CH_3).

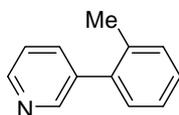
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3058 (w), 2958 (w), 1586 (m), 1469 (m), 1424 (m), 1024 (m), 794 (m), 746 (vs), 635 (m), 619 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 169 (78) [M^+], 168 (100), 139 (7), 115 (6), 83 (24), 51 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$: berechnet: 169.0891, gefunden: 169.0877.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁷

Darstellung von 3-(2-Methylphenyl)pyridin (**111v**)



Nach AAV 5 wird 3-Pyridintosylat (**32v**) (250 mg, 1.00 mmol) mit 2-Tolylmagnesiumbromid (**20c**) (1.50 mL, 1.50 mmol), $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 5/1 \rightarrow 2/1$) ergibt **111v** (144 mg, 85%) als gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.62$ -8.56 (m, 2H), 7.66 (dt, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.39-7.18 (m, 5H), 2.28 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.8$ (CH), 148.0 (CH), 138.0 (C_q), 137.5 (C_q), 136.5 (CH), 135.5 (C_q), 130.5 (CH), 129.8 (CH), 128.1 (CH), 126.0 (CH), 123.0 (CH), 20.3 (CH_3).

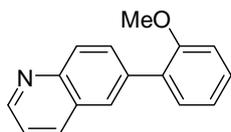
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3401 (w), 3023 (w), 1471 (s), 1407 (s), 1277 (w), 1104 (w), 1027 (m), 1002 (s), 815 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 169 (100) [M^+], 141 (10), 115 (11), 84 (5).

HR-MS (EI) für $C_{12}H_{11}N$: berechnet: 169.0891, gefunden: 169.0893.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁸

Darstellung von 6-(2-Methoxyphenyl)chinolin (**111w**)



Nach AAV 5 wird 6-Chinolintosylat (**32w**) (300 mg, 1.00 mmol) mit 2-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20g**) (1.50 mL, 1.50 mmol), $[Pd(dba)_2]$ (14.4 mg, 0.025 mmol) und **110a** (8.2 mg, 0.050 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 10/1→5/1) ergibt **111w** (231 mg, 98%) als rotes viskoses Öl.

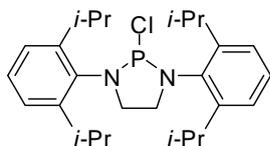
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.91 (dd, J = 4.3, 1.4 Hz, 1H), 8.22-8.10 (m, 2H), 7.98-7.89 (m, 2H), 7.47-7.35 (m, 3H), 7.13-7.01 (m, 2H), 3.84 (s, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.6 (C_q), 150.2 (CH), 147.4 (C_q), 137.0 (CH), 136.2 (C_q), 131.8 (CH), 131.0 (C_q), 129.8 (CH), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (C_q), 121.1 (CH), 121.0 (CH), 111.3 (CH), 55.6 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3017 (m), 2956 (w), 2834 (w), 1934 (m), 1597 (s), 1454 (vs), 1433 (s), 1355 (s), 1293 (m), 1248 (m), 1118 (vs), 1025 (s), 943 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 235 (100) [M^+], 234 (42), 220 (45), 192 (11), 191 (12), 165 (9), 139 (4).

HR-MS (EI) für $C_{16}H_{13}NO$: berechnet: 235.0997, gefunden: 235.0997.

Darstellung von 2-Chlor-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholan (42a)

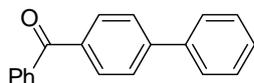
In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 mL-Schlenk-Kolben werden *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-ethan-1,2-diamin (**40a**) (2.100 g, 5.51 mmol) und NEt_3 (8.58 g, 84.8 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wird PCl_3 (**41**) (766 mg, 5.58 mmol) langsam über eine Spritze zugetropft und 2 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre im Vakuum über eine Kühlfalle entfernt und Et_2O (25 mL) zugegeben. Die Suspension wird unter Stickstoff über eine Schlenkfritte (Porengröße 4) filtriert, der Filterkuchen wird verworfen und das Lösungsmittel des Filtrats wird unter Schutzgasatmosphäre am Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird durch Dekantieren mittels einer Spritze mit *n*-Hexan (2×4.0 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Verbindung **42a** (1.461 g, 60%) wird als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20\text{--}7.06$ (m, 6H), 4.06 (sept, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.91–3.84 (m, 2H), 3.41 (sept, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.28–3.17 (m, 2H), 1.45 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.25–1.17 (m, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.9$ (d, $J = 3.5$ Hz, C_q), 147.6 (d, $J = 3.5$ Hz, C_q), 134.9 (d, $J = 12.0$ Hz, C_q), 128.2 (CH), 125.0 (CH), 124.0 (CH), 54.8 (d, $J = 9.4$ Hz, CH_2), 29.0 (d, $J = 5.3$ Hz, CH), 28.5 (CH), 25.4 (CH_3), 25.2 (CH_3), 24.5 (CH_3), 24.3 (CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.32$ (s).

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.⁸⁴

Darstellung von 4-Phenylbenzophenon (26w) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 4-Chlorbenzophenon (**27r**) (217 mg, 1.00 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 19 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/0→200/1) ergibt **26w** (254 mg, 98%) als schwach gelben Feststoff (Schmb.: 104.2-105.1 °C, Lit.:²⁴⁸ 105-106 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (md, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.85 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.71 (md, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.66 (md, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.62-7.57 (m, 1H), 7.55-7.45 (m, 4H), 7.45-7.37 (m, 1H).

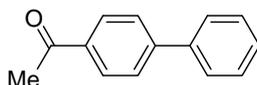
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 193.7 (C_q), 145.2 (C_q), 139.9 (C_q), 137.7 (C_q), 136.2 (C_q), 132.3 (CH), 130.7 (CH), 129.9 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3052 (w), 3037 (w), 1644 (vs), 1602 (s), 1578 (w), 1401 (m), 1318 (s), 1291 (s), 1275 (m), 1150 (m), 1005 (w), 940 (s), 852 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 259 (16), 258 (73) [M⁺], 181 (100), 152 (30), 105 (20), 77 (14).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₄O: berechnet: 258.1045, gefunden: 258.1056.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁴⁸

Darstellung von 4-Acetylbiphenyl (26x) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 4-Chloracetophenon (**27s**) (154 mg, 0.94 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 30/1→15/1) ergibt **26x** (195 mg, 99%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 112-113 °C, Lit.:²⁵⁹ 111.2-112.4 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 7.70 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 7.65-7.61 (m, 2H), 7.51-7.38 (m, 3H), 2.65 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.7 (C_q), 145.8 (C_q), 139.9 (C_q), 135.9 (C_q), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 128.2 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 26.6 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3055 (m), 1681 (s), 1605 (s), 1404 (m), 1357 (m), 1265 (vs), 844 (m), 766 (s), 699 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 196 (44) [M⁺], 181 (100), 152 (61).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₂O: berechnet: 196.0888, gefunden: 196.0895.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁹

Darstellung von Ethyl-4-phenylbenzoat (**26p**) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung



Nach AAV 6 wird 4-Chlorethylbenzoat (**27t**) (185 mg, 1.00 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 18 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 20/1) ergibt **26p** (222 mg, 98%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 47-48 °C, Lit.:²⁶⁰ 46-47 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (md, J = 8.2 Hz, 2H), 7.68-7.57 (m, 4H), 7.51-7.34 (m, 3H), 4.39 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 1.40 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

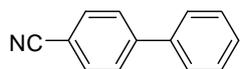
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.5 (C_q), 145.5 (C_q), 140.0 (C_q), 130.0 (CH), 129.2 (C_q), 128.9 (CH), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 60.9 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3212 (w), 3069 (m), 1567 (m), 1473 (s), 1400 (m), 1323 (s), 1277 (w), 1076 (m), 1095 (s), 1006 (s), 878 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 226 (62) [M⁺], 198 (32), 181 (100), 152 (57), 127 (9).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₄O₂: berechnet: 226.0994, gefunden: 226.0986.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁰

Darstellung von 4-Phenylbenzonnitril (26w) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 4-Chlorbenzonnitril (**27u**) (138 mg, 1.00 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **33a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 21 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 25/1→15/1) ergibt **26w** (172 mg, 96%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 84-85 °C, Lit.:²⁶¹ 86-87 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.73-7.63 (m, 4H), 7.61-7.54 (m, 2H), 7.51-7.31 (m, 3H).

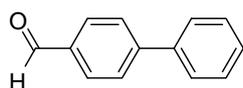
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 145.7 (C_q), 139.1 (C_q), 132.5 (CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 119.0 (C_q), 110.9 (C_q).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3400 (vs), 3015 (s), 2980 (m), 2450 (w), 2226 (m), 2100 (m), 1856 (m), 1601 (s), 1545 (s), 1440 (m), 1320 (m), 1067 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 179 (100) [M^+], 151 (24), 126 (13), 113 (7).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$: berechnet: 179.0735, gefunden: 179.0721.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶¹

Darstellung von 4-Phenylbenzaldehyd (26o) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 4-Chlorbenzaldehyd (**27h**) (141 mg, 1.00 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 30/1) ergibt **26o** (158 mg, 86%) als gelblichen Feststoff (Schmb.: 58-59 °C, Lit.:²⁶² 58-59 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.06 (s, 1H), 7.98 (md, J = 8.2 Hz, 2H), 7.75 (md, J = 8.2 Hz, 2H), 7.65 (md, J = 7.1 Hz, 2H), 7.53-7.40 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 191.9 (CH), 147.1 (C_q), 139.6 (C_q), 135.2 (C_q), 130.3 (CH), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH).

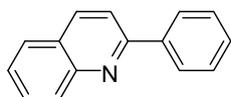
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3029 (m), 2925 (w), 2725 (s), 1688 (s), 1601 (vs), 1120 (m), 954 (m), 746 (s), 717 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 181 (100) [M⁺], 152 (84), 126 (21), 115 (9).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₀O: berechnet: 182.0732, gefunden: 187.0721.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶²

Darstellung von 2-Phenylchinolin (26s) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung



Nach AAV 6 wird 2-Chlorchinolin (**27v**) (164 mg, 1.00 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 25/1) ergibt **26s** (186 mg, 90%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 84-85 °C, Lit.:²⁶³ 83.5-84.0 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.24-8.12 (m, 4H), 7.86 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.81 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H), 7.64 (dt, J = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.56-7.43 (m, 4H).

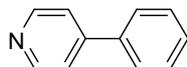
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 157.4 (C_q), 148.2 (C_q), 139.7 (C_q), 136.8 (CH), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (C_q), 126.3 (CH), 119.0 (CH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2929 (s), 1756 (m), 1588 (s), 1496 (vs), 1440 (m), 1292 (s), 1243 (vs), 1031 (vs), 965 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 205 (100) [M⁺], 176 (23), 151 (13), 102 (32).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₁N: berechnet: 205.0891, gefunden: 205.0897.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶³

Darstellung von 4-Phenylpyridin (26y) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 4-Chlorpyridin Hydrochlorid (**27e**) (115 mg, 1.00 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1 → 1/1) ergibt **26y** (141 mg, 91%) als schwach gelben Feststoff (Schmb.: 77-78 °C, Lit.:⁶⁵ 77-78 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.65 (dd, J = 4.6, 1.6 Hz, 2H), 7.65-7.58 (m, 2H), 7.51-7.38 (m, 5H).

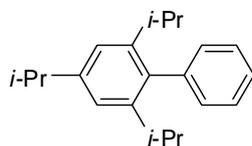
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 150.2 (CH), 148.2 (C_q), 138.2 (C_q), 128.9 (CH), 126.8 (CH), 121.4 (CH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3056 (m), 3030 (s), 1548 (m), 1433 (s), 1407 (vs), 1256 (w), 1077 (m), 1011 (s), 917 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 155 (100) [M^+], 140 (8), 127 (15), 115 (13), 102 (11).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}$: berechnet: 155.0735, gefunden: 155.0727.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.⁶⁵

Darstellung von 2,4,6-Triisopropylbiphenyl (26z) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung

Nach AAV 6 wird 2,4,6-Triisopropylbrombenzol (**61d**) (280 mg, 0.99 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **26z** (221 mg, 80%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 119-120 °C, Lit.:²⁶⁴ 117-119 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.43-7.31 (m, 3H), 7.21-7.16 (m, 2H), 7.06 (s, 2H), 2.95 (sept, J = 7.0 Hz, 1H), 2.60 (sept, J = 7.0 Hz, 2H), 1.31 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 1.08 (d, J = 7.0 Hz, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 147.8 (C_q), 146.6 (C_q), 140.8 (C_q), 137.1 (C_q), 129.7 (CH), 127.8 (CH), 126.4 (CH), 120.5 (CH), 34.3 (CH), 30.2 (CH_3), 24.2 (CH_3), 24.1 (CH).

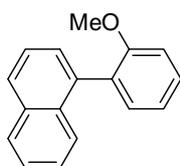
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3078 (m), 3005 (m), 2942 (m), 1483 (m), 1411 (m), 1353 (w), 1001 (w), 790 (s), 777 (w), 712 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 280 (91) [M^+], 265 (79), 237 (28), 223 (25), 191 (18), 181 (100), 165 (38), 152 (18).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}$: berechnet: 280.2191, gefunden: 280.2184.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁴

Darstellung von 1-(2-Methoxyphenyl)naphthalin (116a) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung



Nach AAV 6 wird 1-Chlornaphthalin (**27x**) (158 mg, 0.97 mmol) mit 2-Methoxyphenylboronsäure (**33c**) (228 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n Pentan/ Et_2O = 1/0 \rightarrow 200/1) ergibt **116a** (211 mg, 93%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 92-93 °C, Lit.:²⁶⁵ 91-92 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.92-7.84 (m, 2H), 7.62-7.58 (m, 1H), 7.55-7.51 (m, 1H), 7.48-7.35 (m, 4H), 7.30 (dd, J = 7.5, 2.0 Hz, 1H), 7.13-7.03 (m, 2H), 3.70 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.2 (C_q), 137.0 (C_q), 133.5 (C_q), 132.1 (C_q), 131.9 (CH), 129.5 (C_q), 129.0 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 126.4 (CH), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 125.3 (CH), 120.5 (CH), 111.0 (CH), 55.5 (CH_3).

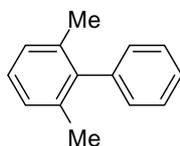
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3020 (w), 2834 (m), 1607 (s), 1515 (s), 1473 (s), 1280 (vs), 1175 (vs), 1036 (s), 829 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 274 (100) [M^+], 219 (45), 203 (21), 189 (52), 165 (15).

HR-MS (EI) für C₁₇H₁₄O: berechnet: 234.1045, gefunden: 234.1032.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁵

Darstellung von 2,6-Dimethylbiphenyl (**26j**) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung



Nach AAV 6 wird 2,6-Dimethylchlorbenzol (**27d**) (140 mg, 0.97 mmol) mit Phenylboronsäure (**33a**) (183 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **26j** (100 mg, 55%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (mt, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.20–7.00 (m, 5H), 2.04 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.9 (C_q), 141.1 (C_q), 136.0 (C_q), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH), 126.6 (CH), 20.8 (CH₃).

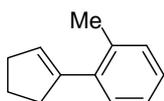
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3058 (m), 3021 (m), 2922 (m), 1463 (m), 1443 (m), 1378 (w), 1008 (w), 767 (s), 743 (w), 703 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 182 (100) [M⁺], 178 (6), 167 (75), 152 (16), 115 (4).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄: berechnet: 182.1096, gefunden: 182.1104.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁵⁹

Darstellung von Cyclopent-1-enyl-2-methylbenzol (**116b**) durch Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung



Nach AAV 6 wird 1-Chlorcyclopenten (**117**) (105 mg, 1.02 mmol) mit 2-Tolylboronsäure (**33**) (204 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.010 mmol), **42a** (17.8 mg, 0.040 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (4.0 mL) 22 h bei 80 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **116b** (134 mg, 83%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20-7.10 (m, 4H), 5.77 (m, 1H), 2.70-2.58 (m, 2H), 2.55-2.43 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.02-1.88 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 143.2 (C_q), 138.2 (C_q), 135.5 (C_q), 130.4 (CH), 129.3 (CH), 128.0 (CH), 126.4 (CH), 125.5 (CH), 36.6 (CH₂), 33.6 (CH₂), 23.7 (CH₂), 21.1 (CH₃).

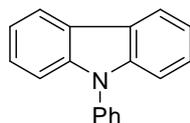
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2939 (w), 2845 (m), 1491 (s), 1467 (m), 1021 (s), 914 (s), 789 (w), 734 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 158 (68) [M⁺], 143 (100), 128 (34), 115 (24).

HR-MS (EI) für C₁₂H₁₄: berechnet: 158.1096, gefunden: 158.1084.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁶

Darstellung von 9-Phenyl-9H-carbazol (**65c**)



Nach AAV 7 werden Diphenylamin (**119**) (203 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) (147 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in Toluol (10.0 mL) 18 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **65c** (206 mg, 85%) als gelben Feststoff (Schmb.: 91.2-91.6 °C, Lit.:²⁶⁷ 161-163 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.19-8.17 (m, 2H), 7.66-7.57 (m, 4H), 7.52-7.46 (m, 1H), 7.44-7.41 (m, 4H), 7.34-7.29 (m, 2H).

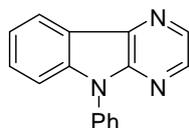
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 140.9 (C_q), 137.7 (C_q), 129.8 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 125.9 (CH), 123.2 (C_q), 120.3 (CH), 119.9 (CH), 109.7 (CH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3791 (m), 3640 (vs), 3035 (br), 1934 (w), 1585 (vs), 1491 (vs), 1475 (vs), 1335 (m), 1232 (s), 1027 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 243 (100) [M⁺], 242 (14), 241 (14), 166 (2), 121 (2).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₃N: berechnet: 243.1048, gefunden: 243.1022.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁷

Darstellung von 5-Phenyl-5H-pyrazin[2,3-b]indol (65d)

Nach AAV 7 werden Diphenylamin (**119**) (203 mg, 1.20 mmol), 2,3-Dichlorpyrazin (**120e**) (156 mg, 1.05 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in Toluol (10.0 mL) 18 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 30/1→5/1) ergibt **65d** (239 mg, 93%) als gelben Feststoff (Schmb.: 162.7-163.7 °C).

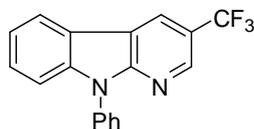
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 8.43 (md, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.66-7.46 (m, 7H), 7.43 (dt, *J* = 7.3, 1.6 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 146.0 (C_q), 141.7 (C_q), 140.1 (CH), 137.8 (CH), 136.8 (C_q), 135.2 (C_q), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.3 (CH), 127.3 (CH), 122.0 (CH), 121.9 (CH), 120.2 (C_q), 110.9 (CH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2923 (m), 1620 (m), 1594 (m), 1499 (s), 1452 (s), 1405 (vs), 1325 (s), 1169 (vs), 1103 (s), 746 (m), 693 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 245 (100) [M⁺], 217 (4), 190 (6), 164 (3), 144 (2), 122 (12).

HR-MS (EI) für C₁₆H₁₁N₃: berechnet: 245.0953, gefunden: 245.0955.

Darstellung von 9-Phenyl-2-(trifluormethyl)-9H-pyrido[2,3-b]indol (65e)

Nach AAV 7 werden Diphenylamin (**119**) (203 mg, 1.20 mmol), 2,3-Dichlor-5-(trifluormethyl)pyridin (**120f**) (220 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in Toluol (10.0 mL) 18 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→15/1) ergibt **65d** (289 mg, 93%) als hellgelben Feststoff (Schmb.: 108.3-109.6 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (m, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.18-8.16 (m, 1H), 7.65-7.63 (m, 4H), 7.55-7.49 (m, 3H), 7.43-7.38 (m, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 153.1 (C_q), 143.6 (q, J = 4.1 Hz, C_q), 141.0 (C_q), 135.5 (C_q), 129.8 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (C_q), 128.3 (d, J = 272.2 Hz, C_q), 127.3 (CH), 125.5 (q, J = 4.1 Hz, CH), 123.0 (CH), 121.6 (C_q), 121.3 (CH), 120.2 (CH), 119.1 (d, J = 32.1 Hz, CH), 110.9 (CH).

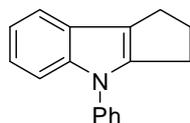
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -60.42 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3147 (w), 3059 (w), 2890 (w), 1600 (s), 1501 (s), 1407, (s) 1340 (vs), 1266 (vs), 1144 (s), 1101 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 312 (84) [M⁺], 311 (100), 293 (8), 242 (18), 156 (15), 146 (11).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₁F₃N₂: berechnet: 312.0874, gefunden: 312.0886.

Darstellung von 4-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrocyclopenta[*b*]indol (65f)



Nach AAV 7 werden Diphenylamin (**119**) (203 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dibromcyclopenten (**120g**) (230 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in Toluol (10.0 mL) 18 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/0→300/1) ergibt **65f** (175 mg, 77%) als gelben Feststoff (Schmb.: 91.2-92.0 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.50 (m, 3H), 7.47-7.45 (m, 3H), 7.36-7.33 (m, 1H), 7.17-7.12 (m, 2H), 2.95-2.90 (m, 4H), 2.57 (quint, J = 7.1 Hz, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 145.6 (C_q), 140.9 (C_q), 129.0 (C_q), 129.4 (C_q), 126.1 (CH), 125.0 (CH), 124.8 (CH), 120.9 (CH), 120.4 (CH), 120.1 (C_q), 118.6 (CH), 110.8 (CH), 28.3 (CH₂), 26.2 (CH₂), 25.6 (CH₂).

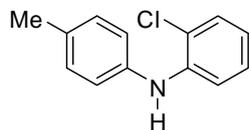
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3043 (w), 2960 (w), 2903 (m), 2848 (m), 1597 (s), 1498 (vs), 1446 (vs), 1371 (vs), 1075 (s), 758 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 233 (100) [M⁺], 232 (72), 218 (11), 217 (11), 128 (3).

HR-MS (EI) für C₁₇H₁₅N: berechnet: 233.1204, gefunden: 233.1202.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁸

Darstellung von 2-Chlor-(*N-p*-tolyl)anilin (**123**)



Nach AAV 7 wird 4-Methylanilin (**122a**) (129 mg, 1.20 mmol), 2-Chlorbrombenzol (**120c**) (192 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in Toluol (10.0 mL) 18 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→50/1) ergibt **123** (105 mg, 94%) als gelbliches Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.34 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 7.20-7.06 (m, 6H), 6.77 (dt, *J* = 7.2, 1.7 Hz, 1H), 6.04 (s, br, 1H), 2.35 (s, 3H).

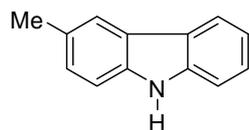
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.0 (C_q), 138.7 (C_q), 132.7 (C_q), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 127.4 (CH), 121.3 (CH), 120.8 (C_q), 119.7 (CH), 114.7 (CH), 20.8 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3421 (w), 2893 (br), 2602 (m), 1592 (s), 1500 (m), 1320 (vs), 1106 (vs), 1033 (s), 745 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 217 (100) [M⁺], 216 (20), 182 (26), 180 (10), 167 (23), 91 (7).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₂ClN: berechnet: 217.0658, gefunden: 217.0666.

Darstellung von 3-Methyl-9*H*-carbazol (**69g**)



Nach AAV 8 wird 4-Methylanilin (**122a**) (129 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dichlorbenzol (**120c**) (147 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→30/1) ergibt **65g** (140 mg, 77%) als bräunlichen Feststoff (Schmb.: 205.4-207.0 °C, Lit.:²⁶⁹ 205-207 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.92 (s, br, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.40 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.25-7.21 (m, 2H), 2.54 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.8 (C_q), 137.7 (C_q), 128.7 (C_q), 127.1 (CH), 125.6 (CH), 123.5 (C_q), 123.2 (C_q), 120.2 (CH), 120.2 (CH), 119.2 (CH), 110.5 (CH), 110.2 (CH), 21.4 (CH₃).

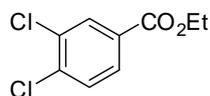
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3853 (m), 3402 (vs), 2915 (s), 1826 (m), 1457 (s), 1333 (m), 1239 (m), 1026 (s), 804 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 181 (100) [M⁺], 180 (81), 178 (8), 152 (13), 91 (9), 77 (6).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁N: berechnet: 181.0891, gefunden: 181.0886.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁹

Darstellung von 3,4-Dichlorbenzoesäureethylester (**120h**)



Eine Lösung aus 3,4-Dichlorbenzoesäure (**124**) (3.821 g, 20.00 mmol), konzentrierter H₂SO₄ (4.903 g, 50.03 mmol) in EtOH (100 mL) wird für 12 h bei 95 °C unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 M Natronlauge neutralisiert und mit EtOAc (2 × 50 mL) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄, Filtration und Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum, liefert einen farblosen Rückstand, dessen Umkristallisation aus EtOH in der Siedehitze **120h** (1.821 g, 83%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 37.2-37.7 °C) ergibt.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.12-8.10 (m, 1H), 7.89-7.84 (m, 1H), 7.53 (m, 1H), 4.38 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

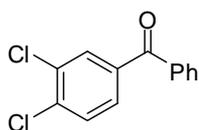
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 164.7 (C_q), 137.4 (C_q), 132.8 (C_q), 131.5 (CH), 130.5 (CH), 130.3 (CH), 128.6 (C_q), 61.6 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3415 (br), 2983 (w), 1710 (vs), 1584 (vs), 1409 (vs), 1270 (vs), 1242 (vs), 1021 (m), 756 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 218 (33) [M^+], 217 (21), 190 (45), 175 (82), 173 (100), 145 (50), 109 (29), 75 (13).

HR-MS (EI) für $C_9H_8Cl_2O_2$: berechnet: 217.9901, gefunden: 217.9913.

Darstellung von 3,4-Dichlorbenzophenon (**120i**)



In einem Schlenkkolben wird zu einer Lösung aus 3,4-Dichlorbenzoesäure (**124**) (3.821 g, 20.00 mmol) in Et_2O (100 mL) langsam Phenyllithium (25.0 mL, 38.00 mmol, 1.52 M in $n-Bu_2O$) bei 0 °C zugetropft. Die Lösung wird für 2 h bei dieser Temperatur weitergerührt und danach vorsichtig mit ges. NH_4Cl -Lösung (40 mL) versetzt. Die separierte wässrige Phase wird mit Et_2O (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. $NaCl$ -Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 50/1 \rightarrow 30/1) gereinigt. **120i** (1.971 g, 39%) wird als farbloser Feststoff (Schmb.: 101.8-102.6 °C) erhalten.

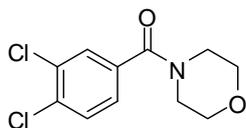
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.90 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.79-7.75 (m, 2H), 7.65-7.48 (m, 5H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 194.2 (C_q), 137.2 (C_q), 137.0 (C_q), 136.7 (C_q), 132.9 (C_q), 132.7 (CH), 131.8 (CH), 130.4 (CH), 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3084 (m), 1653 (vs), 1581 (s), 1382 (m), 1272 (s), 1246 (s), 1033 (m), 961 (m), 697 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 195 (100) [M^+], 194 (51), 180 (34), 97 (5).

HR-MS (EI) für $C_{13}H_8Cl_2O$: berechnet: 249.9952, gefunden: 249.9978.

Darstellung von *N*-(3,4-Dichlorphenylcarbonyl)morpholin (120j**)**

In einem Schlenkkolben werden zu einer Lösung aus 3,4-Dichlorbenzoesäure (**124**) (3.821 g, 20.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) T3P[®] (**125**) (19.082 g, 34.01 mmol, 56.7 Gew.-% in EtOAc), Morpholin (**126**) (2.265 g, 26.00 mmol) und NEt_3 (6.072 g, 60.02 mmol) 14 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Lösung wird mit Et_2O (50 mL) und H_2O (70 mL) versetzt und die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Umkristallisation aus EtOH in der Siedehitze gereinigt. **120j** (3.431 g, 66%) wird als farbloser kristalliner Feststoff (Schmb.: 98.2-98.9 °C) erhalten.

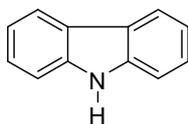
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.52-7.48 (m, 2H), 7.25-7.22 (m, 1H), 3.82-2.93 (s, br, 8H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 168.2 (C_q), 135.3 (C_q), 134.6 (C_q), 133.4 (C_q), 130.9 (CH), 129.6 (CH), 126.7 (CH), 67.0 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3083 (w), 1595 (vs), 1443 (vs), 1310 (s), 1129 (s), 1078 (m), 1033 (s), 1000 (m), 961 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 259 (38) [M^+], 258 (45), 175 (75), 173 (100), 145 (41), 109 (20).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$: berechnet: 259.0167, gefunden: 259.0143.

Darstellung von 9H-Carbazol (65h**)**

Nach AAV 8 werden Anilin (**122b**) (112 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) (138 mg, 0.94 mmol), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (11.2 mg, 0.05 mmol), K_3PO_4 (637 mg, 3.00 mmol) und PCy_3 (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **65h** (127 mg, 81%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 246.2-246.8 °C, Lit.:²⁶⁹ 245-247 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.06 (s, br, 1H), 7.48 (s, br, 1H), 7.47-7.45 (m, 3H), 7.33-7.25 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.5 (C_q), 125.8 (CH), 123.4 (C_q), 120.3 (CH), 119.4 (CH), 110.6 (CH).

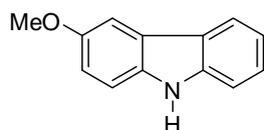
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3414 (w), 3050 (m), 1601 (s), 1450 (vs), 1325 (s), 1233 (m), 1068 (s), 746 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 167 (100) [M⁺], 91 (23), 65 (4).

HR-MS (EI) für C₁₂H₉N: berechnet: 167.0735, gefunden: 167.0763.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁹

Darstellung von 3-Methoxy-9H-carbazol (**65i**)



Nach AAV 8 werden 4-Methoxyanilin (**122c**) (148 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) (147 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 10/1) ergibt **65i** (140 mg, 71%) als bläulichen Feststoff (Zersetzung: 139 °C, Lit.:²⁶⁹ 140 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.89 (s, br, 1H), 7.56 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.41-7.39 (m, 2H), 7.31 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.26-7.19 (m, 1H), 7.08 (dd, J = 1.8 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 153.9 (C_q), 140.3 (C_q), 134.4 (C_q), 125.8 (CH), 123.8 (C_q), 123.3 (C_q), 120.2 (CH), 119.0 (CH), 115.0 (CH), 111.3 (CH), 110.7 (CH), 103.2 (CH), 56.1 (CH₃).

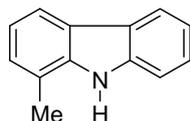
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3419 (vs), 2932 (s), 1457 (vs), 1280 (m), 1198 (vs), 1166 (s), 1033 (m), 818 (s), 746 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 197 (79) [M⁺], 182 (100), 154 (32), 127 (10), 69 (2).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁NO: berechnet: 197.0841, gefunden: 197.0849.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁹

Darstellung von 1-Methyl-9H-carbazol (**65j**)



Nach AAV 8 werden 2-Methylanilin (**122d**) (129 mg, 1.20 mmol), 1-Brom-2-chlorbenzol (**120c**) (200 mg, 1.04 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→70/1) ergibt **65j** (105 mg, 56%) als braunen Feststoff (Schmb.: 123.5-124.5 °C, Lit.:²⁶⁹ 124-125 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.97-7.90 (m, 2H), 7.48-7.45 (m, 1H), 7.44 (dt, *J* = 7.2, 1.0 Hz, 1H), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.20-7.17 (m, 1H), 2.59 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.6 (C_q), 139.1 (C_q), 126.6 (CH), 125.9 (CH), 124.1 (C_q), 123.1 (C_q), 120.7 (CH), 120.0 (C_q), 119.8 (CH), 119.7 (CH), 118.2 (CH), 110.9 (CH), 17.1 (CH₃).

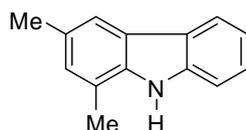
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3407 (vs), 2970 (m), 1863 (w), 1604 (m), 1450 (s), 1322 (s), 1233 (s), 1117 (m), 749 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 181 (27) [M⁺], 169 (100), 131 (41), 119 (33).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁N: berechnet: 181.0891, gefunden: 181.0895.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁶⁹

Darstellung von 1,3-Dimethyl-9H-carbazol (**65k**)



Nach AAV 8 werden 2,4-Dimethylanilin (**122e**) (145 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) (147 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 70/1→15/1) ergibt **65k** (123 mg, 63%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 91.3-91.6 °C, Lit.:²⁷⁰ 90-92 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.86 (s, br, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.45-7.43 (m, 1H), 7.40 (dd, *J* = 7.1, 0.8 Hz, 1H), 7.24-7.21 (m, 1H), 7.08 (s, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.52 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 139.7 (C_q), 137.1 (C_q), 128.9 (C_q), 127.9 (CH), 124.5 (C_q), 123.7 (C_q), 123.0 (C_q), 120.3 (CH), 119.3 (CH), 119.2 (CH), 117.8 (CH), 110.6 (CH), 21.4 (CH₃), 16.8 (CH₃).

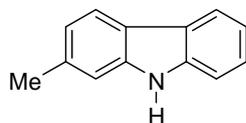
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3750 (s), 3410 (vs), 3049 (vs), 2963 (s), 2917 (s), 2852 (m), 2732 (m), 1844 (s), 1733 (m), 1495 (s), 1449 (s), 1229 (m), 1012 (m), 743 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 195 (100) [M⁺], 194 (51), 180 (34), 97 (5), 77 (2).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₃N: berechnet: 195.1048, gefunden: 195.1045.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷⁰

Darstellung von 2-Methyl-9H-carbazol (**65l**)



Nach AAV 8 werden 3-Methylanilin (**122f**) (129 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) (147 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→15/1) ergibt **65l** (136 mg, 75%) als farblosen Feststoff (Zersetzung: 230 °C, Lit.:²⁷¹ 232 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.89 (s, br, 1H), 7.39 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 7.27-7.24 (m, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 2.54 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.9 (C_q), 139.5 (C_q), 136.0 (C_q), 125.3 (CH), 123.4 (C_q), 121.1 (C_q), 121.0 (CH), 120.0 (CH), 120.0 (CH), 119.3 (CH), 110.7 (CH), 110.5 (CH), 22.0 (CH₃).

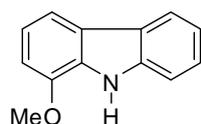
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3396 (vs), 2912 (s), 1605 (m), 1459 (s), 1439 (s), 1325 (m), 1241 (w), 997 (w), 725 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 181 (100) [M⁺], 152 (13), 127 (8), 90 (6), 63 (5).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁N: berechnet: 181.0891, gefunden: 181.0873.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷¹

Darstellung von 1-Methoxy-9H-carbazol (65m)



Nach AAV 8 werden 2-Methoxyanilin (**122g**) (148 mg, 1.20 mmol), 1,2-Dichlorbenzol (**120d**) (150 mg, 1.02 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→30/1) ergibt **65m** (129 mg, 64%) als gräulichen Feststoff (Schmb.: 72.7-74.0 °C, Lit.:²⁷¹ 71-73 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (s, br, 1H), 8.04 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.49-7.40 (m, 2H), 7.24 (m, 1H), 7.18 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 4.03 (s, 3H).

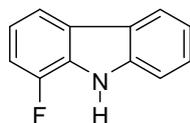
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 145.7 (C_q), 139.2 (C_q), 129.8 (C_q), 125.7 (CH), 124.5 (C_q), 123.7 (C_q), 120.5 (CH), 119.7 (CH), 119.4 (CH), 112.8 (CH), 110.9 (CH), 105.9 (CH), 55.5 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3853 (s), 3412 (vs), 3005 (m), 2604 (w), 1889 (w), 1577 (s), 1434 (s), 1254 (m), 1094 (s), 853 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 197 (100) [M⁺], 182 (69), 166 (9), 154 (46), 139 (9), 127 (6).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁NO: berechnet: 197.0841, gefunden: 197.0821.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷¹

Darstellung von 1-Fluor-9H-carbazol (65n)

Nach AAV 8 werden 2-Fluoranilin (**122h**) (133 mg, 1.20 mmol), 1-Brom-2-chlorbenzol (**120c**) (192 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/0→200/1) ergibt **65n** (148 mg, 80%) als farblosen Feststoff (Zersetzung: 164 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (s, br, 1H), 8.06 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.86-7.98 (m, 1H), 7.45 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 7.27 (dd, *J* = 7.9, 4.4 Hz, 1H), 7.16-7.12 (m, 2H).

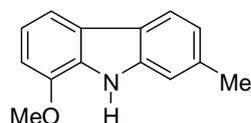
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.1 (q, *J* = 242.7 Hz, C_q), 139.5 (C_q), 127.9 (CH), 126.9 (q, *J* = 25.2 Hz, CH), 126.5 (CH), 123.2 (CH), (q, *J* = 4.2 Hz, C_q), 120.6 (CH), 120.0 (CH), 119.7 (q, *J* = 7.3 Hz, CH), 115.9 (q, *J* = 3.3 Hz, C_q), 111.0 (CH), 110.8 (CH).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -133.31 (m).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3394 (vs), 1581 (s), 1454 (m), 1391 (m), 1313 (s), 1246 (s), 1149 (m), 1051 (s), 739 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 185 (100) [M⁺], 164 (21), 158 (13), 92 (7).

HR-MS (EI) für C₁₂H₈FN: berechnet: 185.0651, gefunden: 185.0638.

Darstellung von 1-Methoxy-7-methyl-9H-carbazol (65o)

Nach AAV 8 werden 2-Methoxyanilin (**122g**) (148 mg, 1.20 mmol), 1-Brom-2-chlor-5-methylbenzol (**120k**) (147 mg, 0.94 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→15/1) ergibt **65o** (172 mg, 80%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 172.6-174.4 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (s, br, 1H), 7.94 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.15 (t, d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.89 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 4.02 (s, 3H), 2.54 (s, 3H).

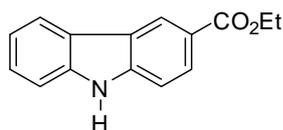
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 145.6 (C_q), 139.6 (C_q), 135.8 (C_q), 129.6 (C_q), 124.4 (C_q), 121.4 (CH), 120.9 (C_q), 120.2 (CH), 119.6 (CH), 112.6 (CH), 111.0 (CH), 105.5 (CH), 55.5 (CH₃), 22.0 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3401 (vs), 2833 (m), 1576 (m), 1504 (m), 1436 (m), 1323 (m), 1241 (s), 1100 (m), 933 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 211 (100) [M⁺], 197 (10), 196 (68), 168 (53), 167 (15), 138 (5), 83 (8).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₃NO: berechnet: 211.0997, gefunden: 211.0984.

Darstellung von 3-Ethoxycarboxyl-9H-carbazol (**65p**)



Nach AAV 8 werden Anilin (**122b**) (112 mg, 1.20 mmol), 3,4-Dichlorbenzoesäureethylester (**120h**) (219 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 5/1) ergibt **65p** (148 mg, 62%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 162.1-163.0 °C, Lit.:²⁷² 162.0-162.6 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.78 (s, 1H), 8.39 (s, br, 1H), 8.13-8.05 (m, 2H), 7.43-7.31 (m, 3H), 7.27-7.21 (m, 1H), 4.42 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.41 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 194.1 (C_q), 167.5 (C_q), 142.3 (C_q), 139.9 (C_q), 127.4 (CH), 126.5 (CH), 123.2 (CH), 122.8 (C_q), 121.7 (CH), 120.6 (C_q), 120.2 (CH), 111.0 (CH), 110.2 (CH), 60.7 (CH₂), 14.5 (CH₃).

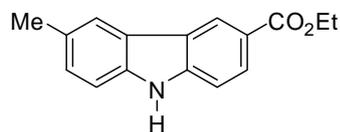
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3287 (vs), 2979 (m), 1681 (vs), 1599 (s), 1364 (s), 1334 (s), 1263 (vs), 1100 (m), 1032 (w), 910 (w), 724 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 239 (91) [M⁺], 224 (13), 211 (27), 194 (100), 166 (44), 139 (22).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₃NO₂: berechnet: 239.0946, gefunden: 239.0933.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷²

Darstellung von 3-Ethoxycarboxyl-6-methyl-9H-carbazol (**65q**)



Nach AAV 8 werden 4-Methylanilin (**122a**) (219 mg, 1.20 mmol), 3,4-Dichlorbenzoesäureethylester (**120h**) (219 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→5/1) ergibt **65q** (136 mg, 57%) als orangefarbenen Feststoff (Schmb.: 166.8-168.9 °C).

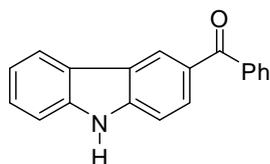
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (m, 1H), 8.26 (s, br, 1H), 8.08-8.05 (m, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.34-7.29 (m, 1H), 7.28-7.19 (m, 2H), 4.39 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 167.5 (C_q), 142.5 (C_q), 138.1 (C_q), 129.7 (C_q), 127.8 (CH), 127.2 (CH), 123.5 (C_q), 122.9 (CH), 122.7 (C_q), 121.4 (C_q), 120.5 (CH), 110.5 (CH), 110.0 (CH), 60.7 (CH₂), 21.4 (CH₃), 14.5 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3302 (vs), 2979 (m), 1680 (vs), 1606 (s), 1365 (m), 1289 (s), 1260 (s), 1136 (m), 1021 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 253 (100) [M⁺], 238 (10), 225 (45), 208 (90), 180 (81), 164 (3), 152 (23), 103 (7).

HR-MS (EI) für C₁₆H₁₅NO₂: berechnet: 253.1103, gefunden: 253.1123.

Darstellung von 3-Phenylcarbonyl-9H-carbazol (65r)

Nach AAV 8 werden Anilin (**122b**) (112 mg, 1.20 mmol), 3,4-Dichlorbenzophenon (**120i**) (215 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→3/1) ergibt **65r** (209 mg, 77%) als gelben Feststoff (Schmb.: 162.1-163.0 °C, Lit.:²⁷³ 162-163 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.59 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.43 (s, br, 1H), 8.08 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.01-7.97 (m, 1H), 7.87 (m, 1H), 7.85-7.84 (m, 1H), 7.61 (dd, *J* = 7.3, 2.4 Hz, 1H), 7.55-7.46 (m, 5H), 7.31-7.27 (m, 1H).

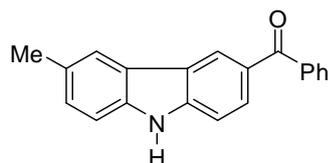
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 196.7 (C_q), 142.5 (C_q), 140.2 (C_q), 139.2 (C_q), 131.7 (CH), 129.9 (CH), 129.2 (C_q), 128.6 (CH), 128.2 (C_q), 126.6 (CH), 123.9 (C_q), 123.4 (CH), 123.0 (CH), 120.7 (CH), 120.4 (CH), 111.0 (CH), 110.2 (CH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3238 (vs), 3060 (m), 1566 (m), 1409 (m), 1327 (s), 1268 (vs), 1234 (m), 1069 (m), 1015 (w), 783 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 271 (100) [M⁺], 242 (11), 194 (83), 166 (56), 139 (41), 121 (13).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₃NO: berechnet: 271.0997, gefunden: 271.0994.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷³

Darstellung von 3-Phenylcarbonyl-6-methyl-9H-carbazol (65s)

Nach AAV 8 werden 4-Methylanilin (**122a**) (129 mg, 1.20 mmol), 3,4-Dichlorbenzophenon (**120i**) (251 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol)

und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→2/1) ergibt **65s** (218 mg, 76%) als gelben Feststoff (Schmb.: 217.4-219.6 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.51 (s, 1H), 8.29 (s, br, 1H), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.86-7.79 (m, 3H), 7.59-7.21 (m, 6H), 2.48 (s, 3H).

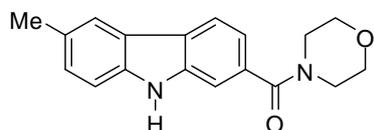
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 196.7 (C_q), 142.5 (C_q), 139.0 (C_q), 138.2 (C_q), 131.7 (CH), 129.9 (CH), 129.0 (C_q), 128.8 (C_q), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 124.0 (CH), 123.6 (C_q), 122.8 (C_q), 120.6 (CH), 110.6 (CH), 110.2 (CH), 21.4 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3254 (vs), 1642 (m), 1567 (vs), 1442 (m), 1312 (m), 1290 (s), 1276 (s), 1169 (m), 1078 (m), 807 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 285 (85) [M⁺], 208 (100), 180 (45), 152 (17), 105 (7), 77 (9).

HR-MS (EI) für C₂₀H₁₅NO: berechnet: 285.1154, gefunden: 285.1167.

Darstellung von 3-(Morpholinylcarbonyl)-6-methyl-9H-carbazol (**65t**)



Nach AAV 8 werden 4-Methylanilin (**122a**) (129 mg, 1.20 mmol), 3,4-Dichlorphenylmorpholinylcarbonyl (**120j**) (260 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**) (28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→0/1) ergibt **65t** (109 mg, 71%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 261.8-263.2 °C).

¹H-NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ = 11.32 (s, 1H), 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.94 (m, 1H), 7.48-7.47 (m, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.26-7.23 (m, 1H), 7.15 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 3.62 (s, br, 8H), 3.35 (s, 3H).

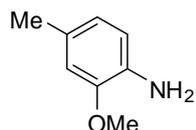
¹³C-NMR (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ = 169.8 (C_q), 139.2 (C_q), 138.6 (C_q), 132.2 (C_q), 127.5 (CH), 127.4 (C_q), 123.0 (C_q), 121.9 (CH), 120.1 (CH), 119.8 (C_q), 117.2 (CH), 110.8 (CH), 109.8 (CH), 66.1 (CH₂), 21.0 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3157 (vs), 2985 (m), 2916 (m), 2850 (m), 1599 (s), 1579 (m), 1452 (vs), 1435 (m), 1359 (s), 1271 (m), 1109 (m), 805 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 294 (38) [M⁺], 208 (100), 180 (35), 152 (13), 77 (6).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₈N₂O₂: berechnet: 294.1368, gefunden: 294.1350.

Darstellung von 2-Methoxy-4-methylanilin (**122i**)



In einem Schlenkkolben wird 2-Methoxy-4-methylnitrobenzol (**127**) (836 mg, 5.00 mmol), in Ethanol (30.0 mL) gelöst, mit Palladium/Kohle (265mg, 0.05 mmol, 10 Gew.-%) versetzt und unter Wasserstoffatmosphäre (1.0 bar) 17 h bei Umgebungstemperatur umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts auf Kieselgel (Et₂O) ergibt **122i** (665 mg, 97%) als rote Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.68-6.59 (m, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.41 (s, br, 2H), 2.29 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 140.7 (C_q), 135.5 (C_q), 128.3 (C_q), 121.4 (CH), 115.2 (CH), 118.8 (CH), 55.7 (CH₃), 21.3 (CH₃).

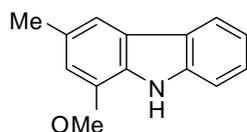
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3449 (m), 3365 (m), 2936 (w), 1623 (vs), 1590 (s), 1519 (s), 1465 (vs), 1279 (s), 1158 (m), 1037 (s), 864 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 137 (66) [M⁺], 122 (100), 91 (46).

HR-MS (EI) für C₈H₁₁NO: berechnet: 137.0841, gefunden: 137.0837.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷⁴

Darstellung von 1-Methoxy-3-methyl-9H-carbazol (*Murrayafolin A*) (**65p**)



Nach AAV 8 werden 2-Methoxy-4-methylanilin (**122i**) (165 mg, 1.20 mmol), **120d** (147 mg, 1.00 mmol), [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), K₃PO₄ (637 mg, 3.00 mmol) und PCy₃ (**12h**)

(28.9 mg, 0.10 mmol) in NMP (10.0 mL) 18 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→30/1) ergibt **65p** (152 mg, 72%) als grauen Feststoff (Schmb.: 52.3-53.1 °C, Lit.:²⁷⁵ 52-54 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (s, br, 1H), 8.08 (d, br, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.54 (s, br, 1H), 7.48-7.23 (m, 3H), 6.79 (s, br, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.60 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 145.3 (C_q), 139.4 (C_q), 129.4 (C_q), 127.9 (C_q), 125.4 (CH), 124.3 (C_q), 123.5 (C_q), 120.4 (CH), 119.1 (CH), 112.5 (CH), 110.9 (CH), 107.6 (CH), 55.4 (CH₃), 21.9 (CH₃).

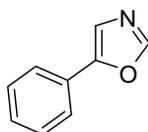
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3414 (s), 3054 (w), 2917 (br), 1587 (s), 1503 (s), 1449 (s), 1303 (vs), 1228 (s), 1104 (s), 825 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 211 (100) [M⁺], 196 (77), 168 (42), 166 (29), 139 (5), 105 (7).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₃NO: berechnet: 211.0997, gefunden: 211.0975.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷⁵

Darstellung von 5-Phenyloxazol (130)



In einem Schlenk-Kolben wird eine Lösung aus Benzaldehyd (**128**) (1.592 g, 15.00 mmol), *p*-Toluolsulfonylisocyanid (**129**) (3.221 g, 16.50 mmol) und K₂CO₃ (4.414 g, 30.00 mmol) in MeOH (80 mL) 6 h unter Rückfluss bei 90 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/1) und Trocknung am ÖPV ergibt **130** (2.170 g, 99%) als gelben Feststoff (Schmb.: 39-40 °C, Lit.:²⁰⁵ 38-40 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (s, 1H), 7.64 (md, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.45-7.37 (m, 2H), 7.36-7.27 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.6$ (C_q), 150.4 (C_q), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 124.4 (CH), 121.5 (CH).

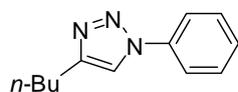
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3212 (s), 3054 (s), 2900 (m), 2290 (m), 1650 (m), 1499 (s), 965 (m), 763 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 145 (100) [M^+], 117 (42), 105 (23), 90 (58), 77 (31).

HR-MS (EI) für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$: berechnet 145.0528, gefunden: 145.0518.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁰⁵

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**72a**)



Nach AAV 9 werden Iodbenzol (3.060 g, 15.00 mmol) mit *n*-Hex-1-in (1.232 g, 15.00 mmol), NaN_3 (**131**) (1.024 g, 15.75 mmol), Natriumascorbat (297 mg, 1.50 mmol), DMEDA (**132**) (198 mg, 2.25 mmol) und CuI (286 mg, 1.50 mmol) in DMSO (40 mL) und H_2O (10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 15/1 \rightarrow 3/1) ergibt **72a** (2.807 g, 93%) als orangefarbenen Feststoff (Schmb.: 35-36 °C, Lit.:²⁷⁶ 35-36 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.72$ -7.66 (m, 3H), 7.52-7.43 (md, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.42-7.34 (m, 1H), 2.78 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 1.70 (quint, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.40 (tq, $J = 7.9, 7.4$ Hz, 2H), 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

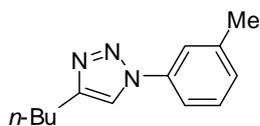
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.0$ (C_q), 137.1 (C_q), 129.7 (CH), 128.4 (CH), 120.2 (CH), 118.9 (CH), 31.3 (CH_2), 25.3 (CH_2), 22.3 (CH_2), 13.8 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2121 (s), 2916 (s), 1653 (m), 1536 (s), 1500 (vs), 1413 (m), 1224 (vs), 1108 (s), 739 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 201 (7), 172 (11), 158 (12), 144 (13), 130 (100), 117 (5), 104 (6), 93 (7).

HR-MS (ESI) für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{H}^+$: 202.1339, gefunden: 202.1339.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷⁶

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-(3-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (72b)

Nach AAV 9 werden 3-Iodtoluol (3.271 g, 15.00 mmol) mit *n*-Hex-1-in (1.232 g, 15.00 mmol), NaN₃ (**131**) (1.024 g, 15.75 mmol), Natriumascorbat (297 mg, 1.50 mmol), DMEDA (**132**) (198 mg, 2.25 mmol) und CuI (286 mg, 1.50 mmol) in DMSO (40 mL) und H₂O (10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 15/1 → 3/1) ergibt **72b** (3.068 g, 95%) als gelben Feststoff (Schmb.: 35-36 °C).

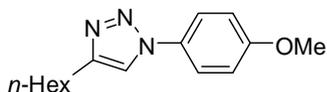
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.37 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 2.79 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.76-1.66 (m, 2H), 1.48-1.36 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.0 (C_q), 139.8 (C_q), 137.2 (C_q), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 121.0 (CH), 118.8 (CH), 117.4 (CH), 31.5 (CH₂), 25.3 (CH₂), 22.3 (CH₂), 21.4 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3129 (m), 29310 (s), 2860 (m), 1615 (s), 1596 (s), 1001 (m), 1498 (m), 1043 (vs), 876 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 215 (4) [M⁺], 144 (100), 91 (44).

HR-MS (ESI) für C₁₃H₁₇N₃•H⁺: berechnet: 216.1495, gefunden: 216.1495.

Darstellung von 4-*n*-Hexyl-1-(4-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (72c)

Nach AAV 9 werden 4-Iodanisol (**28e**) (3.510 g, 15.00 mmol) mit *n*-Oct-1-in (1.653 g, 15.00 mmol), NaN₃ (**131**) (1.024 g, 15.75 mmol), Natriumascorbat (297 mg, 1.50 mmol), DMEDA (**132**) (198 mg, 2.25 mmol) und CuI (286 mg, 1.50 mmol) in DMSO (40 mL) und H₂O (10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 2/1) ergibt **72c** (3.385 g, 87%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 54-55 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.63-7.54 (m, 3H), 6.97 (md, J = 9.1 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.75 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.69 (quint, J = 7.4 Hz, 2H), 1.43-1.21 (m, 6H), 0.83 (m, J = 7.4 Hz, 3H).

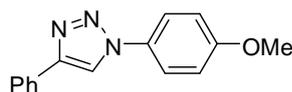
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (C_q), 148.9 (C_q), 134.3 (CH), 130.8 (C_q), 121.8 (CH), 118.8 (CH), 114.5 (CH), 55.4 (CH₃), 31.4 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.7 (CH₂), 25.5 (CH₂), 22.4 (CH₂), 13.8 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3128 (s), 2954 (vs), 2933 (br), 1613 (m), 1521 (vs), 1462 (s), 1220 (s), 1107 (m), 831 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 259 (3) [M⁺], 216 (18), 203 (25), 188 (31), 174 (15), 160 (100), 147 (13), 134 (15), 123 (17), 107 (11).

HR-MS (EI) für C₁₅H₂₁N₃O: berechnet: 259.1685, gefunden: 259.1678.

Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**72d**)



Nach AAV 9 werden 4-Iodanisol (**28e**) (3.510 g, 15.00 mmol) mit Phenylacetylen (**71a**) (1.532 g, 15.00 mmol), NaN₃ (**131**) (1.024 g, 15.75 mmol), Natriumascorbat (297 mg, 1.50 mmol), DMEDA (**132**) (198 mg, 2.25 mmol) und CuI (286 mg, 1.50 mmol) in DMSO (40 mL) und H₂O (10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1 → 0/1) ergibt **72d** (2.940 g, 78%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 35-36 °C, Lit.:²⁷⁷ 36-37 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.11 (s, 1H), 7.93-7.88 (m, 2H), 7.68 (md, J = 9.0 Hz, 2H), 7.49-7.41 (m, 2H), 7.35 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.02 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H).

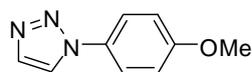
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.8 (C_q), 148.1 (C_q), 130.5 (C_q), 130.3 (C_q), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 125.7 (CH), 122.0 (CH), 117.8 (CH), 114.3 (CH), 55.5 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3168 (s), 2984 (vs), 2433 (br), 1698 (m), 1525 (vs), 1482 (s), 1221 (s), 1117 (m), 851 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 251 (3) [M⁺], 223 (100), 208 (87), 180 (69), 152 (32), 116 (21).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₃N₃O: berechnet: 251.1059, gefunden: 251.1051.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷⁷

Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol (72e)

Nach AAV 9 werden 4-Iodanisol (**28e**) (3.511 g, 15.00 mmol) mit 1-Trimethylsilylacetylen (**108e**) (1.473 g, 15.00 mmol), NaN_3 (**131**) (1.024 g, 15.75 mmol), Natriumascorbat (297 mg, 1.50 mmol), DMEDA (**132**) (198 mg, 2.25 mmol) und CuI (286 mg, 1.50 mmol) in DMSO (40 mL) und H_2O (10 mL) umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird in THF (30 mL) gelöst, mit TBAF-Lösung (20.0 ml, 20.00 mmol, 1.0 M in THF) versetzt und 20 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit H_2O (30 mL) versetzt, mit CH_2Cl_2 (3×50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. NH_4Cl -Lösung (50 mL), 1 M NaOH -Lösung (50 mL) und ges. NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 1/1 \rightarrow 0/1$) ergibt nach Trocknung am ÖPV **72e** (1.481 g, 56%) als gelblichen Feststoff (Schmb.: 76-77 °C, Lit.²⁷⁸ 77-78 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.89\text{-}7.86$ (m, 1H), 7.78-7.76 (m, 1H), 7.58 (md, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.98 (md, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.82 (s, 3H).

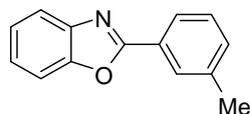
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.2$ (C_q), 134.5 (CH), 130.8 (C_q), 122.4 (CH), 122.1 (CH), 114.9 (CH), 55.9 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3143 (vs), 2961 (m), 1612 (s), 1458 (s), 1304 (m), 1195 (s), 1042 (s), 984 (vs), 792 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 175 (37) [M^+], 147 (46), 132 (100), 104 (24).

HR-MS (EI) für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$: berechnet: 175.0746, gefunden: 175.0739.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷⁸

Darstellung von 2-(3-Methylphenyl)benzoxazol (69b)

Nach AAV 10 wird 3-Methylphenyltosylat (**32g**) (157 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 30/1) ergibt **69b** (101 mg, 97%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 84-85 °C, Lit.:²⁷⁹ 81-82 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.11-8.07 (m, 1H), 8.05-8.00 (md, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.80-7.72 (m, 1H), 7.60-7.53 (m, 1H), 7.43-7.29 (m, 4H), 2.44 (s, 3H).

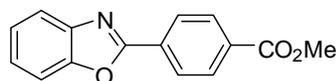
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.4 (C_q), 150.9 (C_q), 142.2 (C_q), 139.0 (C_q), 132.6 (CH), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 127.2 (C_q), 125.3 (CH), 125.1 (CH), 124.9 (CH), 120.1 (CH), 110.8 (CH), 21.3 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3181 (vs), 2872 (w), 1653 (m), 1552 (s), 1454 (s), 1246 (s), 1058 (s), 761 (s), 721 (m), 687 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 209 (100) [M⁺], 180 (20), 152 (7), 116 (14).

HR-MS (ESI) für C₁₄H₁₁NO•H⁺: berechnet: 210.0913, gefunden: 210.0913.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁷⁹

Darstellung von 2-(4-Methoxycarbonyl)benzoxazol (69c)

Nach AAV 10 wird 4-Methoxycarbonylphenyltosylat (**32r**) (184 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 20/1) ergibt **69c** (113 mg, 89%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 189-190 °C, Lit.:²⁸⁰ 191-192 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 8.17 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.83-7.73 (m, 1H), 7.63-7.55 (m, 1H), 7.41-7.32 (m, 2H), 3.95 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.3 (C_q), 161.9 (C_q), 150.8 (C_q), 142.0 (C_q), 133.0 (C_q), 131.0 (C_q), 130.1 (CH), 127.5 (CH), 125.7 (CH), 124.9 (CH), 120.3 (CH), 110.8 (CH), 52.4 (CH₃).

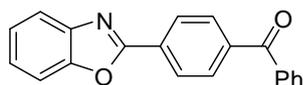
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3092 (s), 2926 (m), 2852 (m), 1717 (m), 1605 (m), 1265 (m), 1109 (m), 1054 (m), 745 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 253 (100) [M⁺], 222 (96), 194 (30), 111 (14).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₁NO₃: berechnet: 253.0739, gefunden: 253.0733.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁸⁰

Darstellung von 2-(4-Phenylcarbonylphenyl)benzoxazol (69d)



Nach AAV 10 wird 4-Tosylbenzophenon (**139h**) (217 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 25/1) ergibt **69d** (123 mg, 83%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 146-147 °C).

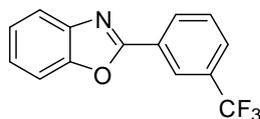
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 7.94 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.87-7.74 (m, 3H), 7.66-7.56 (m, 2H), 7.56-7.46 (m, 2H), 7.43-7.33 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 195.9 (C_q), 161.9 (C_q), 150.9 (C_q), 142.0 (C_q), 139.8 (C_q), 137.1 (C_q), 132.8 (CH), 130.5 (CH), 130.4 (C_q), 130.0 (CH), 128.5 (CH), 127.4 (CH), 125.7 (CH), 124.9 (CH), 120.3 (CH), 110.8 (CH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3054 (m), 1653 (vs), 1599 (vs), 1453 (m), 1410 (m), 1055 (m), 923 (m), 865 (m), 661 (w).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 299 (100) [M⁺], 222 (58), 194 (12), 105 (25), 77 (11).

HR-MS (EI) für C₂₀H₁₃NO₂: berechnet: 299.0946, gefunden: 299.0942.

Darstellung von 2-(3-Trifluormethylphenyl)benzoxazol (69e)

Nach AAV 10 wird 3-(Trifluormethyl)tosylat (**32m**) (190 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1) ergibt **69e** (108 mg, 82%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 119-120 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.56-8.48 (s, 1H), 8.42 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.84-7.73 (m, 2H), 7.66 (md, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.63-7.55 (m, 1H), 7.44-7.31 (m, 2H).

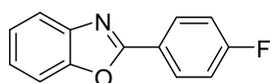
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.5 (C_q), 150.8 (C_q), 141.8 (C_q), 131.6 (q, *J* = 32.9 Hz, C_q), 130.6 (d, *J* = 0.9 Hz, CH), 129.5 (CH), 129.1 (C_q), 127.9 (q, *J* = 3.9 Hz, CH), 125.7 (CH), 124.9 (CH), 124.5 (q, *J* = 3.9 Hz, CH), 123.7 (q, *J* = 272.6 Hz, C_q), 120.3 (CH), 110.8 (CH).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.90 (s).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1700 (w), 1616 (m), 1558 (m), 1457 (m), 1332 (br), 1112 (br), 914 (w), 746 (m), 654 (w).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 263 (100) [M⁺], 244 (6), 235 (15), 92 (24), 63 (84).

HR-MS (EI) für C₁₄H₈F₃N: berechnet: 263.0558, gefunden 263.0552

Darstellung von 2-(4-Fluorphenyl)benzoxazol (69f)

Nach AAV 10 wird 4-Fluorphenyltosylat (**32k**) (160 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische

Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→50/1) ergibt **69f** (83 mg, 78%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 94-95 °C, Lit.:²⁸¹ 92-95 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.30-8.18 (m, 2H), 7.80-7.71 (m, 1H), 7.61-7.52 (m, 1H), 7.39-7.29 (m, 2H), 7.26-7.15 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 164.8 (d, *J* = 252.7 Hz, C_q), 162.1 (C_q), 150.7 (C_q), 142.0 (C_q), 129.8 (d, *J* = 8.9 Hz, CH), 125.1 (CH), 124.6 (CH), 123.4 (d, *J* = 3.3 Hz, C_q), 119.9 (CH), 116.2 (d, *J* = 22.2 Hz, CH), 110.5 (CH).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -107.49 (tt, *J* = 8.5, 5.2 Hz).

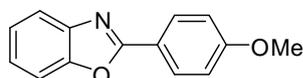
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3061(m), 1622 (vs), 1499 (s), 1453 (m), 1415 (m), 1235 (br), 1156 (m), 1056 (m), 845 (m), 630 (w).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 213 (100) [M⁺], 185 (18), 121 (6), 106 (2), 63 (29).

HR-MS (EI) für C₁₃H₈FNO: berechnet: 213.0590, gefunden: 213.0583.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁸¹

Darstellung von 2-(4-Methoxyphenyl)benzoxazol (**69g**)



Nach AAV 10 wird 4-Methoxyphenyltosylat (**32c**) (167 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 15/1→10/1) ergibt **69g** (97 mg, 86%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 100-101 °C, Lit.:²⁸¹ 100-101 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.75-7.70 (m, 1H), 7.55-7.51 (m, 1H), 7.34-7.28 (m, 1H), 7.01 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.0 (C_q), 162.4 (C_q), 150.7 (C_q), 141.9 (C_q), 129.4 (CH), 124.6 (CH), 124.5 (CH), 119.5 (CH), 119.4 (C_q), 114.3 (CH), 110.4 (CH), 55.1 (CH₃).

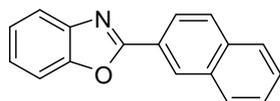
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3376 (m), 2361 (w), 1671 (vs), 1606 (s), 1454 (s), 1320 (m), 1256 (vs), 1170 (s), 1020 (s), 832 (s), 730 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 225 (100) [M^+], 210 (42), 182 (41), 127 (13).

HR-MS (ESI) für $C_{14}H_{11}NO_2 \cdot H^+$: berechnet: 226.0863, gefunden: 226.0862.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁸¹

Darstellung von 2-(2-Naphthyl)benzoxazol (**69h**)



Nach AAV 10 wird 2-Naphthyltosylat (**139i**) (179 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), t -BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und t -BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/Et₂O = 50/1) ergibt **69h** (100 mg, 82%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 113–114 °C, Lit.:²⁰⁸ 114–116 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (s, 1H), 8.31 (dd, J = 8.7 Hz, 1.7 Hz, 1H), 8.05–7.93 (m, 2H), 7.93–7.85 (m, 1H), 7.80 (dd, J = 6.1 Hz, 3.0 Hz, 1H), 7.66–7.51 (m, 3H), 7.44–7.32 (m, 2H).

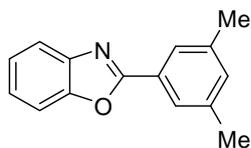
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.2 (C_q), 150.8 (C_q), 142.1 (C_q), 134.7 (C_q), 132.9 (C_q), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 126.9 (CH), 125.2 (CH), 124.7 (CH), 124.3 (C_q), 123.9 (CH), 120.0 (CH), 110.6 (CH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1616 (m), 1559 (vs), 1454 (m), 1362 (m), 1245 (vs), 1130 (m), 1051 (m), 954 (m), 823 (m), 790 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 245 (100) [M^+], 153 (21), 127 (14), 92 (4), 63 (29).

HR-MS (EI) für C₁₇H₁₁NO: berechnet: 245.0841, gefunden 245.0834.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁰⁸

Darstellung von 2-(3,5-Dimethylphenyl)benzoxazol (69i)

Nach AAV 10 wird 3,5-Dimethylphenyltosylat (**32h**) (166 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1) ergibt **69i** (106 mg, 95%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 121-122 °C, Lit.:¹⁴⁴ 123-125 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.87-7.80 (m, 1H), 7.77-7.72 (m, 1H), 7.58-7.52 (m, 1H), 7.36-7.30 (m, 2H), 7.17-7.12 (m, 1H), 2.40 (s, 6H).

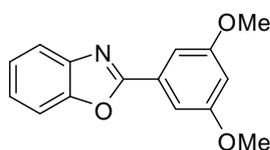
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.4 (C_q), 150.7 (C_q), 142.1 (C_q), 138.5 (C_q), 133.3 (CH), 126.8 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (CH), 124.4 (CH), 119.8 (CH), 110.5 (CH), 21.1 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2951 (s), 2855 (s), 1551 (s), 1452 (vs), 1243 (s), 1184 (s), 1004 (m), 930 (s), 858 (s), 741 (s), 683 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 223 (100) [M⁺], 208 (16), 194 (8), 111 (15).

HR-MS (ESI) für C₁₅H₁₃NO•H⁺: berechnet: 224.1070, gefunden: 224.1069.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁴⁴

Darstellung von 2-(3,5-Dimethoxyphenyl)benzoxazol (69j)

Nach AAV 10 wird 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**32d**) (185 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 21 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische

Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→15/1) ergibt **69j** (117 mg, 92%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 103-104 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.79-7.72 (m, 1H), 7.60-7.53 (m, 1H), 7.39 (m, 2H), 7.36-7.31 (m, 2H), 3.86 (s, 6H).

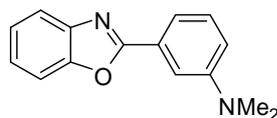
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.0 (C_q), 161.0 (C_q), 150.7 (C_q), 141.9 (C_q), 128.7 (C_q), 125.2 (CH), 124.6 (CH), 120.0 (CH), 110.6 (CH), 105.2 (CH), 104.6 (CH), 55.6 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3356 (vs), 2753 (m), 1598 (m), 1532 (s), 1457 (s), 1209 (m), 1158 (s), 1036 (m), 748 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 255 (100) [M⁺], 225 (27), 210 (12), 195 (19), 182 (11), 169 (21), 127 (29).

HR-MS (ESI) für C₁₅H₁₃NO₃•H⁺: berechnet: 256.0968, gefunden: 256.0968.

Darstellung von 2-[3-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl]benzoxazol (**69k**)



Nach AAV 10 wird 3-(*N,N*-Dimethylamino)phenyltosylat (**32j**) (175 mg, 0.60 mmol) mit Benzoxazol (**69**) (60 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol), *t*-BuCO₂H (**133d**) (7.7 mg, 0.075 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→15/1) ergibt **69k** (105 mg, 88%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 47-48 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.79-7.73 (m, 1H), 7.64-7.53 (m, 3H), 7.40-7.29m (m, 3H), 6.95-6.86 (m, 1H), 3.05 (s, 6H).

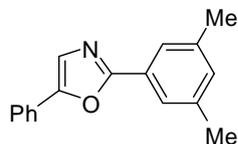
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.8 (C_q), 150.7 (C_q), 150.5 (C_q), 142.1 (C_q), 129.5 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (C_q), 124.3 (CH), 119.9 (CH), 116.0 (CH), 115.7 (CH), 111.1 (CH), 110.5 (CH), 40.7 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3223 (vs), 2553 (m), 1578 (m), 1539 (s), 1476 (vs), 1229 (s), 1118 (m), 1056 (m), 748 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 238 (100) [M⁺], 223 (32), 195 (25), 145 (13), 118 (30).

HR-MS (ESI) für $C_{15}H_{14}N_2O \cdot H^+$: berechnet: 239.1179, gefunden: 239.1177.

Darstellung von 5-Phenyl-2-(3,5-dimethylphenyl)oxazol (130a)



Nach AAV 11 wird 3,5-Dimethylphenyltosylat (**32h**) (166 mg, 0.60 mmol) mit **130** (73 mg, 0.50 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1) ergibt **130a** (92 mg, 74%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 99-100 °C).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.79-7.70 (m, 4H), 7.50-7.40 (m, 3H), 7.37-7.30 (m, 1H), 7.09 (s, 1H), 2.40 (s, 6H).

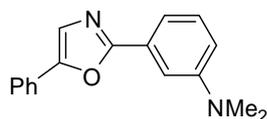
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 161.4 (C_q), 151.0 (C_q), 138.4 (C_q), 132.1 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 128.0 (C_q), 127.1 (C_q), 124.1 (CH), 124.0 (CH), 123.3 (CH), 21.4 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3385 (vs), 3096 (s), 2913 (m), 2340 (m), 1653 (m), 1489 (m), 946 (m), 760 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 249 (100) [M^+], 221 (24), 193 (14), 179 (43), 144 (21), 124 (25).

HR-MS (ESI) für $C_{17}H_{15}NO \cdot H^+$: berechnet: 250.1226, gefunden: 250.1227.

Darstellung von 5-Phenyl-2-[3-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]oxazol (130b)



Nach AAV 11 wird 3-(*N,N*-Dimethylamino)phenyltosylat (**32j**) (175 mg, 0.60 mmol) mit **130** (73 mg, 0.50 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1) ergibt **130b** (90 mg, 72%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 103-104 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.74-7.68 (m, 2H), 7.52-7.37 (m, 5H), 7.36-7.28 (m, 2H), 6.82 (dd, J = 8.2, 2.4 Hz, 1H), 3.02 (s, 6H).

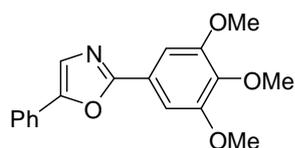
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.9 (C_q), 151.0 (C_q), 150.7 (C_q), 129.5 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (C_q), 128.1 (C_q), 124.2 (CH), 123.3 (CH), 114.7 (CH), 114.6 (CH), 110.0 (CH), 40.6 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3320 (vs), 2808 (s), 1601 (vs), 1583 (s), 1490 (s), 1354 (s), 1133 (s), 993 (s), 781 (s), 686 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 264 (100) [M⁺], 249 (32), 221 (22), 165 (17), 132 (44).

HR-MS (ESI) für C₁₇H₁₆N₂O•H⁺: berechnet: 265.1335, gefunden: 265.1336.

Darstellung von 5-Phenyl-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)oxazol (130c)



Nach AAV 11 wird 3,4,5-Trimethoxyphenyltosylat (**139j**) (166 mg, 0.60 mmol) mit **130** (73 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 21 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→3/2) ergibt **130c** (106 mg, 68%) als rötlichen Feststoff (Schmb.: 114-115 °C, Lit.:²⁰⁵ 113-115 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.72-7.67(m, 2H), 7.47-7.39 (m, 3H), 7.36-7.29 (m, 3H), 3.95 (s, 6H), 3.90 (s, 3H).

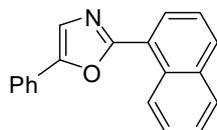
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.0 (C_q), 153.6 (C_q), 151.3 (C_q), 140.5 (C_q), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (C_q), 124.2 (CH), 123.4 (CH), 122.8 (C_q), 103.7 (CH), 61.0 (CH₃), 56.3 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3221 (s), 2835 (s), 2361 (m), 1590 (vs), 1498 (vs), 1335 (s), 1235 (s), 1130 (vs), 999 (s), 842 (s), 726 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 311 (100) [M⁺], 296 (82), 268 (23), 253 (20), 238 (17), 182 (34), 155 (37), 140 (24).

HR-MS (ESI) für C₁₈H₁₇NO₄•H⁺: berechnet: 312.1230, gefunden: 312.1231.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁰⁵

Darstellung von 5-Phenyl-2-(1-naphthyl)oxazol (130d)

Nach AAV 11 wird 2-Naphthyltosylat (**139k**) (179 mg, 0.60 mmol) mit **130** (73 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 21 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→25/1) ergibt **130d** (105 mg, 77%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 105-106 °C, Lit.:²⁰⁵ 106-107 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.30 (dd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.77 (md, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.66 (dt, *J* = 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.61-7.52 (m, 3H), 7.46 (dt, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.35 (dt, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 1H).

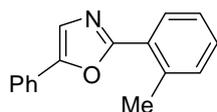
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.0 (C_q), 150.9 (C_q), 133.9 (C_q), 131.1 (C_q), 130.1 (C_q), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (C_q), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 126.3 (CH), 126.1 (CH), 124.9 (CH), 124.3 (CH), 123.9 (CH), 123.4 (CH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3121 (vs), 2269 (m), 1569 (m), 1469 (s), 1418 (s), 1103 (m), 953 (m), 720 (s), 688 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 217 (100) [M⁺], 242 (21), 215 (29), 166 (25), 139 (31).

HR-MS (ESI) für C₁₉H₁₃NO•H⁺: berechnet: 272.1070, gefunden: 272.1070.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁰⁵

Darstellung von 5-Phenyl-2-(2-methylphenyl)oxazol (130e)

Nach AAV 11 wird 2-Methylphenyltosylat (**32i**) (157 mg, 0.60 mmol) mit **130** (73 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C

umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 75/1→50/1) ergibt **130e** (77 mg, 65%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 86-87 °C, Lit.:²⁰⁵ 89-90 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.11-8.04 (m, 1H), 7.74-7.66 (m, 2H), 7.49-7.38 (m, 3H), 7.36-7.25 (m, 4H), 2.74 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.6 (C_q), 150.8 (C_q), 137.3 (C_q), 131.7 (CH), 129.9 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (C_q), 126.4 (C_q), 126.0 (CH), 124.2 (CH), 123.1 (CH), 22.1 (CH₃).

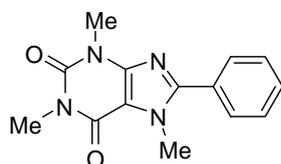
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3082 (vs), 2362 (m), 1589 (m), 1478 (s), 1448 (s), 1123 (m), 953 (m), 722 (s), 690 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 235 (100) [M⁺], 206 (11), 179 (36), 165 (14), 130 (29), 117 (15).

HR-MS (ESI) für C₁₆H₁₃NO•H⁺: berechnet: 236.1070, gefunden: 236.1070.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁰⁵

Darstellung von 1,3,7-Trimethyl-8-phenyl-3,7-dihydro-1*H*-purin-2,6-dion (**68b**)



Nach AAV 11 wird Phenyltosylat (**32b**) (149 mg, 0.60 mmol) mit **68** (97 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→1/2) ergibt **68b** (78 mg, 58%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 180-181 °C, Lit.:²⁸² 180-181 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.69-7.62 (m, 2H), 7.55-7.46 (m, 3H), 4.02 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.42 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.5 (C_q), 152.0 (C_q), 151.7 (C_q), 148.2 (C_q), 130.3 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (C_q), 108.5 (C_q), 33.9 (CH₃), 29.7 (CH₃), 28.0 (CH₃).

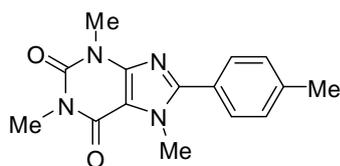
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400 (m), 2941 (m), 2361 (m), 1691 (vs), 1653 (vs), 1541 (s), 1447 (s), 1039 (m), 760 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 270 (100) [M^+], 241 (11), 193 (18), 170 (21), 158 (7), 135 (12), 104 (15).

HR-MS (ESI) für $C_{14}H_{14}N_4O_2 \cdot H^+$: berechnet: 271.1190, gefunden: 271.1190.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁸²

Darstellung von 8-(4-Methylphenyl)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (68a)



Nach AAV 11 wird 4-Methylphenyltosylat (**32f**) (157 mg, 0.60 mmol) mit **68** (97 mg, 0.50 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 1/3) ergibt **68a** (108 mg, 76%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 193-194 °C, Lit.:¹⁴⁷ 193-194 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.32-7.27 (m, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 2.41 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.5 (C_q), 152.2 (C_q), 151.6 (C_q), 148.1 (C_q), 140.7 (C_q), 129.6 (CH), 129.0 (CH), 125.3 (C_q), 108.3 (C_q), 33.9 (CH₃), 29.8 (CH₃), 27.9 (CH₃), 21.4 (CH₃).

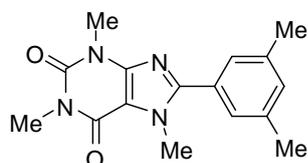
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3350 (m), 2922 (m), 2371 (w), 1692 (vs), 1651 (vs), 1551 (s), 1467 (s), 1051 (m), 750 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 284 (100) [M^+], 255 (8), 226 (5), 184 (11), 141 (7), 118 (14).

HR-MS (ESI) für $C_{15}H_{16}N_4O_2 \cdot H^+$: berechnet: 285.1346, gefunden: 285.1346.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁴⁷

Darstellung von 8-(3,5-Dimethylphenyl)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (68c)



Nach AAV 11 wird 3,5-Dimethylphenyltosylat (**32h**) (166 mg, 0.60 mmol) mit **68** (97 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1 → 1/2) ergibt **68c** (119 mg, 80%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 210-211 °C, Lit.:¹⁴⁷ 211-212 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.26-7.22 (m, 2H), 7.14-7.10 (m, 1H), 4.01 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 2.67 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.5 (C_q), 152.4 (C_q), 151.6 (C_q), 148.0 (C_q), 138.6 (C_q), 132.1 (CH), 127.9 (C_q), 126.8 (CH), 108.3 (C_q), 33.9 (CH₃), 29.8 (CH₃), 27.9 (CH₃), 21.3 (CH₃).

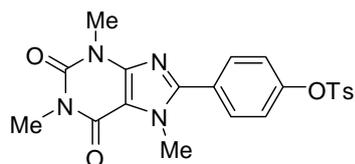
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3290 (m), 2952 (s), 2923 (vs), 2853 (s), 1692 (vs), 1655 (vs), 1531 (s), 1462 (s), 1050 (m), 747 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 298 (100) [M⁺], 269 (8), 240 (7), 193 (15), 149 (10), 132 (14), 106 (15).

HR-MS (ESI) für C₁₆H₁₈N₄O₂•H⁺: berechnet: 299.1503, gefunden: 299.1502.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁴⁷

Darstellung von 8-(4-Tosylphenyl)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (68d)



Nach AAV 11 wird 4-Chlorphenyltosylat (**32o**) (170 mg, 0.60 mmol) mit **68** (97 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 20 h bei 100 °C

umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→0/1) ergibt **68d** (151 mg, 69%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 147-148 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.64 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.37-7.30 (m, 2H), 7.16 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.03 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

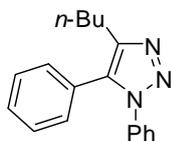
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.5 (C_q), 151.6 (C_q), 150.8 (C_q), 150.6 (C_q), 148.1 (C_q), 145.7 (C_q), 132.1 (C_q), 130.6 (CH), 129.9 (CH), 128.5 (CH), 127.2 (C_q), 123.0 (CH), 123.0 (CH), 108.7 (C_q), 33.9 (CH₃), 29.8 (CH₃), 28.0 (CH₃), 21.7 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3353 (s), 2940 (w), 2362 (w), 1696 (vs), 1654 (vs), 1542 (s), 1377 (m), 1158 (m), 865 (m), 668 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative intensity) 440 (73) [M⁺], 426 (13), 412 (58), 286 (100), 270 (11), 194 (17), 149 (9).

HR-MS (ESI) für C₂₁H₂₀N₄O₅S•H⁺: berechnet: 441.1227, gefunden: 441.1227.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1,5-diphenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**77a**)



Nach AAV 11 wird Phenyltosylat (**32b**) (149 mg, 0.60 mmol) mit **72a** (101 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→5/1) ergibt **77a** (100 mg, 72%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 102-103 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.40-7.32 (m, 6H), 7.30-7.25 (m, 2H), 7.18-7.11 (m, 2H), 2.74 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.71 (quint, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.35 (tq, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2H), 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

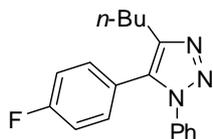
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 146.1 (C_q), 136.7 (C_q), 133.9 (C_q), 129.6 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 127.5 (C_q), 124.8 (CH), 31.7 (CH₂), 24.7 (CH₂), 22.4 (CH₂), 13.8 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3502 (s), 2952 (m), 2360 (w), 1652 (m), 1599 (s), 1504 (vs), 1369 (m), 1253 (s), 1199 (m), 910 (m), 760 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 277 (4) [M^+], 249 (25), 206 (100), 144 (21), 115 (28), 103 (84).

HR-MS (ESI) für $C_{18}H_{19}N_3 \cdot H^+$: berechnet: 278.1652, gefunden: 278.1652.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(4-fluorphenyl)-1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (77b)



Nach AAV 11 wird 4-Fluorphenyltosylat (**32k**) (160 mg, 0.60 mmol) mit **72a** (100 mg, 0.50 mmol), $[Pd(OAc)_2]$ (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1) ergibt **77b** (91 mg, 62%) als gelblichen Feststoff (Schmb.: 93-94 °C).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.37-7.31 (m, 3H), 7.27-7.22 (m, 2H), 7.15-7.01 (m, 4H), 2.69 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.69 (quint, J = 7.2 Hz, 2H), 1.32 (tq, J = 7.5, 7.3 Hz, 2H), 0.86 (t, J = 7.6 Hz, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 162.9 (d, J = 250.0 Hz, C_q), 146.2 (C_q), 136.6 (C_q), 132.9 (C_q), 131.5 (d, J = 7.6 Hz, CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 124.8 (CH), 123.6 (d, J = 3.6 Hz, C_q), 116.1 (d, J = 22.4 Hz, CH), 31.7 (CH_2), 25.1 (CH_2), 22.4 (CH_2), 13.9 (CH_3).

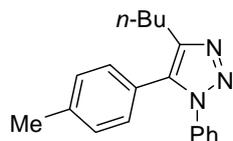
^{19}F -NMR (MHz, $CDCl_3$): δ = -111.5 (tt, J = 8.4, 5.4 Hz).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3256 (m), 2358 (w), 1598 (s), 1506 (vs), 1436 (s), 1236 (vs), 1120 (s), 844 (vs), 775 (s), 686 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 295 (7) [M^+], 267 (22), 224 (88), 144 (19), 121 (100), 104 (42).

HR-MS (ESI) für $C_{18}H_{18}FN_3 \cdot H^+$: berechnet: 296.1558, gefunden: 296.1557.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(4-methylphenyl)-1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (77c)



Nach AAV 11 wird 4-Methylphenyltosylat (**32f**) (157 mg, 0.60 mmol) mit **72a** (101 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (XX) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 19 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 7/1) ergibt **77c** (131 mg, 90%) als hellgelbes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.39-7.21 (m, 5H), 7.14 (md, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.02 (md, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.70 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.69 (quint, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.59 (tq, *J* = 7.9, 7.6 Hz, 2H), 0.87 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

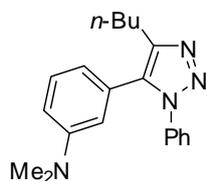
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 146.0 (C_q), 138.9 (C_q), 136.9 (C_q), 133.9 (C_q), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 124.8 (CH), 124.5 (C_q), 31.7 (CH₂), 28.8 (CH₂), 22.4 (CH₂), 21.3 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2956 (vs), 2929 (vs), 1358 (w), 1598 (s), 1501 (vs), 1459 (s), 1236 (s), 1105 (s), 1100 (s), 876 (s), 745 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 291 (3) [M⁺], 263 (24), 220 (81), 144 (15), 130 (16), 117 (100).

HR-MS (ESI) für C₁₉H₂₁N₃•H⁺: berechnet: 292.1808, gefunden: 292.1808.

Darstellung von 3-(4-*n*-Butyl-1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-yl)-*N,N*-dimethylanilin (77d)



Nach AAV 11 wird 3-(*N,N*-Dimethylamino)phenyltosylat (**32j**) (175 mg, 0.60 mmol) mit **72a** (100 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h

bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/2) ergibt **77d** (157 mg, 98%) als orangefarbenes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36-7.28 (m, 5H), 7.22-7.15 (m, 1H), 6.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.51-6.39 (m, 2H), 2.83 (s, 6H), 2.77-2.70 (m, 2H), 1.72 (quint, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.37 (tq, *J* = 7.8, 7.6 Hz, 2H), 0.88 (t, *J* = 7.9 Hz, 3H).

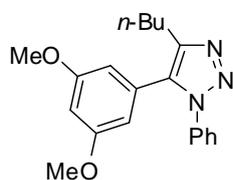
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.2 (C_q), 146.0 (C_q), 137.1 (C_q), 134.5 (C_q), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (C_q), 124.7 (CH), 117.7 (CH), 113.6 (CH), 112.8 (CH), 40.3 (CH₃), 31.9 (CH₂), 24.9 (CH₂), 22.4 (CH₂), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2954 (vs), 2809 (s), 1948 (w), 1605 (vs), 1498 (s), 1232 (s), 1070 (s), 780 (s), 661 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 320 (34) [M⁺], 292 (19), 249 (90), 233 (8), 204 (6), 171 (14), 146 (100), 131 (35).

HR-MS (ESI) für C₂₀H₂₄N₄•H⁺: berechnet: 321.2074, gefunden: 321.2073.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**77e**)



Nach AAV 11 wird 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**72a**) (185 mg, 0.60 mmol) mit **72a** (100 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 20 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/2) ergibt **72a** (158 mg, 94%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 103-104 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.38-7.28 (m, 5H), 6.43 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.25 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.65 (s, 6H), 2.77-2.70 (m, 2H), 1.70 (quint, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.36 (tq, *J* = 6.4, 6.4 Hz, 2H), 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

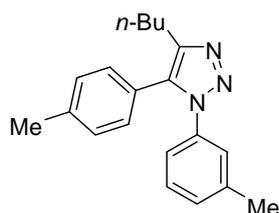
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.8 (C_q), 146.1 (C_q), 136.8 (C_q), 133.7 (C_q), 129.3 (C_q), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 124.9 (CH), 107.6 (CH), 100.8 (CH), 55.1 (CH₃), 31.7 (CH₂), 24.9 (CH₂), 22.6 (CH₂), 13.8 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3415 (s), 2957 (m), 1635 (s), 1616 (vs), 1499 (vs), 1435 (s), 1168 (vs), 1004 (s), 867 (m), 700 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 337 (3) [M⁺], 309 (25), 266 (100), 217 (8), 163 (92), 148 (47), 130 (19), 119 (17), 104 (24).

HR-MS (EI) für C₂₀H₂₃N₃O₂: berechnet: 337.1790, gefunden: 337.1784.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-(3-methylphenyl)-5-(4-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (72f)



Nach AAV 11 wird 4-Methylphenyltosylat (**32f**) (157 mg, 0.60 mmol) mit **72b** (108 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 20 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1) ergibt **77f** (122 mg, 80%) als farbloses Öl.

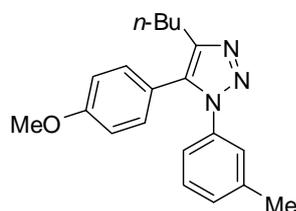
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.24-7.11 (m, 5H), 7.02 (md, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.95-6.90 (m, 1H), 2.74-2.67 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.74-1.62 (m, 2H), 1.34 (tq, *J* = 7.8, 7.5 Hz, 2H), 0.86 (t, *J* = 7.8 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 145.9 (C_q), 139.3 (C_q), 138.8 (C_q), 136.8 (C_q), 133.9 (C_q), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 125.6 (CH), 124.5 (C_q), 121.8 (CH), 31.8 (CH₂), 24.8 (CH₂), 22.4 (CH₂), 21.3 (CH₃), 21.2 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3027 (m), 2955 (vs), 2922 (vs), 1610 (s), 1507 (s), 1494 (vs), 1236 (m), 1106 (m), 1001 (m), 821 (s), 695 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 305 (3) [M⁺], 277 (35), 234 (87), 220 (9), 158 (11), 144 (17), 117 (100).

HR-MS (ESI) für C₂₀H₂₃N₃•H⁺: berechnet: 338.1863, gefunden: 338.1864.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(4-methoxyphenyl)-1-(3-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (77g)

Nach AAV 11 wird 4-Methoxyphenyltosylat (**32c**) (167 mg, 0.60 mmol) mit **72b** (108 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 22 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→4/1) ergibt **77g** (87 mg, 54%) als gelben Feststoff (Schmb.: 94-95 °C).

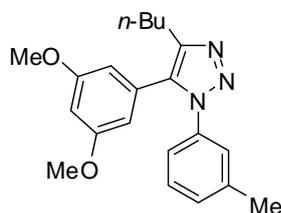
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.23-7.09 (m, 3H), 7.05 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.96-6.90 (m, 1H), 6.85 (md, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.74-2.65 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.68 (quint, *J* = 8.2 Hz, 2H), 1.33 (tq, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 2H), 0.88 (t, *J* = 7.8 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.1 (C_q), 146.0 (C_q), 139.6 (C_q), 137.0 (C_q), 134.0 (C_q), 131.1 (CH), 129.7 (CH), 129.0 (CH), 125.7 (CH), 122.1 (CH), 119.8 (C_q), 114.5 (CH), 55.6 (CH₃), 31.9 (CH₂), 25.1 (CH₂), 22.7 (CH₂), 21.5 (CH₃), 14.1 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2856 (s), 1944 (w), 1494 (m), 1377 (s), 1250 (s), 1184 (m), 1119 (m), 835 (s), 696 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative intensity): 321 (5) [M⁺], 293 (18), 250 (31), 158 (4), 144 (6), 133 (100).

HR-MS (ESI) für C₂₀H₂₃N₃O•H⁺: berechnet: 322.1914, gefunden: 322.1914.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1-(3-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (77h)

Nach AAV 11 wird 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**32d**) (185 mg, 0.60 mmol) mit **72b** (108 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1 → 4/1) ergibt **77h** (148 mg, 84%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 111-112 °C).

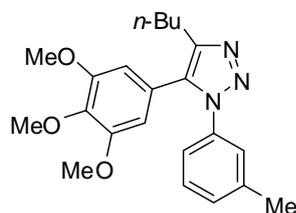
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.24-7.21 (m, 2H), 7.18-7.14 (m, 1H), 7.01-6.94 (m, 1H), 6.44-6.41 (m, 1H), 6.27-6.23 (m, 2H), 3.66 (s, 6H), 2.76-2.71 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.70 (quint, J = 7.0 Hz, 2H), 1.35 (tq, J = 7.8, 7.8 Hz, 2H), 0.88 (t, J = 7.8 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.7 (C_q), 145.9 (C_q), 139.3 (C_q), 136.6 (C_q), 133.8 (C_q), 129.5 (CH), 129.3 (C_q), 128.7 (CH), 125.4 (CH), 121.8 (CH), 107.6 (CH), 11.0 (CH), 55.3 (CH₃), 31.7 (CH₂), 24.8 (CH₂), 22.5 (CH₂), 21.3 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3300 (m), 2952 (m), 1619 (s), 1587 (vs), 1491 (m), 1333 (m), 1206 (m), 1168 (vs), 1060 (m), 1026 (s), 843 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 351 (4) [M⁺], 323 (41), 280 (100), 217 (11), 163 (82), 148 (43), 133 (20).

HR-MS (ESI) für C₂₁H₂₅N₃O₂•H⁺: berechnet: 352.2020, gefunden: 352.2020.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1-(3-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (77i)

Nach AAV 11 wird 3,4,5-Trimethoxyphenyltosylat (**139j**) (203 mg, 0.60 mmol) mit **72b** (108 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 3/1) ergibt **77i** (165 mg, 87%) als gelbliches Öl.

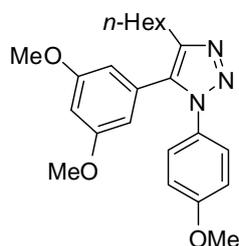
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.73-7.11 (m, 3H), 7.02-6.94 (m, 1H), 6.31 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.66 (s, 6H), 2.77-2.70 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.72 (quint, J = 7.9 Hz, 2H), 1.37 (tq, J = 7.1, 7.1 Hz, 2H), 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 153.2 (C_q), 145.6 (C_q), 139.3 (C_q), 138.3 (C_q), 136.7 (C_q), 133.8 (C_q), 129.5 (CH), 128.8 (CH), 125.5 (CH), 122.6 (C_q), 121.9 (CH), 106.9 (CH), 61.0 (CH₃), 56.0 (CH₃), 31.9 (CH₂), 24.9 (CH₂), 22.5 (CH₂), 21.2 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2997 (s), 2955 (vs), 2871 (s), 2837 (w), 1606 (m), 1585 (vs), 1504 (vs), 1410 (s), 1238 (s), 1005 (s), 788 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 381 (16) [M⁺], 353 (28), 338 (46), 310 (30), 193 (100), 163 (19), 144 (12), 133 (11).

HR-MS (ESI) für C₂₂H₂₇N₃O₃•H⁺: berechnet: 382.2125, gefunden: 382.2125.

Darstellung von 4-*n*-Hexyl-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (77j)

Nach AAV 11 wird 3,5-Dimethoxyphenyltosylat (**32d**) (185 mg, 0.60 mmol) mit **72c** (130 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 2/1) ergibt **77j** (196 mg, 99%) als gelbliches Öl.

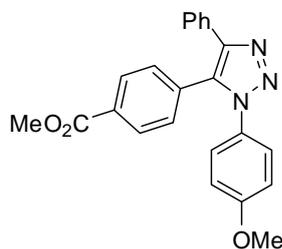
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 6.84 (md, J = 8.9 Hz, 2H), 6.45-6.40 (m, 1H), 6.25 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.67 (s, 6H), 2.75-2.66 (m, 1H), 1.70 (quint, J = 7.5 Hz, 2H), 1.36-1.18 (m, 6H), 0.83 (t, J = 6.7 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.7 (C_q), 159.6 (C_q), 146.0 (C_q), 133.7 (C_q), 130.0 (C_q), 129.4 (C_q), 126.1 (CH), 114.1 (CH), 107.7 (CH), 100.6 (CH), 55.5 (CH₃), 55.3 (CH₃), 31.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 25.2 (CH₂), 22.5 (CH₂), 14.0 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3002 (m), 2954 (vs), 2856 (s), 2054 (w), 1594 (s), 1517 (vs), 1423 (s), 1302 (s), 1254 (s), 1118 (s), 837 (s), 689 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 395 (3) [M⁺], 367 (25), 324 (13), 296 (100), 188 (21), 177 (14), 163 (78), 148 (48), 134 (35).

HR-MS (ESI) für C₂₃H₂₉N₃O₃•H⁺: berechnet: 396.2282, gefunden: 396.2283.

Darstellung von Methyl-4-[1-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-yl]-benzoat (77k)

Nach AAV 11 wird 4-Tosylbenzoesäuremethylester (**32r**) (184 mg, 0.60 mmol) mit **77d** (126 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 21 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 3/1) ergibt **77k** (138 mg, 72%) als gelben Feststoff (Schmb.: 163-164 °C).

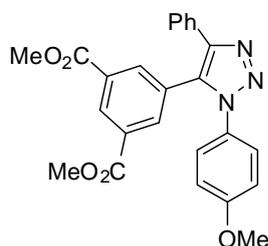
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (md, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.57-7.50 (m, 2H), 7.33-7.25 (m, 5H), 7.18 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.85 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.79 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.3 (C_q), 160.0 (C_q), 145.0 (C_q), 132.7 (C_q), 132.4 (C_q), 130.7 (C_q), 130.4 (C_q), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.1 (C_q), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (CH), 126.6 (CH), 114.5 (CH), 55.5 (CH₃), 52.3 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3255 (m), 2841 (w), 1701 (vs), 1559 (m), 1498 (vs), 1287 (s), 1250 (s), 1180 (m), 994 (m), 835 (s), 774 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 385 (5) [M⁺], 357 (82), 342 (17), 314 (15), 254 (11), 209 (10), 190 (23), 165 (100), 152 (19).

HR-MS (ESI) für C₂₃H₁₉N₃O₃•H⁺: berechnet: 386.1499, gefunden: 386.1499.

Darstellung von Dimethyl-5-[1-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-5-yl]-isophthalat (77I)

Nach AAV 11 wird 3,5-Dimethylbenzoatotsylat (**32r**) (219 mg, 0.60 mmol) mit **72d** (121 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 21 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1 → 1/1) ergibt **77I** (179 mg, 81%) als gelblichen Feststoff (Schmb.: 159-160 °C).

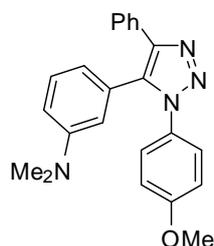
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.68 (m, 1H), 8.05 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.54-7.47 (m, 2H), 7.31-7.25 (m, 3H), 7.19 (md, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.84 (md, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.87 (s, 6H), 3.77 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.1 (C_q), 160.0 (C_q), 145.1 (C_q), 135.3 (CH), 131.9 (C_q), 131.5 (C_q), 131.3 (CH), 130.2 (C_q), 129.2 (C_q), 128.8 (C_q), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 114.5 (CH), 55.5 (CH₃), 52.7 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3112 (m), 2960 (m), 1734 (vs), 1607 (m), 1496 (vs), 1438 (vs), 1329 (m), 1255 (vs), 991 (s), 836 (m), 756 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 444 (7) [M⁺], 415 (100), 400 (16), 372 (14), 267 (11), 223 (28), 190 (21), 165 (31), 152 (29).

HR-MS (ESI) für C₂₅H₂₁N₃O₅•H⁺: berechnet: 444.1554, gefunden: 444.1553.

Darstellung von 3-[1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-yl]-*N,N*-dimethylanilin (77m)

Nach AAV 11 wird 3-*N,N*-(Dimethylamino)phenyltosylat (**32s**) (175 mg, 0.60 mmol) mit **72d** (126 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 2/1) ergibt **77m** (180 mg, 97%) als gelblichen Feststoff (Schmb.: 157-158 °C).

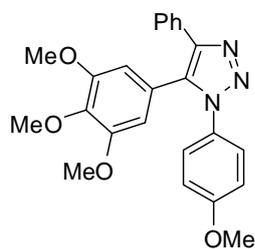
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.68-7.58 (m, 2H), 7.32-7.20 (m, 5H), 7.16-7.10 (m, 1H), 6.84 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.69 (dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 6.54-6.41 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.78 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.6 (C_q), 150.2 (C_q), 144.1 (C_q), 134.4 (C_q), 131.0 (C_q), 129.8 (CH), 129.6 (C_q), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.4 (CH), 118.1 (CH), 114.1 (CH), 113.1 (C_q), 55.3 (CH₃), 40.4 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3379 (m), 2838 (w), 1689 (s), 1554 (m), 1541 (vs), 1370 (m), 1252 (vs), 1183 (s), 1128 (m), 992 (s), 834 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 370 (21) [M⁺], 342 (100), 327 (28), 299 (19), 208 (45), 190 (26), 165 (76), 152 (31).

HR-MS (ESI) für C₂₃H₂₂N₄O•H⁺: berechnet: 371.1866, gefunden: 371.1867.

Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (77n)

Nach AAV 11 wird 3,4,5-Trimethoxyphenyltosylat (**139j**) (203 mg, 0.60 mmol) mit **72d** (126 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 18 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 1/1) ergibt **77n** (196 mg, 94%) als gelben Feststoff (Schmb.: 127-128 °C).

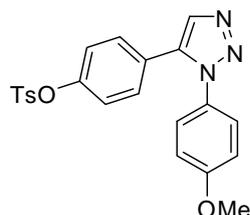
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.65-7.59 (m, 2H), 7.35-7.22 (m, 5H), 6.88 (md, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.35 (s, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.58 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.8 (C_q), 153.4 (C_q), 144.2 (C_q), 138.5 (C_q), 133.6 (C_q), 130.8 (C_q), 129.6 (C_q), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 127.2 (CH), 126.3 (CH), 122.6 (C_q), 114.1 (CH), 107.2 (CH), 61.0 (CH₃), 56.0 (CH₃), 55.5 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3173 (m), 2937 (br), 2829 (m), 1600 (vs), 1581 (vs), 1489 (vs), 1329 (s), 1237 (s), 1090 (s), 843 (s), 713 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 417 (9) [M⁺], 389 (82), 374 (100), 226 (10), 211 (12), 183 (15), 155 (26), 139 (20), 127 (28).

HR-MS (ESI) für C₂₄H₂₃N₃O₄•H⁺: berechnet: 418.1761, gefunden: 418.1762.

Darstellung von 4-[1-(4-Methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol-5-yl]phenyl-4-tosylat (77o)

Nach AAV 11 wird 4-Chlorphenyltosylat (**32o**) (170 mg, 0.60 mmol) mit **72e** (88 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 20 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→1/3) ergibt **77o** (164 mg, 78%) als farbloses hochviskoses Öl.

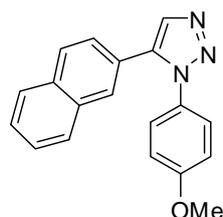
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (s, 1H), 7.67 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 7.31-7.26 (m, 2H), 7.20 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 7.13 (md, J = 8.4 Hz, 2H), 6.94 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 6.90 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.2 (C_q), 149.9 (C_q), 145.7 (C_q), 136.5 (C_q), 133.3 (CH), 132.1 (C_q), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.2 (C_q), 128.5 (CH), 126.5 (CH), 125.8 (C_q), 123.0 (CH), 114.6 (CH), 55.1 (CH₃), 21.7 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3010 (br), 1609 (m), 1518 (vs), 1478 (s), 1372 (vs), 1255 (s), 1200 (vs), 1093 (s), 867 (vs), 675 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 422 (18) [M⁺], 367 (15), 278 (13), 238 (100), 214 (19), 132 (7).

HR-MS (ESI) für C₂₂H₁₉N₃O₄S•H⁺: berechnet: 422.1169, gefunden: 422.1168.

Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-5-(2-naphthyl)-1H-1,2,3-triazol (77p)

Nach AAV 11 wird 2-Naphthyltosylat (**139I**) (179 mg, 0.60 mmol) mit **72e** (88 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und

K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 21 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1) ergibt **77p** (135 mg, 90%) als gelbes viskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (s, 1H), 7.83-7.73 (m, 4H), 7.53-7.46 (m, 2H), 7.29 (md, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.20 (dd, *J* = 8.7, 1.8 Hz, 1H), 6.89 (md, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H).

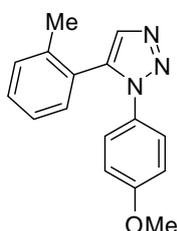
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.0 (C_q), 137.6 (C_q), 133.4 (CH), 133.0 (C_q), 132.9 (C_q), 129.6 (C_q), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 125.5 (CH), 124.1 (C_q), 114.5 (CH), 55.5 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3126 (m), 2960 (br), 2051 (w), 1609 (s), 1442 (vs), 1302 (s), 1248 (s), 993 (m), 862 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 301 (47) [M⁺], 273 (100), 258 (86), 230 (48), 202 (32), 166 (51), 139 (91).

HR-MS (ESI) für C₁₉H₁₅N₃O•H⁺: berechnet: 302.1288, gefunden: 302.1289.

Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-5-(2-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**77q**)



Nach AAV 11 wird 2-Methylphenyltosylat (**32i**) (157 mg, 0.60 mmol) mit **72e** (88 mg, 0.50 mmol), [Pd(OAc)₂] (5.6 mg, 0.025 mmol), X-Phos (**12o**) (23.8 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (104 mg, 0.75 mmol) in DMF (2.0 mL) und *t*-BuOH (1.0 mL) 20 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1) ergibt **77q** (68 mg, 51%) als farbloses viskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.73 (s, 1H), 7.33-7.25 (m, 1H), 7.22-7.08 (m, 5H), 6.81 (md, *J* = 9.1 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 1.96 (s, 3H).

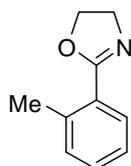
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.6 (C_q), 137.3 (C_q), 136.7 (C_q), 134.1 (CH), 130.6 (CH), 130.5 (CH), 129.8 (C_q), 129.6 (CH), 126.8 (C_q), 126.0 (CH), 125.1 (CH), 114.2 (CH), 55.4 (CH₃), 19.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3312 (m), 1610 (s), 1501 (vs), 1457 (s), 1254 (s), 1116 (s), 1027 (vs), 850 (vs), 744 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 265 (11) [M⁺], 236 (100), 222 (16), 193 (11), 115 (19), 104 (82).

HR-MS (ESI) für C₁₆H₁₅N₃O•H⁺: berechnet: 266.1288, gefunden: 266.1287.

Darstellung von 2-(2-Methylphenyl)-4,5-dihydrooxazol (89a)



In einem Rundkolben werden 2-Methylbenzonitril (**140**) (5.863 g, 50.0 mmol), 2-Aminoethanol (**141**) (17.32 g, 283.3 mmol) und ZnCl₂ (1.38 g, 10.0 mmol) unter Rühren für 45 min mittels Mikrowellenbestrahlung (200 W) unter Rückfluß bei 175 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit ges. NH₄Cl-Lösung (70 mL) versetzt. Es wird mit Et₂O (3 × 60 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und im Vakuum eingeeengt. **89a** wird nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 1/1) und Trocknung am ÖPV als farblose Flüssigkeit (1.854 g, 23 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.36-7.38 (m, 1H), 7.25-7.17 (m, 2H), 4.37 (t, J = 9.7 Hz, 2H), 4.09 (t, J = 9.7 Hz, 2H), 2.59 (s, 3H).

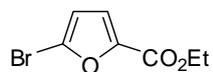
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.0 (C_q), 138.7 (C_q), 131.1 (CH), 130.4 (CH), 129.8 (CH), 127.2 (C_q), 125.5 (CH), 66.7 (CH₂), 55.4 (CH₂), 21.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3208 (w), 2971 (m), 2930 (m), 2877 (m), 1643 (vs), 1454 (m), 1352 (s), 1326 (w), 1246 (s), 1196 (m), 1071 (m), 1045 (vs), 945 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 161 (100) [M⁺], 130 (15), 104 (38), 90 (12), 65 (5).

HR-MS (EI) für C₁₀H₁₁NO: berechnet: 161.0841, gefunden: 161.0845.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁸³

Darstellung von 2-Brom-5-ethoxycarbonylfuran (61e)

Zu einer Lösung aus 5-Bromfuran-2-carbonsäure (**142**) (5.729 g, 30.00 mmol) in EtOH (60 mL) wird Thionylchlorid (4.912 g, 41.41 mmol) zugetropft und 5 h unter Rückfluß bei 110 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und der erhaltene Rückstand wird mit H₂O (60 mL) versetzt und mit Et₂O (3 × 80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **61e** (6.172 g, 94%) wird als orangefarbene Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.46 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 4.37 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.38 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.1 (C_q), 146.8 (C_q), 127.5 (C_q), 120.1 (CH), 114.2 (CH), 61.5 (CH₂), 14.8 (CH₃).

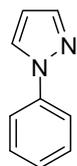
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3073 (s), 2965 (m), 1736 (vs), 1667 (vs), 1264 (m), 1110 (s), 1048 (m), 791 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 220 (45) ([M⁺], ⁸¹Br), 218 (45) ([M⁺], ⁷⁹Br), 192 (87), 190 (88), 175 (97), 173 (100), 148 (22), 146 (23), 119 (20), 117 (21), 95 (31).

HR-MS (EI) für C₇H₇⁷⁹BrO₃: berechnet: 217.9579, gefunden: 217.9583.

HR-MS (EI) für C₇H₇⁸¹BrO₃: berechnet: 219.9558, gefunden: 219.9551.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²¹⁴

Darstellung von 1-N-Phenylpyrazol (105a)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen und mit Stickstoff befüllten Schlenkkolben werden 1H-Pyrazol (**143**) (681 mg, 10.00 mmol), CuI (200 mg, 1.05 mmol)

und K_2CO_3 (2.902 g, 21.00 mmol) in Toluol (10.0 mL) suspendiert und anschließend Iodbenzol (**28d**) (2.469 g, 12.10 mmol) und *N,N*-Dimethylethylen-1,2-diamin (**132**) (172 mg, 2.00 mmol) zugegeben und 24 h bei 105 °C gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et_2O (80 mL) und H_2O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et_2O (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit 2 M NH_3 -Lösung gegengeschüttelt bis eine Blaufärbung der wässrigen Phase ausbleibt. Anschließend wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 30/1 → 4/1) und Trocknung am ÖPV ergibt **105a** (1.326 g, 92%) als hellgelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.95 (dd, J = 4.6, 2.3 Hz, 1H), 7.76-7.70 (m, 3H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.36-7.27 (m, 1H), 6.54 (dd, J = 4.6, 2.3 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.1 (CH), 140.2 (C_q), 129.5 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 119.2 (CH), 107.6 (CH).

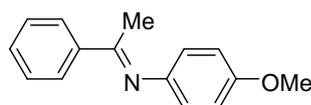
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3140 (m), 3050 (m), 2924 (w), 1600 (s), 1520 (s), 1393 (s), 1332 (m), 1198 (vs), 1120 (vs), 1046 (s), 936 (s), 914 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 144 (100) [M^+], 68 (66).

HR-MS (EI) für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$: berechnet: 144.0687, gefunden: 144.0690.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁸⁴

Darstellung von 4-Methoxy-*N*-(1-phenylethyliden)phenylimin (**88a**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 100 mL-Schlenk-Kolben werden 4-Methoxyanilin (**122c**) (2.960 g, 24.01 mmol), Acetophenon (**144**) (2.403 g, 20.00 mmol) und NEt_3 (4.082 g, 40.3 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wird über eine Spritze langsam TiCl_4 (1.10 mL, 9.972 mmol) zugetropft und 30 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird 20 h bei Umgebungstemperatur gerührt, mit ges. Na_2CO_3 -Lösung (60 mL) versetzt und der ausgefallene Feststoff über eine Fritte abgetrennt. Umkristallisation aus EtOH in der Siedehitze und Trocknung am ÖPV ergibt **88a** (3.875 g, 86%) als hellgelben Feststoff (Schmb.: 86-87 °C, Lit.:²⁸⁵ 86 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.01-7.97 (m, 2H), 7.46-7.42 (m, 3H), 6.92 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.27 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.4 (C_q), 156.0 (C_q), 152.0 (C_q), 139.8 (C_q), 130.3 (CH), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 120.7 (CH), 114.3 (CH), 55.4 (CH₃), 17.3 (CH₃).

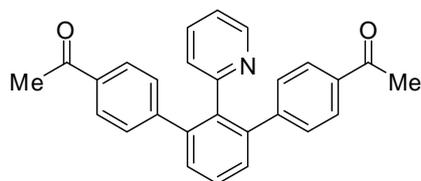
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2834 (w), 1626 (m), 1602 (s), 1512 (m), 1501 (vs), 1268 (m), 1220 (vs), 1200 (m), 1142 (s), 1026 (m), 834 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 225 (47) [M⁺], 210 (100), 181 (7), 91 (13).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₅NO: berechnet: 225.1154, gefunden: 225.1151.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.²⁸⁵

Darstellung von 1-(4-Acetyl-2'-pyridin-2-yl-1,1':3'',1''-terphenyl-4''-yl)ethanon (**145a**)



Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (160 mg, 1.03 mmol) mit 4-Bromacetophenon (**61f**) (438 mg, 2.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (415 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/3) ergibt **145a** (361 mg, 90%) als gelblichen Feststoff (Schmb.: 200.5-201.5 °C, Lit.:¹⁷² 198-199 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.30 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.56 (dd, J = 8.6, 6.4 Hz, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.31 (dt, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 6.94 (ddd, J = 7.5, 4.8, 0.9 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 2.56 (s, 6H).

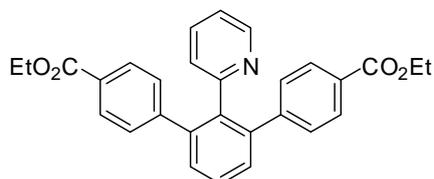
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.7 (C_q), 157.9 (C_q), 148.7 (CH), 146.3 (C_q), 140.9 (C_q), 138.3 (C_q), 135.3 (CH), 135.1 (CH), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 126.6 (CH), 121.4 (CH), 26.5 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3053 (w), 2919 (m), 1680 (vs), 1605 (vs), 1268 (s), 958 (m), 809 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 391 (68) [M⁺], 390 (100), 348 (13).

HR-MS (EI) für C₂₇H₂₁NO₂: berechnet: 391.1572, gefunden: 391.1567.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 2-Pyridin-2-yl-1,1':3',1''-terphenyl-4-4''-dibenzoesäureethylester (145b)

Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (155 mg, 1.00 mmol) mit 4-Brombenzoesäureethylester (**61g**) (504 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1 → 1/1) ergibt **145b** (424 mg, 94%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 160.2-161.1 °C, Lit.:¹⁷² 160 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.30 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.56 (dd, J = 8.7, 6.3 Hz, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.31 (dt, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.94 (ddd, J = 7.4, 4.8, 1.0 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 4.33 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 1.36 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.4 (C_q), 157.9 (C_q), 148.7 (CH), 146.0 (C_q), 141.0 (C_q), 138.3 (C_q), 135.3 (C_q), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.7 (CH), 121.4 (CH), 60.9 (CH_2), 14.3 (CH_3).

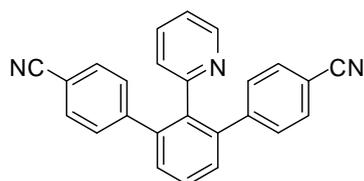
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3060 (m), 2981 (m), 1714 (s), 1609 (vs), 1277 (m), 1101 (s), 1021 (s), 769 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 451 (75) [M^+], 450 (100), 422 (11), 394 (17).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_4$: berechnet: 451.1784, gefunden: 451.1773.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 2`-Pyridin-2-yl-[1,1` ;3`,1``]terphenyl-4,4``-dinitril (**145c**)



Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (155 mg, 1.00 mmol) mit 4-Brombenzonnitril (**61h**) (400 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1→1/1) ergibt **145c** (304 mg, 85%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 164.5-165.2 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.33 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 7.59 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.48-7.44 (m, 6H), 7.36 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.19-7.17 (m, 4H), 7.00 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 7.8 Hz, 1H).

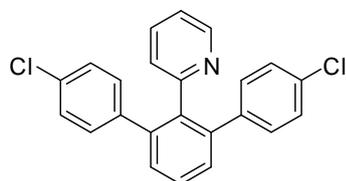
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.3 (C_q), 149.0 (CH), 145.9 (C_q), 140.3 (C_q), 138.3 (C_q), 135.5 (CH), 131.5 (CH), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 128.8 (CH), 126.5 (CH), 121.7 (CH), 118.7 (C_q), 110.4 (C_q).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3056, 2230, 1675, 1463, 775, 703

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 358 (12), 357 (62) [M^+], 356 (100).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_3$: berechnet: 357.1266, gefunden: 357.1267.

Darstellung von 2-(4,4'-Dichlor-[1,1` ;3`,1``]terphenyl-2`-yl)pyridin (**145d**)



Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (155 mg, 1.00 mmol) mit Brom-4-chlorbenzol (**61i**) (421 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1→2/1) ergibt **145d** (259 mg, 69%) als farbloses viskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.35 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.02 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.97 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 6.85 (d, J = 7.8 Hz, 1H).

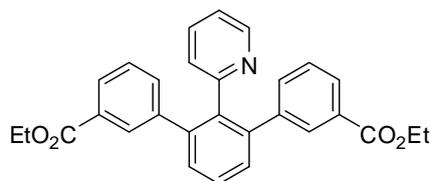
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.3 (C_q), 148.8 (CH), 140.7 (C_q), 138.8 (C_q), 138.4 (C_q), 135.2 (CH), 132.5 (C_q), 130.8 (CH), 129.6 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 126.6 (CH), 121.2 (CH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3072 (w), 3018 (m), 1603 (m), 1450 (vs), 1012 (s), 743 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 376 (78), 375 (64) [M⁺], 374 (100), 338 (20), 152 (21).

HR-MS (EI) für C₂₃H₁₅Cl₂N: berechnet: 375.0582, gefunden: 375.0602.

Darstellung von 2-Pyridin-2-yl-[1,1';3',1'']terphenyl-3,3''-dibenzoessäureethylester (145e)



Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (160 mg, 1.03 mmol) mit 3-Brombenzoessäureethylester (**61j**) (504 mg, 2.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 2/1) ergibt **145e** (440 mg, 95%) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.31 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 7.84-7.82 (m, 4H), 7.57-7.55 (m, 1H), 7.49 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30 (dt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.26-7.24 (m, 2H), 7.20 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.91-6.87 (m, 2H), 4.30 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 1.33 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

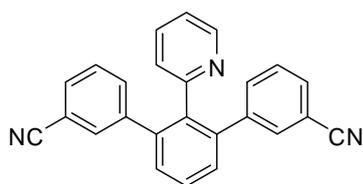
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.4 (C_q), 158.2 (C_q), 148.7 (CH), 141.5 (C_q), 140.9 (C_q), 138.6 (C_q), 135.1 (CH), 133.9 (CH), 130.6 (CH), 130.1 (C_q), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 126.8 (CH), 121.1 (CH), 60.8 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2941 (s), 2223 (w), 1675 (m), 1602 (vs), 1485 (vs), 1300 (s), 1255 (s), 1213 (m), 1152 (vs), 1013 (s), 833 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 452 (24), 451 (100) [M^+], 450 (79), 422 (30), 406 (10), 404 (12), 394 (12).

HR-MS (EI) für $C_{29}H_{25}NO_4$: berechnet: 451.1784, gefunden: 451.1780.

Darstellung von 2'-Pyridin-2-yl-1,1':3',1''-terphenyl-3,3''-dinitril (**145f**)



Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (145 mg, 0.93 mmol) mit 3-Brombenzonitril (**61j**) (400 mg, 2.20 mmol), $[RuCl_3(H_2O)_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 3/1 \rightarrow 1/1) ergibt **145f** (169 mg, 51%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 144.6-145.1 °C, Lit.:¹⁷² 145-146 °C).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.30 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.56 (dd, J = 8.7, 6.3 Hz, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.31 (dt, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.94 (ddd, J = 7.4, 4.8, 1.0 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 4.33 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 1.36 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

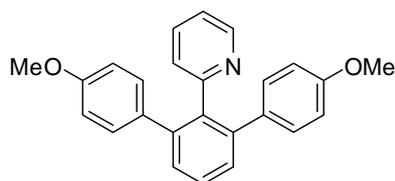
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 166.4 (C_q), 157.9 (C_q), 148.7 (CH), 146.0 (C_q), 141.0 (C_q), 138.3 (C_q), 135.3 (C_q), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.7 (CH), 121.4 (CH), 60.9 (CH_2), 14.3 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3066 (w), 2230 (m), 1583 (s), 1426 (vs), 795 (vs), 698 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 357 (56) [M^+], 356 (100), 354 (6).

HR-MS (EI) für $C_{25}H_{15}N_3$: berechnet: 357.1266, gefunden: 357.1233.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 2-(4,4'-Dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl-2-yl)pyridin (145g)

Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (145 mg, 0.93 mmol) mit 4-Bromanisol (**61c**) (411 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1 → 1/1) ergibt **145g** (208 mg, 61%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 163.1-163.9 °C, Lit.:¹⁷² 163 °C).

Darstellung von 2-(4,4'-Dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl-2-yl)pyridin (145g) in Toluol

Nach AAV 13 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (78 mg, 0.50 mmol), 4-Bromanisol (**61c**) (411 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 18 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1 → 1/1) ergibt **145g** (178 mg, 97%) als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.36 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 8.9, 6.2 Hz, 1H), 7.45-7.35 (m, 2H), 7.33 (dt, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.92 (dd, J = 7.6, 5.1 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 3.74 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 159.2 (C_q), 158.2 (C_q), 148.5 (CH), 141.4 (C_q), 138.4 (C_q), 135.0 (CH), 134.0 (CH), 130.6 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 126.7 (CH), 113.1 (CH), 55.1 (CH_3).

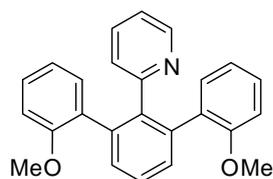
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3037 (m), 1609 (w), 1582 (m), 1513 (s), 1233 (vs), 1183 (m), 1040 (s), 806 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 367 (95) [M^+], 366 (100), 353 (21), 352 (92).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: berechnet: 367.1572, gefunden: 367.1552.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 2-(2,2'-Dimethoxy-[1,1';3',1'']terphenyl-2'-yl)pyridin (**145h**)



Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (157 mg, 1.01 mmol) mit 2-Bromanisol (**61l**) (4.11 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1 → 2/1) ergibt **145h** (241 mg, 65%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 186.2-187.3 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.15 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.49 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.21 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.19-7.14 (m, 3H), 6.94-6.85 (m, 3H), 6.78 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.65 (s, br, 2H), 3.43 (s, br, 6H).

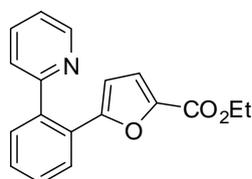
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 159.5 (C_q), 156.0 (C_q), 147.4 (CH), 140.2 (CH), 137.9 (C_q), 133.5 (CH), 131.9 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (C_q), 125.6 (C_q), 120.2 (CH), 120.1 (CH), 110.0 (CH), 54.8 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3042 (m), 2213 (w), 1593 (vs), 1467 (s), 1245 (vs), 1185 (vs), 1178 (m), 823 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 367 (5) [M^+], 337 (69), 336 (100), 320 (20).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: berechnet: 367.1572, gefunden: 367.1571.

Darstellung von 5-(2-Pyridin-2-yl-phenyl)furan-2-ethylester (**146a**)



Nach AAV 12 wird 2-Phenylpyridin (**81b**) (155 mg, 1.00 mmol) mit 2-Brom-5-ethoxycarbonylfuran (**61e**) (482 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (25.2 mg, 0.10 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1) ergibt **146a** (189 mg, 64%) als bräunliches Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.61-8.59 (m, 1H), 7.80-7.77 (m, 1H), 7.63 (dt, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 7.45-7.38 (m, 3H), 7.25-7.20 (m, 2H), 6.95 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 5.79 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

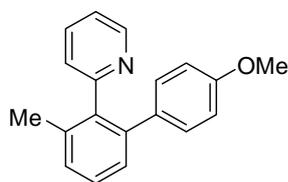
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.0 (C_q), 158.6 (C_q), 156.3 (C_q), 149.1 (C_q), 143.6 (C_q), 138.8 (C_q), 136.5 (CH), 130.4 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 124.4 (CH), 122.3 (CH), 119.2 (CH), 110.6 (CH), 60.7 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3040 (w), 2872 (m), 2238 (m), 1678 (vs), 1120 (s), 904 (s), 814 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 294 (12), 293 (21) [M⁺], 220 (100), 191 (38), 163 (7).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₅NO₃: berechnet: 293.1052, gefunden: 293.1024.

Darstellung von 2-(4'-Methoxy-3-methylbiphenyl)pyridin (**149**)



Nach AAV 13 wird 2-*ortho*-Tolylpyridin (**111t**) (84 mg, 0.50 mmol), 4-Bromanisol (**61c**) (140 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 18 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→4/1) ergibt **149** (135 mg, 99%) als gelbliches Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (ddd, *J* = 5.0, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 7.45 (dt, *J* = 7.6, 1.9 Hz, 1H), 7.32-7.19 (m, 3H), 7.11 (ddd, *J* = 8.8, 6.2, 1.1 Hz, 1H), 6.99 (dt, *J* = 8.8, 2.9 Hz, 2H), 6.88 (td, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 6.65 (dt, *J* = 8.8 Hz, 2.9 Hz, 2H), 3.71 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).

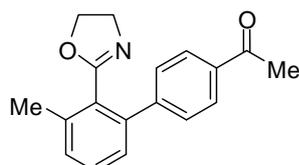
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (C_q), 158.1 (C_q), 148.4 (CH), 140.8 (C_q), 136.7 (C_q), 136.2 (C_q), 134.0 (CH), 130.7 (C_q), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 125.8 (CH), 121.4 (CH), 113.1 (CH), 76.8 (CH), 55.1 (CH₃), 20.5 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3001 (m), 2956 (w), 2835 (m), 2539 (vs), 2044 (s), 1887 (m), 1161 (vs), 1515 (vs), 1378 (s), 1292(m), 1253 (s), 1110 (m), 1034 (m), 835 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 275 (48) [M⁺], 274 (100), 260 (33), 231 (23), 130 (12), 115 (18).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₇NO: berechnet: 275.1310, gefunden: 275.1328.

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-methylcarbonylphenyl)-phenyl]oxazolin (147a)



Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (166 mg, 1.03 mmol) mit 4-Bromacetophenon (**61f**) (239 mg, 1.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/1) ergibt **147a** (197 mg, 68%) als gelblichen Feststoff (Schmb.: 88.7-89.1 °C, Lit.:¹⁷⁵ 88-89 °C).

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-methylcarbonylphenyl)phenyl]oxazolin (147a) in Toluol

Nach AAV 13 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**98a**) (82 mg, 0.51 mmol), 4-Bromacetophenon (**61f**) (149 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 20 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→1/4) ergibt **147a** (140 mg, 98%) als gelben Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.42-7.33 (m, 1H), 7.30-7.18 (m, 2H), 4.15 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 3.85 (t, J = 8.7 Hz, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.8 (C_q), 164.1 (C_q), 146.2 (C_q), 140.8 (C_q), 137.8 (C_q), 135.8 (C_q), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (C_q), 127.0 (CH), 67.2 (CH₂), 55.1 (CH₂), 25.6 (CH₃), 19.8 (CH₃).

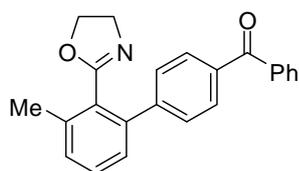
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3064 (m), 2878 (s), 1679 (m), 1606 (vs), 1402 (s), 1357 (m), 1269 (vs), 1253 (s), 1186 (m), 1045 (m), 932 (s), 844 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 279 (17) [M⁺], 278 (100), 234 (3), 165 (3).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₇NO₂: berechnet: 279.1259, gefunden: 279.1197.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-phenylcarbonylphenyl)phenyl]oxazolin (**147i**) in Toluol



Nach AAV 13 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (82 mg, 0.51 mmol), 4-Brombenzophenon (**27r**) (196 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 18 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→1/3) ergibt **147i** (164 mg, 94%) als hellbraunen Feststoff (Schmb.: 124.9-125.5 °C).

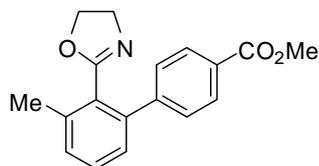
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.87-7.78 (m, 4H), 7.63-7.45 (m, 5H), 7.43-7.21 (m, 3H), 4.18 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 3.88 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 196.4 (C_q), 164.2 (C_q), 145.6 (C_q), 140.9 (C_q), 137.9 (C_q), 137.8 (C_q), 136.1 (C_q), 132.3 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (C_q), 127.1 (CH), 67.3 (CH₂), 55.2 (CH₂), 19.8 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3063 (w), 3031 (w), 2879 (m), 1943 (w), 1655 (vs), 1605 (s), 1461 (m), 1447 (m), 1349 (m), 1314 (s), 1277 (vs), 1253 (s), 1148 (m), 1048 (s), 976 (w), 934 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 341 (25) [M⁺], 340 (100), 296 (3), 191 (1), 165 (3), 105 (9), 77 (11).

HR-MS (EI) für C₂₃H₁₉NO₂: berechnet: 341.1416, gefunden: 341.1391.

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-methoxycarbonylphenyl)-phenyl]oxazolin (147b)

Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (161 mg, 1.00 mmol) mit 4-Brombenzoesäuremethylester (**61m**) (258 mg, 1.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1→1/2) ergibt **147b** (236 mg, 68%) als gelben Feststoff (Schmb.: 116.5-117.1 °C, Lit.:¹⁷⁵ 115-117 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.96 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.41-7.33 (m, 1H), 7.29-7.17 (m, 2H), 4.15 (t, J = 9.4 Hz, 2H), 3.85 (t, J = 9.4 Hz, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

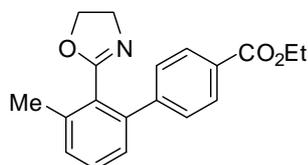
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (C_q), 164.1 (C_q), 146.2 (C_q), 140.8 (C_q), 137.8 (C_q), 135.7 (C_q), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (C_q), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 127.0 (CH), 67.2 (CH_2), 55.1 (CH_2), 29.6 (CH_3), 19.8 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3064 (m), 2878 (w), 1726 (s), 1666 (s), 1610 (vs), 1460 (m), 1436 (s), 1314 (s), 1280 (vs), 1196 (m), 1042 (m), 932 (s), 856 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 295 (17) [M^+], 294 (100), 264 (3), 250 (4), 191 (2), 165 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$: berechnet: 295.1208, gefunden: 295.1182.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-ethoxycarbonylphenyl)-phenyl]oxazolin (147j) in Toluol

Nach AAV 13 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (74 mg, 0.46 mmol), 4-Brombenzoesäureethylester (**61g**) (172 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 17 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 1/1) ergibt **147j** (140 mg, 99%) als dunkelgelbes Öl.

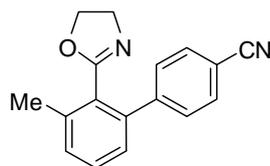
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (md, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.48 (md, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.37 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.40 (q, *J* = 4.4 Hz, 2H), 4.14 (t, *J* = 9.4 Hz, 2H), 3.85 (t, *J* = 9.4 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.41 (t, *J* = 9.5 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 168.8 (C_q), 164.4 (C_q), 146.1 (C_q), 141.2 (C_q), 138.0 (C_q), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (C_q), 128.6 (CH), 128.3 (C_q), 127.3 (CH), 67.5 (CH₂), 61.2 (CH₂), 55.4 (CH₂), 20.2 (CH₃), 14.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3064 (w), 2979 (w), 2912 (m), 1720 (m), 1680 (vs), 1476 (vs), 1364 (s), 1256 (vs), 1134 (s), 912 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 309 (25) [M⁺], 308 (100), 280 (16), 264 (6), 165 (7), 152 (4).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₉NO₃: berechnet: 309.1365, gefunden: 309.1321.

Darstellung von 2-[2-(4-Cyanophenyl)-6-methylphenyl]oxazolin (147c)

Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (165 mg, 1.02 mmol) mit 4-Brombenzonnitril (**61h**) (218 mg, 1.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (207 mg,

1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/3) ergibt **147c** (158 mg, 59%) als bräunlichen Feststoff (Schmb.: 102.2-103.4 °C, Lit.:¹⁷⁵ 103-104 °C).

Darstellung von 2-[2-(4-Cyanophenyl)-6-methylphenyl]oxazolin (**147c**) in Toluol

Nach AAV 13 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (74 mg, 0.46 mmol), 4-Brombenzonnitril (**61h**) (137 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 18 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/1) ergibt **147c** (104 mg, 86%) als gelben Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (md, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.44-7.34 (m, 1H), 7.32-7.25 (m, 1H), 7.21-7.14 (m, 1H), 4.17 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 3.87 (t, *J* = 9.4 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.9 (C_q), 146.0 (C_q), 140.1 (C_q), 138.0 (C_q), 131.8 (CH), 130.1 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (C_q), 126.9 (CH), 118.9 (C_q), 111.0 (C_q), 67.3 (CH₂), 55.1 (CH₂), 19.8 (CH₃).

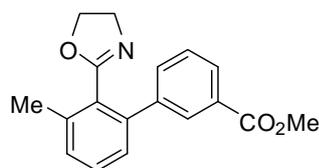
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2885 (w), 2231 (s), 1651 (vs), 1459 (m), 1346 (s), 1255 (m), 1047 (s), 969 (s), 932 (s), 848 (m), 790 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 262 (18) [M⁺], 261 (100), 217 (13), 190 (11), 177 (3), 151 (2).

HR-MS (EI) für C₁₇H₁₄N₂O: berechnet: 262.1106, gefunden: 262.1085.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(3-methoxycarbonylphenyl)-phenyl]oxazolin (147d)



Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (163 mg, 1.01 mmol) mit 3-Brombenzoesäuremethylester (**61n**) (258 mg, 1.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1→1/3) ergibt **147d** (230 mg, 77%) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.06 (s, 1H), 7.95 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.39-7.35 (m, 1H), 7.32-7.28 (m, 1H), 7.20-7.15 (m, 1H), 4.09 (t, J = 9.5 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.78 (t, J = 9.5 Hz, 2H), 2.35 (s, 3H).

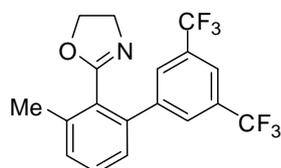
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (C_q), 164.2 (C_q), 141.4 (C_q), 140.8 (C_q), 137.7 (C_q), 132.9 (CH), 130.0 (C_q), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (C_q), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 127.1 (CH), 67.2 (CH_2), 55.2 (CH_2), 52.1 (CH_3), 19.8 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3064 (m), 2952 (m), 1723 (s), 1664 (s), 1581 (vs), 1437 (m), 1347 (m), 1313 (w), 1256 (vs), 1121 (s), 1044 (m), 972 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 295 (23) [M^+], 294 (100), 250 (6), 178 (4), 165 (8).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$: berechnet: 295.1208, gefunden: 295.1174.

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-[3,5-(ditrifluormethyl)phenyl]phenyl]oxazolin (147e)



Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (161 mg, 1.00 mmol) mit 3,5-(Bis(trifluormethyl)brombenzol (**61o**) (352 mg, 1.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/2) ergibt **147e** (170 mg, 46%) als farbloses Öl

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (s, 2H), 7.84 (s, 1H), 7.43 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.33-7.32 (m, 1H), 7.27-7.25 (m, 1H), 4.20 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 3.87 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 2.25 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.9 (C_q), 143.3 (C_q), 138.9 (C_q), 138.6 (C_q), 131.6 (q, *J* = 33.2 Hz, C_q), 130.7 (CH), 130.4 (q, *J* = 68.7 Hz, CH), 130.2 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (C_q), 127.2 (CH), 123.6 (q, *J* = 272.7 Hz, C_q), 121.1 (q, *J* = 3.8 Hz, CH), 67.5 (CH₂), 55.5 (CH₂), 20.0 (CH₃).

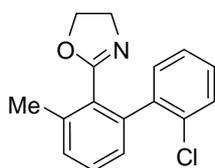
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -63.56 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2874 (w), 1694 (m), 1453 (s), 1367 (s), 1265 (vs), 1148 (m), 1111 (m), 1021 (s), 956 (m), 867 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 373 (100) [M⁺], 324 (21), 317 (23), 233 (17).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₃F₆NO: berechnet: 373.0901, gefunden: 373.0917.

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(2-chlorphenyl)phenyl]oxazolin (**147f**)



Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (161 mg, 1.00 mmol) mit Brom-2-chlorbenzol (**61p**) (230 mg, 1.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_{*n*}] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→2/1) ergibt **147f** (167 mg, 62%) als gelbliches Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.31-7.28 (m, 4H), 7.22-7.11 (m, 3H), 4.12 (t, *J* = 9.1 Hz, 2H), 3.82 (t, *J* = 9.1 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H).

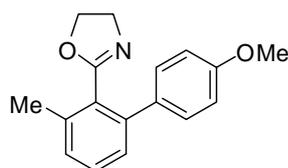
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 164.5 (CH), 141.0 (CH), 139.9 (C_q), 137.9 (C_q), 134.2 (CH), 133.5 (CH), 133.4 (CH), 132.2 (C_q), 131.3 (C_q), 130.0 (CH), 129.8 (C_q), 129.6 (C_q), 128.4 (C_q), 127.3 (C_q), 67.7 (CH₂), 55.4 (CH₂), 19.8 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3056 (m), 1654 (w), 1489 (m), 1351 (s), 1265 (vs), 1003 (s), 943 (m), 856 (m), 767 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 271 (21) [M⁺], 270 (100), 242 (14), 161 (17), 104 (9).

HR-MS (EI) für C₁₆H₁₄ClNO: berechnet: 271.0764, gefunden: 271.0765.

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-methoxyphenyl)phenyl]oxazolin (147g)



Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (161 mg, 1.00 mmol) mit 4-Bromanisol (**61c**) (224 mg, 1.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/1) ergibt **147g** (174 mg, 65%) als gelbes Öl.

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-methoxyphenyl)phenyl]oxazolin (147g) in Toluol

Nach AAV 13 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (74 mg, 0.46 mmol), 4-Bromanisol (**61c**) (140 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 19 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→1/2) ergibt **147g** (117 mg, 95%) als gelbes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.37-7.28 (m, 3H), 7.18 (md, J = 8.1 Hz, 2H), 6.90 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 4.15 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 3.91-3.81 (m, 5H), 2.40 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 164.6 (C_q), 158.8 (C_q), 141.5 (C_q), 137.4 (C_q), 133.6 (C_q), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (C_q), 127.1 (CH), 113.4 (CH), 67.1 (CH₂), 55.2 (CH₃), 55.0 (CH₂), 19.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3062 (m), 2933 (w), 1884 (s), 1666 (s), 1610 (vs), 1514 (s), 1461 (m), 1346 (m), 1291 (m), 1248 (m), 1180 (s), 937 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 267 (17) [M⁺], 266 (100), 222 (4), 152 (2).

HR-MS (EI) für C₁₇H₁₇NO₂: berechnet: 267.1225, gefunden: 267.1259.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(4-methylphenyl)phenyl]oxazolin (**147j**) in Toluol



Nach AAV 13 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (80 mg, 0.50 mmol), 4-Bromtoluol (**61q**) (128 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 18 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 1/1) ergibt **147j** (120 mg, 96%) als bräunliches Öl.

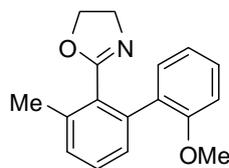
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.34-7.31 (m, 3H), 7.20 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.15 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 3.87 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 164.5 (C_q), 142.0 (C_q), 138.3 (C_q), 137.4 (C_q), 136.7 (C_q), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (C_q), 128.2 (CH), 127.2 (CH), 67.1 (CH₂), 55.2 (CH₂), 21.2 (CH₃), 19.8 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2921 (w), 1661 (m), 1514 (m), 1460 (vs), 1249 (s), 1040 (s), 971 (vs), 936 (vs), 895 (vs), 870 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 251 (13) [M⁺], 250 (100), 206 (13), 165 (7), 152 (2).

HR-MS (EI) für C₁₇H₁₇NO: berechnet: 251.1310, gefunden: 251.1286.

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(2-methoxyphenyl)phenyl]oxazolin (147h)

Nach AAV 12 wird 2-*ortho*-Tolyloxazolin (**89a**) (161 mg, 1.00 mmol) mit 2-Bromanisol (**611**) (224 mg, 1.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1 → 1/1) ergibt **147h** (136 mg, 51%) als graufarbenen Feststoff (Schmb.: 63-64 °C, Lit.:¹⁷⁵ 64-65 °C).

Darstellung von 2-[6-Methyl-2-(2-methoxyphenyl)phenyl]oxazolin (147h) in Toluol

Nach AAV 13 wird 2-*o*-Tolyloxazolin (**89a**) (78 mg, 0.48 mmol), 2-Chloranisol (**27w**) (107 mg, 0.75 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 20 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1 → 1/3) ergibt **147h** (95 mg, 73%) als graufarbenen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.37-7.17 (m, 5H), 6.99-6.89 (m, 2H), 4.05 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 3.84-3.73 (m, 5H), 2.43 (s, 3H).

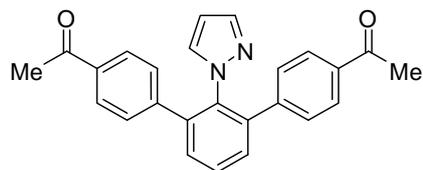
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 164.5 (C_q), 156.5 (C_q), 138.7 (C_q), 137.2 (C_q), 130.7 (CH), 130.2 (C_q), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 120.1 (CH), 110.6 (CH), 66.9 (CH_2), 55.5 (CH_3), 55.1 (CH_2), 20.1 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3063 (s), 2891 (m), 1667 (m), 1496 (m), 1432 (s), 1340 (vs), 1234 (m), 1078 (m), 1035 (m), 1020 (s), 935 (s), 894 (m), 761 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 266 (10) $[\text{M}-\text{H}^+]$, 237 (15), 236 (100), 192 (13), 165 (5).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: berechnet: 267.1259, gefunden: 267.1251.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von 1-[4-Acetyl-2`-pyrazol-1-yl-(1,1`;3`,1``)-terphenyl-4``-yl]ethanon (148a)


Nach AAV 12 wird 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (**105a**) (148 mg, 1.03 mmol) mit 4-Bromacetophenon (**61f**) (438 mg, 2.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→1/1) ergibt **148a** (232 mg, 64%) als graufarbenen Feststoff (Schmb.: 164.1-165.1 °C).

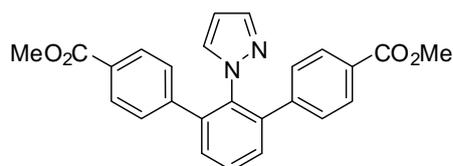
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 (dt, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 4H), 7.65-7.52 (m, 3H), 7.37 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.20 (dt, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 4H), 7.06 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.08 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 2.57 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.6 (C_q), 143.3 (C_q), 139.9 (CH), 139.4 (C_q), 136.4 (C_q), 135.9 (C_q), 132.3 (CH), 130.5 (CH), 129.4 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 106.7 (CH), 26.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1675 (s), 1607 (m), 1267 (vs), 847 (m), 834 (m), 811 (s), 754 (s), 705 (vs), 626 (s), 608 (m), 601 (m), 591 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 380 (48) [M⁺], 379 (100), 365 (6), 337 (10), 293 (5), 175 (7), 146 (5), 43 (7).

HR-MS (EI) für C₂₅H₂₀N₂O₂: berechnet: 380.1525, gefunden: 380.1498.

Darstellung von 2`-Pyrazol-1-yl-(1,1`;3`,1``)-terphenyl-4,4``-dicarbonsäuredimethylester (148b)


Nach AAV 12 wird 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (**105a**) (144 mg, 1.00 mmol) mit 4-Brombenzoesäuremethylester (**61m**) (473 mg, 2.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und

K₂CO₃ (415 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1) ergibt **148b** (214 mg, 52%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 144.2-145.6 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.60 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.55-7.50 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.16 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.05 (s, 1H), 6.06 (s, 1H), 1.34 (s, 6H).

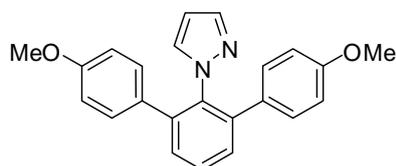
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 164.0 (C_q), 143.0 (CH), 140.7 (CH), 137.5 (C_q), 137.2 (C_q), 134.1 (C_q), 130.0 (CH), 128.2 (C_q), 127.0 (CH), 125.9 (CH), 106.6 (CH), 104.3 (CH), 120.9 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1719 (s), 1609 (s), 1435 (m), 1401 (vs), 1313 (m), 1277 (m), 1188 (m), 1103 (s), 1018 (w), 770 (m), 708 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 412 (43) [M⁺], 411 (100), 381 (5), 351 (6), 292 (4), 265 (2), 175 (2), 147 (2).

HR-MS (EI) für C₂₅H₂₀N₂O₄: berechnet: 412.1423, gefunden: 412.1408.

Darstellung von 1-(4,4'-Dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl-2`yl)-1*H*-pyrazol (**148c**)



Nach AAV 12 wird 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (**105a**) (148 mg, 1.03 mmol) mit 4-Bromanisol (**61c**) (411 mg, 2.20 mmol), [RuCl₃(H₂O)_n] (12.6 mg, 0.050 mmol) und K₂CO₃ (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 4/1→1/1) ergibt **148c** (200 mg, 55%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 132.4-133.3 °C, Lit.:¹⁷⁵ 133-135 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.55-7.50 (m, 1H), 7.45-7.42 (m, 3H), 7.09 (d, *J* = 2.4, 0.6 Hz, 1H), 7.03 (dt, *J* = 9.6, 2.5 Hz, 4H), 6.76 (dt, *J* = 9.6, 2.5 Hz, 4H), 6.10-6.09 (m, 1H), 3.77 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.8 (C_q), 140.1 (C_q), 139.2 (CH), 136.2 (C_q), 132.4 (CH), 131.1 (C_q), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 113.5 (CH), 106.0 (CH), 55.1 (CH₃).

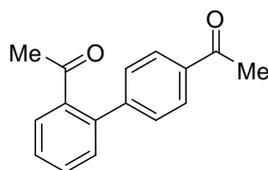
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1608 (s), 1515 (m), 1462 (s), 1280 (s), 1241 (m), 1183 (m), 1039 (vs), 1030 (s), 843 (m), 835 (m), 800 (s), 762 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 355 (100) $[M-H^+]$, 341 (6), 311 (4), 297 (2), 269 (2).

HR-MS (EI) für $C_{23}H_{20}N_2O_2$: berechnet: 356.1525, gefunden: 356.1537.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von 4-Acetyl-2-(4'-acetyl)phenylethanon (**104b**)



Nach AAV 12 wird 4-Methoxy-*N*-(1-phenylethyliden)phenylimin (**88a**) (225 mg, 1.00 mmol) mit 4-Bromacetophenon (**61f**) (229 mg, 1.20 mmol), $[RuCl_3(H_2O)_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) mit aktivierten 4 Å Molsieb (100 mg) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 2 M HCl (100 mL) versetzt und 4 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 8/1 → 2/1) ergibt **104b** (162 mg, 68%) als gelbes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.99 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.58 (dd, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.52 (dt, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.45 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 7.35 (dd, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 2.62 (s, 3H), 2.11 (s, 3H).

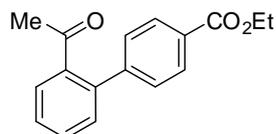
¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 203.5 (C_q), 197.5 (C_q), 145.6 (C_q), 140.3 (C_q), 139.4 (C_q), 136.1 (C_q), 130.9 (CH), 130.2 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 30.2 (CH_3), 26.5 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3070 (m), 2945 (s), 1690 (m), 1623 (vs), 1476 (vs), 1300 (s), 1179 (s), 1035 (s), 771 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 238 (78) $[M^+]$, 223 (100), 195 (25), 181 (45), 152 (27).

HR-MS (EI) für $C_{16}H_{14}O_2$: berechnet: 238.0994, gefunden: 238.0981.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 2-(4'-Ethylbenzoat)phenylethanon (104c)

Nach AAV 12 wird 4-Methoxy-*N*-(1-phenylethyliden)phenylimin (**88a**) (225 mg, 1.00 mmol) mit 4-Brombenzoesäureethylester (**61g**) (275 mg, 1.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) mit aktivierten 4 Å Molsieb (100 mg) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 2 M Salzsäure (100 mL) versetzt und 4 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 4/1 → 3/1) ergibt **104c** (173 mg, 65%) als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.51 (dt, J = 7.4, 1.6 Hz, 1H), 7.45 (dd, J = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 4.30 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.08 (s, 3H), 1.41 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

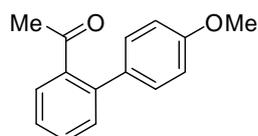
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 203.8 (C_q), 166.2 (C_q), 154.4 (C_q), 140.5 (C_q), 139.5 (C_q), 130.9 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (C_q), 129.7 (CH), 128.8 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 61.1 (CH_2), 30.4 (CH_3), 14.3 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3059 (s), 2988 (m), 1716 (vs), 1656 (vs), 1244 (m), 1100 (s), 1028 (m), 790 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 268 (60) [M^+], 267 (18), 239 (21), 223 (33), 181 (100).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$: berechnet: 268.1099, gefunden: 268.1087.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 2-(4'-Methoxyphenyl)phenylethanon (104a)

Nach AAV 12 wird 4-Methoxy-*N*-(1-phenylethyliden)phenylimin (**88a**) (225 mg, 1.00 mmol) mit 4-Bromanisol (**61c**) (224 mg, 1.20 mmol), $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ (12.6 mg, 0.050 mmol) und

K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) in NMP (2.0 mL) mit aktiviertem 4 Å Molsieb (100 mg) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 2 M HCl (100 mL) versetzt und 4 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 4/1→3/1) ergibt **104a** (196 mg, 56%) als farblosen Feststoff (Schmb.: 83.4-84.5 °C, Lit.:¹⁷² 83-84 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.45-7.35 (m, 2H), 7.31-7.25 (m, 2H), 7.16 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.74 (s, 3H), 1.91 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 205.5 (C_q), 159.5 (C_q), 140.8 (C_q), 140.0 (C_q), 132.9 (CH), 130.6 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (CH), 114.0 (CH), 55.2 (CH_3), 30.3 (CH_3).

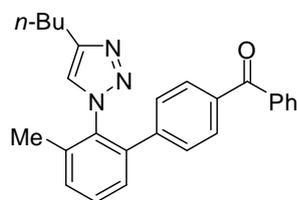
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3055 (m), 2981 (m), 1683 (s), 1600 (s), 1267 (vs), 1013 (s), 840 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 268 (10) [M^+], 253 (65), 211 (100).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$: berechnet: 226.0994, gefunden: 226.0987.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-[(2-methylphenyl)-6-(4-benzophenon)]-1*H*-1,2,3-triazol (**150**)



Nach AAV 13 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**72f**) (100 mg, 0.46 mmol), 4-Brombenzophenon (**61r**) (196 mg, 0.75 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 18 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1→2/1) ergibt **150** (115 mg, 63%) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.75-7.71 (m, 2H), 7.66 (dt, J = 8.3, 1.9 Hz, 2H), 7.61-7.35 (m, 6H), 7.20 (dt, J = 8.3, 1.9 Hz, 2H), 7.01 (s, 1H), 2.65 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.58-1.48 (m, 2H), 1.27-1.15 (m, 2H), 0.83 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

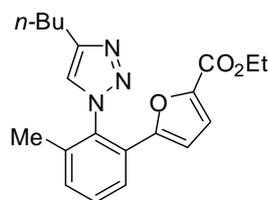
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 196.0 (C_q), 148.1 (C_q), 142.0 (C_q), 138.5 (C_q), 137.3 (C_q), 136.5 (C_q), 136.4 (C_q), 134.6 (C_q), 132.4 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 123.0 (CH), 31.4 (CH₂), 25.0 (CH₂), 21.9 (CH₂), 17.7 (CH₃), 13.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2956 (m), 2930 (s), 1659 (s), 1606 (m), 1481 (vs), 1315 (vs), 1278 (vs), 1039 (vs), 786 (s), 742 (m), 703 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 395 (1) [M⁺], 394 (1), 367 (25), 324 (23), 311 (14), 278 (11), 262 (6), 218 (6), 165 (6), 105 (100), 77 (29).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₂₅N₃O•H⁺: berechnet: 396.2076, gefunden: 396.2074.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-[(2-methylphenyl)-6-(5-ethylcarboxylat)-furan]-1*H*-1,2,3-triazol (151)



Nach AAV 13 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**72f**) (103 mg, 0.48 mmol), 2-Brom-5-ethoxycarbonylfuran **61e** (164 mg, 0.75 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0012 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Mesitylcarbonsäure (**133c**) (24.6 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2.0 mL) 18 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 4/1) ergibt **151** (161 mg, 95%) als gelbfarbenes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.90-7.87 (m, 1H), 7.48 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.34-7.28 (m, 2H), 6.94 (dd, *J* = 3.7, 0.6 Hz, 1H), 5.15 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 4.31 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.00 (s, 3H), 1.69 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.41-1.31 (m, 5H), 0.92 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.7 (C_q), 152.4 (C_q), 149.3 (C_q), 144.4 (C_q), 137.2 (C_q), 133.1 (C_q), 131.4 (CH), 130.8 (CH), 128.0 (C_q), 125.9 (CH), 122.9 (CH), 119.8 (CH), 110.4 (CH), 61.3 (CH₂), 31.7 (CH₂), 25.4 (CH₂), 22.4 (CH₂), 17.4 (CH₂), 14.6 (CH₃), 14.0 (CH₃).

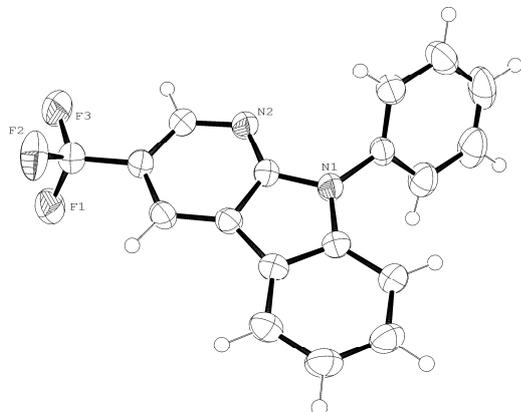
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3135 (m), 2958 (w), 2872 (w), 1717 (m), 1653 (m), 1576 (s), 1372 (vs), 1269 (s), 1216 (s), 1144 (m), 950 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 353 (8) [M^+], 310 (20), 269 (28), 224 (31), 210 (87), 180 (100), 167 (32), 127 (36).

HR-MS (ESI) für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}^+$: berechnet: 353.1739, gefunden: 353.1741.

8 Kristallographischer Anhang

Kristallstrukturanalyse von 9-Phenyl-2-(trifluormethyl)-9*H*-pyrido[2,3-*b*]indol (65e)



Datensatz: kn461; Summenformel: C₁₈H₁₁F₃N₂; Molekulargewicht: 312.29; 200 K; Strahlung Mo-K α ; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; gemessene Indizes $-21 \leq h \leq 22$, $-14 \leq k \leq 14$, $-20 \leq l \leq 20$; monoklin; Raumgruppe C2/c; $a = 17.6821(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $b = 11.6822(4) \text{ \AA}$, $\beta = 121.7783(17)^\circ$; $c = 16.0590(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $2819.96(17) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho = 1.471 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.116 \text{ mm}^{-1}$; F(000) 1280; Kristallabmessungen $0.18 \times 0.20 \times 0.23 \text{ mm}$; 5596 gesammelte Reflexe, 2883 unabhängige Reflexe; Strukturlösung SHELXS-97, Strukturverfeinerung SHELXL-97; Theta_{min}-Theta_{max} 3.5° , 26.4° ; $F^2 = 1.04$; $[I > 2.0 \sigma(I)]$ 2022; R(int) 0.020; verfeinerte Parameter R = 0.0424, wR2 = 0.1157; Restelektronendichte min = -0.22 , max = 0.17 e \AA^{-3} .

Tabelle 8.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter E(eq) von **65e**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

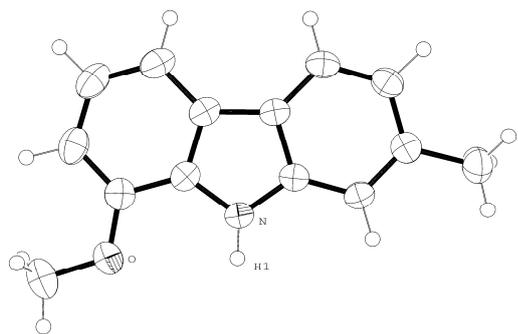
Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
F2	0.20840(9)	-0.23671(10)	0.79677(9)	0.0726(5)
F3	0.25836(7)	-0.13443(10)	0.92502(9)	0.0720(4)
N1	-0.01359(8)	0.20132(11)	0.60995(9)	0.0357(4)
N2	0.11671(8)	0.14126(11)	0.76010(9)	0.0383(4)
C1	-0.08500(10)	0.14576(13)	0.52970(11)	0.0353(5)
C2	-0.15858(11)	0.19346(16)	0.44775(11)	0.0422(5)
C3	-0.22070(11)	0.11899(17)	0.37869(13)	0.0478(6)
C4	-0.20986(12)	0.00103(17)	0.38942(13)	0.0492(6)
C5	-0.13597(11)	-0.04641(15)	0.47038(12)	0.0440(5)
C6	-0.07293(10)	0.02693(13)	0.54204(11)	0.0361(5)
C7	0.00897(10)	0.00914(13)	0.63458(11)	0.0343(5)
C8	0.04318(10)	0.11912(13)	0.67406(11)	0.0335(5)
C9	0.05637(11)	-0.08417(14)	0.68964(12)	0.0388(5)
C10	0.13336(10)	-0.06390(13)	0.77999(12)	0.0376(5)
C11	0.16017(11)	0.04766(14)	0.81176(12)	0.0395(5)
C12	0.18378(11)	-0.16317(15)	0.84207(13)	0.0467(5)
C13	-0.00263(10)	0.32263(13)	0.62020(11)	0.0365(4)
C14	-0.06890(13)	0.38854(16)	0.61787(14)	0.0502(6)
C15	-0.06083(16)	0.50617(17)	0.62209(15)	0.0659(7)
C16	0.01319(18)	0.55666(18)	0.63026(16)	0.0734(8)
C17	0.07941(16)	0.49049(18)	0.63433(15)	0.0640(7)
C18	0.07155(12)	0.37264(15)	0.62832(12)	0.0463(6)

Tabelle 8.2: Bindungslängen [Å] von **65e**.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
F1-C12	1.339(3)	C10-C12	1.482(2)
F2-C12	1.338(2)	C13-C14	1.386(3)
F3-C12	1.333(2)	C13-C18	1.378(3)
N1-C1	1.401(2)	C14-C15	1.380(3)
N1-C8	1.379(2)	C15-C16	1.377(4)
N1-C13	1.428(2)	C16-C17	1.376(4)
N2-C8	1.332(2)	C17-C18	1.382(3)
N2-C11	1.343(2)	C2-H2	0.95(2)
C1-C2	1.390(2)	C3-H3	0.95(2)
C1-C6	1.403(2)	C4-H4	0.97(2)
C2-C3	1.382(3)	C5-H5	0.973(19)
C3-C4	1.389(3)	C9-H9	0.967(19)
C4-C5	1.384(3)	C11-H11	0.981(19)
C5-C6	1.396(2)	C14-H14	0.93(3)
C6-C7	1.443(2)	C15-H15	0.97(3)
C7-C8	1.419(2)	C16-H16	0.95(2)
C7-C9	1.375(2)	C17-H17	0.95(3)
C9-C10	1.391(2)	C18-H18	0.95(2)
C10-C11	1.389(2)		

Tabelle 8.3: Bindungswinkel [°] von **65e**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1-N1-C8	108.26(12)	F2-C12-F3	105.74(17)
C1-N1-C13	124.59(13)	F2-C12-C10	112.91(15)
C8-N1-C13	127.14(13)	F3-C12-C10	113.78(15)
C8-N2-C11	114.28(14)	N1-C13-C14	119.12(17)
N1-C1-C2	128.76(15)	N1-C13-C18	119.76(17)
N1-C1-C6	109.40(14)	C14-C13-C18	121.07(16)
C2-C1-C6	121.84(15)	C13-C14-C15	119.2(2)
C1-C2-C3	117.35(17)	C14-C15-C16	120.0(2)
C2-C3-C4	121.69(18)	C15-C16-C17	120.4(2)
C3-C4-C5	120.93(18)	C16-C17-C18	120.3(3)
C4-C5-C6	118.52(16)	C13-C18-C17	119.0(2)
C1-C6-C5	119.66(15)	C1-C2-H2	121.2(12)
C1-C6-C7	106.47(14)	C3-C2-H2	121.4(12)
C5-C6-C7	133.87(15)	C2-C3-H3	118.8(12)
C6-C7-C8	106.87(13)	C4-C3-H3	119.5(12)
C6-C7-C9	135.85(15)	C3-C4-H4	120.4(12)
C8-C7-C9	117.27(15)	C5-C4-H4	118.6(12)
N1-C8-N2	124.64(14)	C4-C5-H5	119.7(11)
N1-C8-C7	108.99(14)	C6-C5-H5	121.8(11)
N2-C8-C7	126.35(14)	C7-C9-H9	122.8(11)
C7-C9-C10	117.78(15)	C10-C9-H9	119.4(11)
C9-C10-C11	120.02(15)	N2-C11-H11	115.7(10)
C9-C10-C12	118.69(14)	C10-C11-H11	120.0(10)
C11-C10-C12	121.27(16)	C13-C14-H14	116.4(16)
N2-C11-C10	124.31(16)	C15-C14-H14	124.3(16)
F1-C12-F2	105.06(15)	C14-C15-H15	121.4(15)
F1-C12-F3	105.99(15)	C16-C15-H15	118.6(15)
F1-C12-C10	112.64(18)	C15-C16-H16	122.7(19)
C17-C16-H16	117(2)	C13-C18-H18	117.5(14)
C16-C17-H17	120.0(15)	C17-C18-H18	123.5(14)
C18-C17-H17	119.7(15)		

Kristallstrukturanalyse von 1-Methoxy-7-methyl-9H-carbazol (65o)

Datensatz: kn484; Summenformel: C₁₄H₁₃NO; Molekulargewicht: 211.26; 200 K; Strahlung Mo-K_α; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; gemessene Indizes $-14 \leq h \leq 14$, $-10 \leq k \leq 10$, $-32 \leq l \leq 32$; orthorhombisch; Raumgruppe Pbc_a; $a = 11.2663(2) \text{ \AA}$; $b = 7.7271(2) \text{ \AA}$; $c = 24.9442(5) \text{ \AA}$; Volumen $2171.54(8) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho = 1.292 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.081 \text{ mm}^{-1}$; F(000) 896; Kristallabmessungen $0.04 \times 0.08 \times 0.21 \text{ mm}$; 4590 gesammelte Reflexe, 2475 unabhängige Reflexe; Strukturlösung SHELXS-97, Strukturverfeinerung SHELXL-97; Theta_{min}-Theta_{max} 3.3°, 27.5°; $F^2 = 1.04$; $[I > 2.0 \sigma(I)]$ 1720; R(int) 0.025; verfeinerte Parameter R = 0.0440, wR2 = 0.1232; Restelektronendichte min = -0.17, max = 0.20 e \AA^3 .

Tabelle 8.4: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter E(eq) von **65o**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
H1	-0.0811(17)	0.309(2)	0.3071(7)	0.062(5)
H3	0.0867(13)	0.139(2)	0.4773(7)	0.049(4)
H4	0.2659(15)	0.005(2)	0.4461(7)	0.065(6)
H5	0.3100(15)	-0.014(2)	0.3542(6)	0.051(4)
H8	0.3043(15)	0.0080(19)	0.2388(6)	0.047(4)
H9	0.2512(14)	0.061(2)	0.1468(6)	0.054(5)
H11	-0.0566(15)	0.295(2)	0.1952(5)	0.040(4)
H131	-0.0524(19)	0.350(3)	0.4895(8)	0.083(7)
H132	-0.189(2)	0.356(3)	0.4691(9)	0.097(7)
H133	-0.118(2)	0.167(3)	0.4824(9)	0.101(8)
H141	-0.019(3)	0.254(3)	0.1002(10)	0.106(9)
H142	0.089(2)	0.136(4)	0.0818(11)	0.127(10)
H143	0.103(2)	0.321(4)	0.0928(11)	0.130(10)

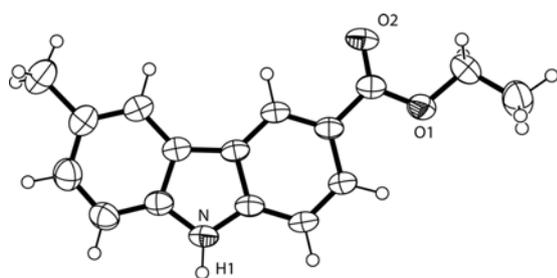
Tabelle 8.5: Bindungslängen [\AA] von **65o**.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
O-C2	1.3687(19)	C10-C14	1.509(2)
O-C13	1.415(2)	C10-C11	1.379(2)
N-C1	1.3813(19)	C11-C12	1.391(2)
N-C12	1.3830(19)	C3-H3	1.008(17)
N-H1	0.907(18)	C4-H4	0.986(17)
C1-C6	1.4015(19)	C5-H5	0.971(16)
C1-C2	1.395(2)	C8-H8	-0.979(16)
C2-C3	1.382(2)	C9-H9	1.018(15)
C3-C4	1.404(2)	C11-H11	0.958(16)
C4-C5	1.371(2)	C13-H131	1.00(2)
C5-C6	1.403(2)	C13-H132	0.99(2)
C6-C7	1.4422(19)	C13-H133	1.00(2)
C7-C12	1.4131(18)	C14-H141	0.97(3)
C7-C8	1.3979(19)	C14-H142	0.96(3)
C8-C9	1.381(2)	C14-H143	0.93(3)

Atome	Abstand
C9-C10	1.405(2)

Tabelle 8.6: Bindungswinkel [°] von **65o**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C2-O-C13	117.60(13)	N-C12-C7	108.63(12)
C1-N-C12	108.56(12)	N-C12-C11	129.41(13)
C12-N-H1	127.4(11)	C2-C3-H3	119.1(9)
C1-N-H1	124.0(11)	C4-C3-H3	120.7(9)
N-C1-C6	109.70(13)	C3-C4-H4	119.1(10)
N-C1-C2	128.16(13)	C5-C4-H4	118.7(10)
C2-C1-C6	122.15(13)	C4-C5-H5	121.4(9)
O-C2-C3	126.60(14)	C6-C5-H5	120.2(9)
C1-C2-C3	117.82(13)	C7-C8-H8	120.0(9)
O-C2-C1	115.57(13)	C9-C8-H8	121.1(9)
C2-C3-C4	120.23(14)	C8-C9-H9	120.7(9)
C3-C4-C5	122.14(15)	C10-C9-H9	117.3(9)
C4-C5-C6	118.40(14)	C10-C11-H11	119.7(8)
C5-C6-C7	134.53(13)	C12-C11-H11	121.6(8)
C1-C6-C7	106.21(12)	O-C13-H131	110.4(12)
C1-C6-C5	119.26(14)	O-C13-H132	106.5(13)
C6-C7-C12	106.90(11)	O-C13-H133	108.4(13)
C6-C7-C8	134.38(12)	H131-C13-H132	108.8(18)
C8-C7-C12	118.71(12)	H131-C13-H133	106.2(18)
C7-C8-C9	118.92(13)	H132-C13-H133	116.6(19)
C8-C9-C10	121.92(14)	C10-C14-H141	114.3(15)
C11-C10-C14	120.02(14)	C10-C14-H142	114.6(17)
C9-C10-C11	119.85(14)	C10-C14-H143	112.8(17)
C9-C10-C14	120.13(14)	H141-C14-H142	110(2)
C10-C11-C12	118.63(13)	H141-C14-H143	102(2)
C7-C12-C11	121.95(13)	H142-C14-H143	101(2)

Kristallstrukturanalyse von 3-Ethoxycarbonyl-6-methyl-9H-carbazol (65q)

Datensatz: kn482; Summenformel: C₁₆H₁₅NO₂; Molekulargewicht: 253.30; 200 K; Strahlung Mo-K_α; λ = 0.71073 Å; gemessene Indizes -9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -13 ≤ l ≤ 12; triklin; Raumgruppe P-1; a = 7.7584(3) Å, α = 89.322 (3)°; b = 8.2588(5) Å, β = 82.931(4)°; c = 11.4011(6) Å, γ = 67.686(3); Volumen 670.20(6) Å³; Z = 2; ρ = 1.255 g/cm³; Absorptionskoeffizient μ = 0.083 mm⁻¹; F(000) 268; Kristallabmessungen 0.02 × 0.08 × 0.18 mm; 4705 gesammelte Reflexe, 2567 unabhängige Reflexe; Strukturlösung SHELXS-97, Strukturverfeinerung SHELXL-97; Theta_{min}-Theta_{max} 3.2°, 26.0°; F² = 1.03; [I > 2.0 σ(I)] 1943; R(int) 0.024; verfeinerte Parameter R = 0.0440, wR2 = 0.1200; Restelektronendichte min = -0.20, max = 0.16 e Å⁻³.

Tabelle 8.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $E(\text{eq})$ von **65q**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq}) [\text{\AA}^2]$
O1	0.32524(15)	-0.02120(14)	0.69775(10)	0.0498(4)
O2	0.40467(14)	-0.14399(13)	0.51421(10)	0.0511(4)
N	-0.30368(18)	0.53113(16)	0.44192(12)	0.0441(4)
C1	-0.2775(2)	0.49559(19)	0.32152(14)	0.0432(5)
C2	-0.3808(3)	0.5893(2)	0.23491(16)	0.0530(6)
C3	-0.3232(3)	0.5241(3)	0.11984(17)	0.0601(7)
C4	-0.1668(3)	0.3694(2)	0.08854(15)	0.0577(6)
C5	-0.0658(2)	0.2768(2)	0.17638(14)	0.0495(5)
C6	-0.1191(2)	0.33887(19)	0.29371(13)	0.0414(5)
C7	-0.04658(19)	0.27923(18)	0.40409(13)	0.0380(4)
C8	0.10413(19)	0.13714(18)	0.43559(13)	0.0386(4)
C9	0.13825(19)	0.12257(18)	0.55258(13)	0.0391(4)
C10	0.0187(2)	0.24841(19)	0.63940(14)	0.0423(5)
C11	-0.1335(2)	0.3878(2)	0.61081(14)	0.0438(5)
C12	-0.1657(2)	0.40396(18)	0.49312(13)	0.0396(4)
C13	-0.1090(4)	0.3069(4)	-0.03973(19)	0.0798(9)
C14	0.3012(2)	-0.02686(19)	0.58357(14)	0.0416(5)
C15	0.4807(2)	-0.1642(2)	0.73722(17)	0.0534(6)
C16	0.5000(4)	-0.1138(3)	0.8586(2)	0.0759(9)

Tabelle 8.8: Bindungslängen [\AA] von **65q**.

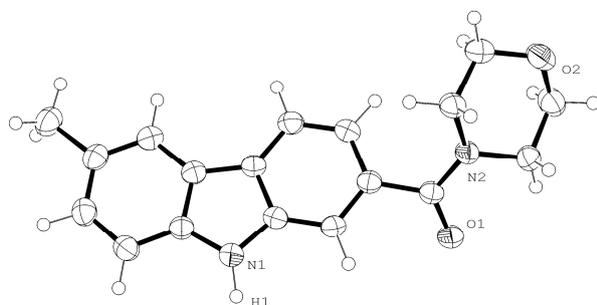
Atome	Abstand	Atome	Abstand
O1-C14	1.341(2)	C9-C14	1.470(2)
O1-C15	1.446(2)	C10-C11	1.371(2)
O2-C14	1.2156(19)	C11-C12	1.391(2)
N-C1	1.381(2)	C15-C16	1.491(3)
N-C12	1.369(2)	C2-H2	0.953(16)
N-H1	0.91(2)	C3-H3	1.00(2)
C1-C2	1.386(2)	C5-H5	1.013(16)
C1-C6	1.411(2)	C8-H8	0.994(16)
C2-C3	1.379(3)	C10-H10	1.009(18)
C3-C4	1.400(3)	C11-H11	0.977(16)
C4-C5	1.386(2)	C13-H131	0.98(3)
C4-C13	1.512(3)	C13-H132	0.97(4)
C5-C6	1.394(2)	C13-H133	0.98(4)
C6-C7	1.446(2)	C15-H151	1.015(16)
C7-C8	1.387(2)	C15-H152	0.99(2)
C7-C12	1.420(2)	C16-H161	1.02(2)
C8-C9	1.387(2)	C16-H162	0.99(3)
C9-C10	1.409(2)	C16-H163	0.99(2)

Tabelle 8.9: Bindungswinkel [$^\circ$] von **65q**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C14-O1-C15	116.94(13)	O1-C14-O2	122.83(14)
C1-N-C12	109.36(13)	O1-C14-C9	112.82(13)
C12-N-H1	125.9(13)	O2-C14-C9	124.35(14)
C1-N-H1	124.6(12)	O1-C15-C16	107.04(15)
N-C1-C6	109.00(13)	C1-C2-H2	118.5(10)
C2-C1-C6	121.57(15)	C3-C2-H2	123.9(10)
N-C1-C2	129.43(15)	C2-C3-H3	120.2(13)
C1-C2-C3	117.59(17)	C4-C3-H3	117.2(13)
C2-C3-C4	122.62(19)	C4-C5-H5	118.2(9)
C3-C4-C5	119.02(16)	C6-C5-H5	121.7(9)
C5-C4-C13	121.04(18)	C7-C8-H8	121.6(9)
C3-C4-C13	119.94(19)	C9-C8-H8	119.0(9)
C4-C5-C6	120.07(15)	C9-C10-H10	118.4(9)
C1-C6-C5	119.13(14)	C11-C10-H10	120.4(9)
C1-C6-C7	106.35(13)	C10-C11-H11	121.4(10)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C5-C6-C7	134.53(14)	C12-C11-H11	120.3(10)
C6-C7-C8	134.44(14)	C4-C13-H131	113(2)
C8-C7-C12	119.17(13)	C4-C13-H132	114(2)
C6-C7-C12	106.39(13)	C4-C13-H133	113(2)
C7-C8-C9	119.35(13)	H131-C13-H132	103(3)
C8-C9-C14	118.47(13)	H131-C13-H133	106(3)
C8-C9-C10	120.49(14)	H132-C13-H133	108(3)
C10-C9-C14	121.04(14)	O1-C15-H151	107.2(9)
C9-C10-C11	121.18(14)	O1-C15-H152	109.1(10)
C10-C11-C12	118.28(14)	C16-C15-H151	113.1(10)
C7-C12-C11	121.49(14)	C16-C15-H152	110.2(12)
N-C12-C7	108.89(13)	H151-C15-H152	110.0(14)
N-C12-C11	129.61(14)	C15-C16-H161	113.0(13)
C15-C16-H162	111.8(16)	H161-C16-H163	105(2)
C15-C16-H163	112.8(13)	H162-C16-H163	108(2)
H161-C16-H162	106.3(19)		

Kristallstrukturanalyse von 3-(Morpholinylcarbonyl)-6-methyl-9H-carbazol (65t)



Datensatz: kn460; Summenformel: $C_{18}H_{18}N_2O_2$; Molekulargewicht: 294.35; 200 K; Strahlung Mo- K_{α} ; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; gemessene Indizes $-14 \leq h \leq 14$, $-11 \leq k \leq 11$, $-32 \leq l \leq 32$; orthrhombisch; Raumgruppe Pbc a ; $a = 11.8483(2) \text{ \AA}$; $b = 9.5696(2) \text{ \AA}$; $c = 25.9457(5) \text{ \AA}$; Volumen $2941.81(10) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho = 1.329 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.088 \text{ mm}^{-1}$; F(000) 1248; Kristallabmessungen $0.02 \times 0.12 \times 0.20 \text{ mm}$; 5590 gesammelte Reflexe, 2987 unabhängige Reflexe; Strukturlösung SHELXS-97, Strukturverfeinerung SHELXL-97; Theta $_{\min}$ -Theta $_{\max}$ 3.2° , 26.4° ; $F^2 = 1.02$; $[I > 2.0 \sigma(I)]$ 2197; R(int) 0.025; verfeinerte Parameter R = 0.0386, wR2 = 0.1009; Restelektronendichte min = -0.15, max = 0.16 e \AA^{-3} .

Tabelle 8.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} von **65t**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
O1	0.15997(8)	0.45931(11)	0.32619(4)	0.0434(3)
O2	-0.19395(9)	0.23094(12)	0.27832(5)	0.0502(4)
N1	0.13386(11)	0.99063(12)	0.37478(5)	0.0379(4)
N2	-0.01985(10)	0.42020(12)	0.30283(5)	0.0361(4)
C1	0.07588(12)	1.08362(15)	0.40580(5)	0.0347(5)
C2	0.10176(13)	1.22190(16)	0.41769(6)	0.0394(5)
C3	0.02722(13)	1.29418(17)	0.44845(6)	0.0425(5)
C4	-0.07159(13)	1.23326(16)	0.46826(6)	0.0397(5)
C5	-0.09607(13)	1.09597(16)	0.45608(6)	0.0385(5)
C6	-0.02269(12)	1.01936(15)	0.42448(5)	0.0337(4)
C7	-0.02327(12)	0.87916(14)	0.40396(5)	0.0334(4)
C8	-0.09485(13)	0.76365(16)	0.40859(6)	0.0385(5)
C9	-0.06945(12)	0.64178(16)	0.38283(6)	0.0385(5)

Atom	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
C10	0.02826(12)	0.63140(15)	0.35194(5)	0.0337(4)
C11	0.10212(12)	0.74354(15)	0.34784(5)	0.0335(4)
C12	0.07529(11)	0.86611(14)	0.37352(5)	0.0331(4)
C13	-0.14702(16)	1.3181(2)	0.50290(7)	0.0511(6)
C14	0.06081(11)	0.49842(15)	0.32577(5)	0.0331(4)
C15	-0.12807(12)	0.46997(16)	0.28292(7)	0.0393(5)
C16	-0.21969(13)	0.36792(18)	0.29674(8)	0.0487(6)
C17	-0.08937(14)	0.18424(18)	0.29940(8)	0.0481(6)
C18	0.00666(13)	0.27905(16)	0.28502(7)	0.0407(5)

Tabelle 8.11: Bindungslängen [\AA] von **65t**.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
O1-C14	1.2331(16)	C10-C14	1.493(2)
O2-C16	1.428(2)	C11-C12	1.3859(19)
O2-C17	1.426(2)	C15-C16	1.504(2)
N1-C1	1.3826(19)	C17-C18	1.502(2)
N1-C12	1.3793(18)	C2-H2	0.967(17)
N2-C14	1.3520(18)	C3-H3	1.012(17)
N2-C15	1.4621(19)	C5-H5	0.983(16)
N2-C18	1.462(2)	C8-H8	0.999(17)
N1-H1	0.974(19)	C9-H9	1.008(16)
C1-C2	1.393(2)	C11-H11	0.988(15)
C1-C6	1.406(2)	C13-H131	1.00(2)
C2-C3	1.377(2)	C13-H132	0.97(2)
C3-C4	1.405(2)	C13-H133	1.02(2)
C4-C13	1.505(2)	C15-H151	1.007(16)
C4-C5	1.382(2)	C15-H152	0.996(17)
C5-C6	1.402(2)	C16-H161	1.005(19)
C6-C7	1.4434(19)	C16-H162	1.03(2)
C7-C8	1.398(2)	C17-H171	1.02(2)
C7-C12	1.4153(19)	C17-H172	0.984(19)
C8-C9	1.377(2)	C18-H181	0.980(17)
C9-C10	1.412(2)	C18-H182	1.011(16)
C10-C11	1.389(2)		

Tabelle 8.12: Bindungswinkel [$^\circ$] von **65t**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C16-O2-C17	110.17(13)	C7-C12-C11	122.16(12)
C1-N1-C12	108.65(12)	N1-C12-C7	109.01(12)
C14-N2-C15	126.52(12)	N1-C12-C11	128.84(13)
C14-N2-C18	119.93(12)	N2-C14-C10	119.31(12)
C15-N2-C18	112.20(12)	O1-C14-N2	120.62(13)
C1-N1-H1	126.9(11)	O1-C14-C10	120.05(12)
C12-N1-H1	123.9(11)	N2-C15-C16	109.71(13)
C2-C1-C6	121.47(13)	O2-C16-C15	111.23(13)
N1-C1-C6	109.38(12)	O2-C17-C18	111.93(14)
N1-C1-C2	129.12(13)	N2-C18-C17	108.47(13)
C1-C2-C3	117.68(14)	C1-C2-H2	119.7(10)
C2-C3-C4	122.55(15)	C3-C2-H2	122.7(10)
C3-C4-C5	119.05(14)	C2-C3-H3	120.8(9)
C3-C4-C13	119.29(14)	C4-C3-H3	116.7(9)
C5-C4-C13	121.65(14)	C4-C5-H5	118.5(9)
C4-C5-C6	120.04(14)	C6-C5-H5	121.4(9)
C5-C6-C7	134.33(13)	C7-C8-H8	120.4(10)
C1-C6-C5	119.21(13)	C9-C8-H8	119.9(9)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1-C6-C7	106.46(12)	C8-C9-H9	121.1(9)
C6-C7-C8	134.90(13)	C10-C9-H9	117.9(9)
C6-C7-C12	106.49(12)	C10-C11-H11	120.7(9)
C8-C7-C12	118.59(13)	C12-C11-H11	121.1(9)
C7-C8-C9	119.67(14)	C4-C13-H131	110.8(11)
C8-C9-C10	120.95(14)	C4-C13-H132	110.8(12)
C11-C10-C14	117.45(12)	C4-C13-H133	108.6(12)
C9-C10-C14	122.01(13)	H131-C13-H132	109.4(16)
C9-C10-C11	120.39(13)	H131-C13-H133	108.9(16)
C10-C11-C12	118.20(13)	H132-C13-H133	108.2(17)
N2-C15-H151	106.3(9)	O2-C17-H171	109.1(10)
N2-C15-H152	109.8(9)	O2-C17-H172	104.9(10)
C16-C15-H151	109.3(9)	C18-C17-H171	109.3(10)
C16-C15-H152	111.7(9)	C18-C17-H172	111.2(10)
H151-C15-H152	109.9(13)	H171-C17-H172	110.5(15)
O2-C16-H161	106.1(10)	N2-C18-H181	110.2(10)
O2-C16-H162	106.5(10)	N2-C18-H182	109.0(8)
C15-C16-H161	110.1(10)	C17-C18-H181	110.9(10)
C15-C16-H162	111.1(10)	C17-C18-H182	110.0(9)
H161-C16-H162	111.7(15)	H181-C18-H182	108.2(13)

9 Literaturverzeichnis

- ¹ M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448–3478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368–3398.
- ² a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1474. b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- ³ T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703.
- ⁴ a) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935–946. b) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 349–359.
- ⁵ a) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104–114. b) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, DOI: 10.1021/cr0306788.
- ⁶ P. Walsh, A. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708–1719.
- ⁷ A. Baranger, P. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753–2763.
- ⁸ J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923–2924.
- ⁹ Ausgewählte Beispiele zu titankatalysierten Hydroaminierungsreaktionen: a) Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967–3969. b) A. Tillack, H. Jiao, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2646–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2541–2543. c) Z. Zhang, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4733–4736.
- ¹⁰ Chemikalienkatalog ACROS, **2008**: TiCl₄: 11.7 €/mol, *t*-BuNH₂: 2.0 €/mol.
- ¹¹ a) L. Ackermann, *Organometallics* **2003**, *22*, 4367–4368. b) L. Ackermann, L. T. Kaspar, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6149–6153.
- ¹² a) L. Ackermann, L. T. Kaspar, C. J. Gschrei, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2515–2518. b) L. T. Kaspar, B. Fingerhut, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6126–6128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5972–5974.
- ¹³ a) L. Ackermann, L. T. Kaspar, C. J. Gschrei, *Chem. Commun.* **2004**, 2824–2825. b) L. Ackermann, R. Sandmann, A. Villar, L. T. Kaspar, *Tetrahedron (Symposia in Print)* **2008**, *64*, 769–777.
- ¹⁴ Für eine TiCl₄/*t*-BuNH₂-katalysierte Fischer-Indol-Synthese: L. Ackermann, R. Born, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9541–9544.
- ¹⁵ K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367–391.
- ¹⁶ P. D. Knight, L. Munslow, P. N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Chem. Commun.* **2004**, 894–895.
- ¹⁷ D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5659–5663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542–5546.
- ¹⁸ Ausgewählte Beispiele für intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen sekundärer Aminoalkene: a) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, A. A. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358–362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354–358. b) H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205–5207. c) C. Mueller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2499–2503. d) B. D. Stubbart, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149–6167.
- ¹⁹ J. A. Bextrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959–1963.
- ²⁰ M. E. Jung, G. Pizzi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1735–1766.
- ²¹ C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070–1071.
- ²² A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7972–7976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7794–7798.

- 23 Für einen Aufsatz über schwach koordinierende Anionen: I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- 24 L. Ackermann, L. T. Kaspar, A. Althammer, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1975–1978.
- 25 Ausgewählte Beispiele für intramolekulare (a-b) und intermolekulare (c-d) Hydroaminierungsreaktionen mit Brønsted-Säuren: a) B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471–1474. b) C. M. Haskins, D. W. Knight, *Chem. Commun.* **2005**, 3162–3164. c) Z. Li, J. Zhang, C. Brouwer, C.-G. Yang, N. W. Reich, C. He, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4175–4178. d) D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179–4182.
- 26 Brønsted-säurekatalysierte Hydroaminierungen mit Anilinen: a) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542–14543. b) A. E. Cherian, G. J. Domski, J. M. Rose, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5135–5137.
- 27 M. Tamura, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487–1489.
- 28 K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- 29 R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144–145.
- 30 a) L. Ackermann (Ed.), *Modern Arylation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, *im Druck*. b) A. de Meijere, F. Diederich (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- 31 K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4462–4489.
- 32 J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2004**.
- 33 M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- 34 A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211.
- 35 V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.
- 36 U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370–378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366–374.
- 37 Zur wirtschaftlichen Bedeutung von Kreuzkupplungen in der chemischen Industrie: *C&EN*, **2004**, *82* (36).
- 38 P. Knochel (Ed.), *Handbook of Functionalized Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- 39 V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, *24*, 433–490.
- 40 Übersicht zu funktionalisierten Grignard-Reagenzien *via* Iod-Magnesium-Austauschreaktionen: P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438–4456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302–4320.
- 41 Brom-Magnesium-Austauschreaktionen mittels *i*-PrMgCl•LiCl: A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336.
- 42 Kürzlich erschien eine Arbeit zur LiCl-unterstützten oxidativen Addition von Magnesium: F. M. Piller, P. Appukkuttan, A. Gavryushin, M. Helm, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6907–6911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6802–6806.
- 43 CLARIANT stellt ca. 70% der benötigten Biaryle über palladiumkatalysierte Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen her: siehe Ref. 37.
- 44 R. Martin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3844–3845.

- 45 J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889–9890.
- 46 A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- 47 V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1672–1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602–1604.
- 48 M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Prentice-Hall, New York, **1992**.
- 49 V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500–3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387–3389.
- 50 A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2005**, 431–440.
- 51 Die Abgangsgruppentendenz in S_N -Reaktionen verhält sich indirekt proportional zum pK_a der korrespondierenden Säure; pK_a (Methansulfonsäure) = -1.9 , pK_a (4-Toluolsulfonsäure) = -2.8 , pK_a (Benzolsulfonsäure) = -5.9 , pK_a (Trifluormethylsulfonsäure) = -14.9 ; E. P. Serjeant, B. Dempsey (Eds.), *Ionization Constants of Organic Acids in Solution*, Pergamon, Oxford, UK, **1979**.
- 52 Preise: *p*-Toluolsulfonylchlorid: 8.70 €/mol, Trifluormethylsulfonsäureanhydrid: 928 €/mol; SIGMA-ALDRICH, **2008**.
- 53 Ausgewählte Beispiele für Tosylate in Kreuzkupplungsreaktionen: a) Suzuki–Miyaura-Reaktion: H. N. Nguyen, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11818–11819. b) Buchwald–Hartwig–Aminierung: X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653–6655. c) Sonogashira-Kreuzkupplung: D. Gelman, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6175–6178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993–5996.
- 54 A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8704–8705.
- 55 M. E. Limmert, A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9364–9370.
- 56 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- 57 S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676–4701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544–4568.
- 58 D. G. Hall (Ed.), *Boronic Acids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- 59 Nickelkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen: a) A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513–3516. b) S. Saito, S. Oh-tani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024–8030. c) C. Chen, L.-M. Yang, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2427–2430.
- 60 D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723.
- 61 a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388. b) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028.
- 62 A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4314–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155.
- 63 W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96.
- 64 C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3805–3805.
- 65 Die Kreuzkupplung von Chlorheteroarenen ist oftmals durch konkurrierende Koordination derselben an den Katalysator erschwert: N. Kudo, M. Perseghini, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1282–1284.
- 66 Ein aktueller Aufsatz zu atropisomeren Biarylen: G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5518–5563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384–5427.

- 67 J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12051–12052.
- 68 J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162–1163.
- 69 G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195–15201.
- 70 M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, 1391–1415.
- 71 M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295–4298.
- 72 T. Livinghouse, L. McKinstry, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6145–6154.
- 73 G. Y. Li, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1561–1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513–1516.
- 74 G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8677–8681.
- 75 G. Y. Li, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3643–3650.
- 76 Mikrowellenunterstützte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung unter Verwendung von [POPd1] mit Chlorarenen: G. Miao, P. Ye, L. Yu, C. M. Baldino, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2332–2334.
- 77 a) G. Y. Li, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 63–68. b) Synthese tri-ortho-substituierter Biaryle mittels [POPd]-katalysierter Kumada–Corriu-Kreuzkupplung bei Umgebungstemperatur: C. Wolf, H. Xu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 162–167.
- 78 G. Y. Li, W. J. Marshall, *Organometallics* **2002**, *21*, 590–591.
- 79 a) Heck-, Stille-, Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen: C. Wolf, R. Lerebours, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7077–7084. b) C–N- und C–S-Bindungsknüpfungsreaktionen: C. Wolf, K. Ekoue-Kovi, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1917–1925. c) Stille-Kreuzkupplung: R. Lerebours, A. C. Soto, C. Wolf, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8601–8604. d) Sonogashira-Kreuzkupplung: C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2161–2164.
- 80 a) C. Wolf, R. Lerebours, E. H. Tanzini, *Synthesis* **2003**, 2069–2073. b) C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1147–1150. c) C. Wolf, R. Lerebours, *Synthesis* **2005**, 2287–2292.
- 81 K. L. Billingsley, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4773–4776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4695–4698.
- 82 L. Ackermann, *Synthesis* **2006**, 1557–1571.
- 83 V. J. Blazis, K. J. Koeller, C. D. Spilling, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 931–940.
- 84 L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2497–2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2444–2447.
- 85 A. De la Cruz, K. J. Koeller, N. P. Rath, C. D. Spilling, J. C. F. Vasconcedos, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10513–10524.
- 86 A. Althammer, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- 87 R. Born, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**.
- 88 D. Enders, L. Tedeschi, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4774–4776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4605–4607.
- 89 a) É. E. Nifant'ev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, E. I. Smirnova, I. V. Gustova, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 1960. b) L. K. Sal'keeva, M. T. Nurmagambetova, O. S. Kurmanaliev, T. K. Gazizov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 183–186.
- 90 2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropyl)-1,3,2-diazaphospholidine (**42a**), kommerziell erhältlich bei SIGMA-ALDRICH, Bestellnummer: 694207.
- 91 J. H. Spatz, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.

- 92 L. Ackermann, J. H. Spatz, C. J. Gschrei, R. Born, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7789–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7627–7630.
- 93 C. J. Gschrei, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- 94 L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, D. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7382–7386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7216–7219.
- 95 T. Saeki, Y. Takashima, K. Tamao, *Synlett* **2005**, 1771–1774.
- 96 N. Yoshikai, H. Mashima, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17978–17979.
- 97 Für eine nickelkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von polyfluorierten Arenen: a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14964–14965. b) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304–9317.
- 98 L. Ackermann, C. J. Gschrei, A. Althammer, M. Riederer, *Chem. Commun.* **2006**, 1419–1421.
- 99 A. Gavryushin, C. Kofink, G. Manolikakes, P. Knochel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4871–4874.
- 100 W. Mai, G. Lv, L. Gao, *Synlett* **2007**, 2247–2251.
- 101 a) T. Nemoto, T. Matsumoto, T. Masuda, T. Hitomi, K. Hatano, Y. Hamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3690–3691. b) T. Nemoto, T. Masuda, T. Matsumoto, Y. Hamada, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7172–7178. c) T. Nemoto, Y. Hamada, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 150–158.
- 102 Zur Synthese von HASPOs mit chiralem Kohlenstoffrückgrat: K. J. Koeller, C. D. Spilling, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6297–6300.
- 103 Eine kurze Übersicht zu chiralen Phosphanoxiden als Ligandvorläufer: N. V. Dubrovina, A. Börner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6007–6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5883–5886.
- 104 K. R. Dixon, A. D. Rattray, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3997–4004.
- 105 L. D. Quinn, *A Guide to Organophosphorous Chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, **2000**.
- 106 J. Chatt, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2745–2757.
- 107 L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 507–526.
- 108 Zur Koordinationschemie sekundärer Phosphanoxide: a) D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, *26*, 263–279. b) B. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 67–105. c) T. Appleb, J. D. Woolins, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 121–140.
- 109 T. B. Brill, S. J. Landon, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 577–585.
- 110 W. Kläui, E. Buchholz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3500–3506.
- 111 W. Kläui, E. Buchholz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 603–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 580–581.
- 112 I. Pryjomska, H. Bartosz-Bechowski, Z. Ciunik, A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *Dalton Trans.* **2006**, 213–220.
- 113 H. Werner, T. N. Khac, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 332–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 324–325.
- 114 A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4584–4606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4414–4435.
- 115 G. Dyker (Ed.), *Handbook of C–H Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- 116 Ausgewählte Übersichtsartikel: a) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67–72. b) F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077–1101.
- 117 a) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173–1193. b) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 200–205.

- ¹¹⁸ a) M. Lafrance, C. N. Rowley, T. K. Woo, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8754–8756. b) M. Lafrance, D. Shore, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2006**, *22*, 5097–5100.
- ¹¹⁹ Intramolekulare direkte C(sp³)-Arylierung mit Chlorarenen: M. Lafrance, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *36*, 200–205.
- ¹²⁰ L. Ackermann, *Chelation-Assisted Arylation via C–H Bond Cleavage*, in *Directed Metalation*, N. Chatani (Ed.), Springer, Heidelberg-Berlin, **2007**, 35–60.
- ¹²¹ C(sp³)-H-Bindungsfunktionalisierung mit Arylboronsäureestern: S. J. Pastine, D. V. Gribkov, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14220–14221.
- ¹²² a) F. Kakiuchi, Y. Matsuura, S. Kann, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5936–5945. b) F. Kakiuchi, S. Kann, K. Igi, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1698–1699.
- ¹²³ E. M. Beccalli, G. Broggini, M. Melli, S. Sottocornola, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5319–5365.
- ¹²⁴ D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science* **2007**, *316*, 1172–1175.
- ¹²⁵ K. L. Hull, E. L. Lanni, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14047–14049.
- ¹²⁶ K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11904–11906.
- ¹²⁷ R. Giri, N. Maugel, J.-J. Li, D.-H. Wang, S. P. Breazzano, L. B. Saunders, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3510–3511.
- ¹²⁸ D. E. Ames, B. Bull, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 383–387.
- ¹²⁹ a) D. E. Ames, A. Opalko, *Synthesis* **1983**, 234–235. b) D. E. Ames, A. Opalko, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1919–1925.
- ¹³⁰ D. D. Hennings, S. Iwasa, V. H. Rawal, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2–3.
- ¹³¹ L.-C. Campeau, M. Parisien, M. Leblanc, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9186–9187.
- ¹³² L.-C. Campeau, P. Thansandote, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1857–1860.
- ¹³³ L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581–590.
- ¹³⁴ Eine Übersicht: L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Chem. Commun.* **2006**, 1253–1264.
- ¹³⁵ A. L. Bowie, C. C. Hughes, D. Trauner, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5207–5209.
- ¹³⁶ Eine exzellente Übersicht zu Synthesen und biologischen Aktivitäten von Carbazolen: H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303–4428.
- ¹³⁷ L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- ¹³⁸ Eine palladiumkatalysierte Domino-Indolsynthese: T. Jensen, H. Pedersen, B. Bang-Andersen, R. Madsen, M. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 902–904; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 888–890.
- ¹³⁹ R. S. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2002**, 2310–2311.
- ¹⁴⁰ T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ¹⁴¹ Eine Übersicht zu Kreuzkupplungsreaktionen von halogenierten und metallierten Heterocyclen: M. Schnürch, R. Flasič, A. F. Khan, M. Spina, M. D. Mihovilovic, P. Stanetty, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3285–3307.
- ¹⁴² Y. Akita, A. Inoue, K. Yamamoto, A. Ohta, T. Kurihara, M. Shimizu, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2327–2333.
- ¹⁴³ Zur Verwendung von N-Oxiden in direkten Arylierungsreaktionen: J.-P. Leclerc, K. Fagnou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7945–7950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7781–7786.

- ¹⁴⁴ H.-Q. Do, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12404–12405.
- ¹⁴⁵ Für eine elegante kupferkatalysierte „Click“-Reaktion/direkte Arylierungs-Sequenz aus unseren Laboratorien: L. Ackermann, H. K. Potukuchi, D. Landsberg, R. Vicente, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3081–3084.
- ¹⁴⁶ Rhodiumkatalysierte direkte Arylierungen: a) X. Wang, B. S. Lane, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4996–4997. b) S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748–11749.
- ¹⁴⁷ H. A. Chiong, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1449–1451.
- ¹⁴⁸ Koffein-Derivate in der Medizinalchemie: K. A. Jacobsen, D. Shi, C. Gallo-Rodriguez, M. Manning, C. Müller, J. W. Daly, J. L. Neumeyer, L. Kiriasis, W. Pfeleiderer, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2639–2644.
- ¹⁴⁹ J. Roger, H. Doucet, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 169–174.
- ¹⁵⁰ M. J. Genin, D. A. Allwine, D. J. Anderson, M. R. Barbachyn, D. E. Emmert, S. A. Garmon, D. R. Graber, K. C. Grega, J. B. Hester, D. K. Hutchinson, J. Morris, R. J. Reischer, C. W. Ford, G. E. Zurenko, J. C. Hamel, R. D. Schaadt, D. Stapert, B. H. Yagi, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 953–970.
- ¹⁵¹ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–598.
- ¹⁵² „Click“-Reaktionen: H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *41*, 2110–2113.
- ¹⁵³ V. V. Rostovtsev, L. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- ¹⁵⁴ C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- ¹⁵⁵ L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998–15999.
- ¹⁵⁶ Kürzlich wurde über den kupferkatalysierten Zugang zu 2-substituierten 1,2,3-Triazolen berichtet: J. Kalisiak, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3171–3174.
- ¹⁵⁷ L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5337–5339.
- ¹⁵⁸ S. Chuprakov, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2333–2336.
- ¹⁵⁹ L. Ackermann, R. Vicente, R. Born, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 741–748.
- ¹⁶⁰ Für eine direkte Arylierungsmethodik mit Chlorarenen unter Mikrowellenbestrahlung: M. Iwasaki, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1430–1435.
- ¹⁶¹ J. P. Kleinman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544–1545.
- ¹⁶² D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238.
- ¹⁶³ S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529–531.
- ¹⁶⁴ a) Amide als dirigierende Gruppen: D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4947–4949. b) Phenole als dirigierende Gruppen: R. B. Bedford, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Limmert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 116–118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 112–114.
- ¹⁶⁵ D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7330–7331.
- ¹⁶⁶ D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3657–3659.
- ¹⁶⁷ S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, Y. Innoue, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2579–2581.

- 168 a) M. Reumann, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 837–860. b) T. G. Gant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2297–2360.
- 169 Y. Ie, N. Chatani, T. Ogo, D. R. Marshall, T. Fukuyama, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1475–1488.
- 170 S. Oi, E. Aizawa, Y. Ogino, Y. Ioue, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3113–3119.
- 171 S. Oi, R. Funayama, T. Hattori, Y. Inoue, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6051–6059.
- 172 L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123–3125.
- 173 J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jonas, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B.* **1994**, *49*, 801–811.
- 174 R. Born, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- 175 L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2681–2685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2519–2522.
- 176 Zur Verwendung von Bromarenen: S. Oi, K. Sakai, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4009–4011.
- 177 L. Ackermann, R. Born, P. Álvarez-Bercedo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6482–6485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6364–6367.
- 178 L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, A. Althammer, C. J. Gschrei, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 209–214.
- 179 G. R. Humphrey, J. T. Kuethe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2975–3011.
- 180 S. Cacchi, G. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873–2920.
- 181 L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 439–442.
- 182 R. C. Larock, E. K. Yum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6689–6690.
- 183 W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- 184 K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3004–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2938–2941.
- 185 J.-J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo, S. Vincendeau, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 245–248.
- 186 M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3416–3419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3222–3225.
- 187 a) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881–1885. b) Sonderheft: *Curr. Top. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1445–1566.
- 188 D. Enders, A. S. Denmir, B. E. M. Rendenbach, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1731–1735.
- 189 L. T. Kaspar, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.
- 190 T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713–5758.
- 191 R. I. Storer, D. E. Carrera, Y. Ni, D. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 84–86.
- 192 P. H. Martínez, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221–2223.
- 193 J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *34*, 2453–2459.
- 194 P. von Zezschwitz, *Nachr. Chem.* **2008**, *7*, 764–767.
- 195 Z. Tang, Q. S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3058–3059.
- 196 A. Munoz, C. Hubert, J.-L. Luche, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6015–6017.
- 197 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane-2-oxide (**110a**), kommerziell erhältlich bei SIGMA-ALDRICH, Bestellnummer: 686344.
- 198 a) J. W. Dankwardt, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2482–2486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2428–2432. b) M. Tobisu, T. Shimasaki, N. Chatani, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4944–4947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4866–4869.

- ¹⁹⁹ Preise: 1,2-Dichlorbenzol: 0.05 €/mol, 1,2-Dibrombenzol: 91.14 €/mol, 1,2-Diiodbenzol: 4160.04 €/mol; SIGMA-ALDRICH, **2008**
- ²⁰⁰ Ein Aufsatz zu regioselektiven Kreuzkupplungsreaktionen mehrfach halogenerter Heterocyclen: S. Schröter, C. Stock, T. Bach, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2245–2267.
- ²⁰¹ R. H. Hoffmann, *Synthesis* **2006**, 3531–3541.
- ²⁰² K. Klose, M. Bienert, C. Mollenkopf, D. Wehle, C.-w. Zhang, L. A. Carpino, P. Henklein, *Chem. Commun.* **1999**, 1847–1848.
- ²⁰³ Eine zweistufige Tandemreaktion zur Darstellung fluorierter Carbazole: R. B. Bedford, M. Betham, J. P. H. Charmant, A. L. Weeks, *Tetrahedron (Symposia in Print)* **2008**, *64*, 6038–6050.
- ²⁰⁴ I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267–268.
- ²⁰⁵ F. Besselièvre, F. Mahuteau-Betzer, D. S. Grierson, S. Piguel, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3278–3280.
- ²⁰⁶ J. Andersen, S. Bolvig, X. Liang, *Synlett* **2005**, 2941–2947.
- ²⁰⁷ N. S. Nandurkar, M. J. Bhanushali, M. D. Bhor, B. M. Bhanage, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1045–1048.
- ²⁰⁸ F. Derridj, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, H. Doucet, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 135–144.
- ²⁰⁹ a) D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066–1067. b) D. García-Cuadrado, P. De Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6880–6886.
- ²¹⁰ M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16494–16497.
- ²¹¹ R. S. Sanchez, F. A. Zhuravlev, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5824–5825.
- ²¹² Ausgewählte Aufsätze: a) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483. b) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267–1300. c) U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471–1507.
- ²¹³ D. S. Clarke, R. Wood, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1335–1340.
- ²¹⁴ R. A. S. Chandraratna, *Eur. Pat. Appl.* **1988**, 272–921.
- ²¹⁵ J. C. Antilla, J. M. Baskin, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5578–5587.
- ²¹⁶ M. Periasamy, G. Srinivas, P. Bharathi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4204–4205.
- ²¹⁷ D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, M. Giardiello, S. T. Hilton, R. D. Russell, *Dalton Trans.* **2003**, 4132–4138.
- ²¹⁸ L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2299–2302.
- ²¹⁹ S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848–10843.
- ²²⁰ Experimentelle und quantenmechanische Studien zu rutheniumkatalysierten C–H-Aktivierungen mit Bromarenen: I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, C. Gourlaouen, F. Maseras, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1156–1157.
- ²²¹ L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2006**, 3125–3219.
- ²²² L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2008**, 995–998.
- ²²³ L. Ackermann, A. Althammer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3457–3460.
- ²²⁴ L. Ackermann, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1652–1654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1627–1629.
- ²²⁵ a) L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Tetrahedron (Symposia in Print)* **2008**, *64*, 6115–6124. b) L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Synlett* **2007**, 2833–2836.

- 226 A. J. Arduengo III, R. Kraftczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- 227 H. S. Li, L. A. Paquette, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2503–2506.
- 228 A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, 890–891.
- 229 X. Wang, D. V. Gribkov, S. D. Sames, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1476–1481.
- 230 A. Fürstner, D. N. Jumbam, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5991–6010.
- 231 C. Koradin, W. Dohle, A. L. Rodriguez, B. Schmid, P. Knochel, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1571–1588.
- 232 I. W. Davies, J. H. Smitrovich, R. Sidler, C. Qu, V. Gresham, C. Bazard, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6425–6437.
- 233 C. L. Cioffi, W. T. Spencer, J. J. Richards, R. J. Herr, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2210–2212.
- 234 S. Shi, Y. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5927–5930.
- 235 H.-C. Shen, S. Pal, J.-J. Lian, R. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15762–15770.
- 236 S.Y. Liu, M. Choi, G. C. Fu, *Chem. Commun.* **2001**, 2408–2409.
- 237 W. M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1137–1143.
- 238 M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 327–331.
- 239 C. G. Dol, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *2*, 359–364.
- 240 V. Percec, G. M. Golding, J. Smidrkal, O. Weichold, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3447–3452.
- 241 L. W. Xu, C.-G. Xia, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 1199.
- 242 D.-Y. Lee, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1162–1172.
- 243 H. Rottondorf, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 647–657.
- 244 I. Shimao, K. Fujimori, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1538–1542.
- 245 J. H. Chai, B. C. Lee, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1277–1281.
- 246 R. Giles, A. B. Hughes, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. I* **1991**, 1581–1588.
- 247 M. R. Del Giudice, G. Settimj, M. Delfini, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4067–4080.
- 248 L. R. Moore, K. H. Shaughnessy, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 225–228.
- 249 M. Lourak, R. Vanderesse, Y. Fort, P. J. Caubere, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4844–4848.
- 250 M. Dai, B. Liang, C. Wang, J. Chen, Z. Yang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 221–224.
- 251 J. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4265–4269.
- 252 S. E. Denmark, M. H. Ober, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1357–1360.
- 253 D. Badone, M. Baroni, R. Cardamone, A. Ielmini, U. J. Guzzi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7170–7173.
- 254 B. H. Lipshutz, K. Siegman, E. Garcia, F. J. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276–9282.
- 255 R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2649–2652.
- 256 G. Cotterill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1974**, 2423–2428.
- 257 A. Nunez, A. Sanchez, C. Burgos, J. Alvarez-Builla, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6217–6224.
- 258 H.-C. Shen, S. Pal, J.-J. Lian, R. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15762–15770.
- 259 J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550–9561.
- 260 I. Sapountzis, W. Lin, C. C. Kofink, C. Despotopoulou, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1682–1685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1654–1657.
- 261 N. E. Leadbeater, R. J. Smith, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4589–4591.

- 262 J. V. Kingston, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2816–2822.
- 263 R. P. Korivi, C.-H. Cheng, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7079–7082.
- 264 S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1907–1912; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871–1876.
- 265 Y. Terao, H. Wakui, M. Nomoto, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5236–5243.
- 266 C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2719–2723.
- 267 A. Kuwahara, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 413–419.
- 268 M. C. Willis, G. N. Brace, I. P. Holmes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 407–410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 403–406.
- 269 H.-J. Knölker, M. Bauermeister, J. B. Pannek, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2783–2793.
- 270 M. Kuroki, Y. Tsunashima, *J. Het. Chem.* **1981**, *18*, 709–714.
- 271 T. Martin, C. J. Moody, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 235–240.
- 272 C.-Y. Liu, P. Knochel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2543–2546.
- 273 S. M. Bonesi, M. A. Ponce, R. Erra-Balsells, *J. Het. Chem.* **2005**, *42*, 867–875.
- 274 H.-J. Knölker, M. Bauermeister, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 664–665.
- 275 H.-J. Knölker, M. Bauermeister, *Tetrahedron* **1993**, 11221–11236.
- 276 T. Sakamoto, D. Uchiyama, Y. Kondo, H. Yamanka, *Heterocycles* **1993**, *35*, 1273–1278.
- 277 C.-Z. Tao, X. Cui, J. Li, A.-X. Liu, L. Liu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3525–3529.
- 278 L. Di Nunno, A. Scilimati, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3913–3920.
- 279 T. Fukuhara, C. Hasegawa, S. Hara, *Synthesis* **2007**, 1528–1534.
- 280 C. Chen, Y.-J. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 113–115.
- 281 N. Barbero, M. Carril, R. SanMartín, E. Domínguez, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10425–10432.
- 282 K. Vollmann, C. E. Müller, *Heterocycles* **2002**, *57*, 871–880.
- 283 L. N. Pridgen, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4319–4323.
- 284 M. Taillefer, N. Xia, A. Ouali, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 952–954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 934–936.
- 285 C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325–328.

Lebenslauf

Andreas Althammer

Wohnort: Maria-Göppert-Weg 7, D-37077 Göttingen
Geburtsdatum: 22. September 1979
Geburtsort: Bad Reichenhall
Staatsangehörigkeit: deutsch

Promotion

01/2006-10/2008 "Entwicklung katalytischer Kreuzkupplungs- und Hydroaminierungsreaktionen", Arbeitskreis Prof. Dr. Lutz Ackermann (München und Göttingen)

seit 05/2007 **Wissenschaftlicher Angestellter**
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT, Göttingen
Lehraufgaben: Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums, Leitung von Übungsseminaren zu Vorlesungen in organischer Chemie, begleitende Betreuung von Diplomarbeiten

01/2006-04/2007 **Wissenschaftlicher Angestellter**
Department Chemie und Biochemie der LMU, München
Lehraufgaben: Anleitung von Bachelor-Arbeiten bzw. Forschungspraktika, begleitende Diplomarbeitbetreuung

Studium der Chemie

10/2000-11/2005 LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT (LMU), München
30.11.2005 Abschluss: **Diplom** (Note: 1.5)
Spezialfach: Analytische Chemie

06/2005-11/2005 **Diplomarbeit**
"Luftstabile Sekundäre Phosphanoxide als Ligandenvorläufer für übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen", Arbeitskreis Prof. Dr. Lutz Ackermann, LMU, München, Department Chemie und Biochemie, (Note: 1.0)

10/2002 **Vordiplom Chemie** (Note: 2.0)

Zivildienst

07/1999-06/2000 AWO-Seniorenzentrum, Laufen

Schulbildung

09/1990-06/1999 ROTTMAYR-GYMNASIUM, Laufen
16.06.1999 Abschluss: **Abitur** (Note: 2.4)
Hauptfächer: Chemie und Französisch
09/1986-07/1990 Grundschule, Feldkirchen

Nebentätigkeiten

- 04/2003-08/2005 **Studentische Hilfskraft**
Leitung eines Übungsseminars zur Grundvorlesung Organische Chemie,
Betreuung diverser Praktika, Department Chemie und Biochemie der LMU,
München
- 08/2004-09/2004 **Werkstudent**
Medizinalchemie der F. HOFFMANN-LA ROCHE AG, Basel (Schweiz)
- 07/2000-10/2001 **Werkstudent**
Analytik-Labor der DRAGENOPHARM APOTHEKER PÜSCHL GMBH & Co KG,
Tittmoning

Sprachkenntnisse

- Deutsch: Muttersprache
Englisch: fließend
Französisch: in Wort und Schrift

Publikationsverzeichnis

- 14) "Palladium-Catalyzed Direct Arylations of Heteroarenes with Tosylates and Mesylates", L. Ackermann, A. Althammer, S. Fenner, *Angew. Chem.; Angew. Chem. Int. Ed., zur Veröffentlichung angenommen.*
- 13) "Assisted Ruthenium-Catalyzed C–H Bond Activation: Carboxylic Acids as Cocatalysts for Generally Applicable Direct Arylations in Apolar Solvents", L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2299–2302.
- 12) "Phosphoric Acid Diesters as Efficient Catalysts for Hydroaminations of Nonactivated Alkenes and an Application to Asymmetric Hydroaminations", L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2008**, 995–998.
- 11) "[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations", L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Tetrahedron (Symposia in Print)* **2008**, *64*, 6115–6124.
- 10) "[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations with Bromides as Electrophiles", L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Synlett* **2007**, 2833–2836.
- 9) "Hydroaminations of Unactivated Alkenes with Basic Alkylamines: Group 4 Metal Halide Catalysts and Brønsted-Acid Organocatalysts", L. Ackermann, L. T. Kaspar, A. Althammer, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 1975–1978.
- 8) "Domino N–H and C–H Bond Activation: Palladium-Catalyzed Synthesis of Annulated Heterocycles using Dichloro(hetero)arenes", L. Ackermann, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1652–1654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1627–1629.
- 7) "A Diaminochloro-phosphine for Palladium-Catalyzed Arylations of Amines and Ketones", L. Ackermann, J. H. Spatz, C. J. Gschrei, R. Born, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7789–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7627–7630.
- 6) "Air-Stable PinP(O)H as Preligand for Palladium-Catalyzed Kumada Couplings of Unactivated Tosylates", L. Ackermann, A. Althammer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3457–3460.
- 5) "One-Pot 2-Aryl/Vinylindole Synthesis Consisting of a Ruthenium-Catalyzed Hydroamination and a Palladium-Catalyzed Heck Reaction using 2-Chloroaniline", L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2006**, 3125–3129.

- 4) “Cross-Coupling Reactions of Aryl and Vinyl Chlorides catalyzed by a Palladium Complex derived from an Air-Stable *H*-Phosphonate”, L. Ackermann, C. J. Gschrei, A. Althammer, M. Riederer, *Chem. Commun.* **2006**, 1419–1421.
- 3) “Catalytic Arylation Reactions by C–H Bond Activation with Aryl Tosylates”, L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2681–2685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619–2622.
- 2) “Air-Stable Phosphine Oxides as Preligands for Catalytic Activation Reactions of C–Cl-, C–F- and C–H-Bonds”, L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, A. Althammer, C. J. Gschrei, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 209–214.
- 1) “Selective Functionalization in Positions 2 and 3 of Indole *via* an Iodine-Copper Exchange Reaction”, X. Yang, A. Althammer, P. Knochel, *Org. Lett.* **2004**, *10*, 1665–1667.

Vorträge und Sonstiges

- 5) “Sustainable Arylation Reactions using Aryl Chlorides and Tosylates”, BASF AG, Ludwigshafen, September **2008**.
- 4) “Sustainable Arylation Reactions using Aryl Chlorides and Tosylates”, F. HOFFMANN-LA ROCHE AG, Basel (Schweiz), Mai **2008**.
- 3) “Hochschule trifft Industrie”, A. Althammer, L. Ackermann, *Nachr. Chem.* **2008**, *56*, 71.
- 2) “Arylation Reactions with Aryl Chlorides and Tosylates”, 5. HOCHSCHULE TRIFFT INDUSTRIE, Zeuthen, September **2007**.
- 1) “Direct Arylation Reactions *via* C–H-Bond Activation with Aryl Chlorides and Tosylates”, 1. GÖTTINGER CHEMIE FORUM, Göttingen, Mai **2007**.

Posterpräsentationen

- 8) “Ruthenium- and Palladium-Catalyzed Direct Arylations with Aryl Chlorides and Tosylates”, A. Althammer, L. Ackermann, 2. EUCHEMS CONGRESS, Turin (Italien), September **2008**.
- 7) “Direct Arylation Reactions *via* C–H Bond Activation with Aryl Chlorides and Tosylates”, A. Althammer, L. Ackermann, 2. GÖTTINGER CHEMIE FORUM, Göttingen, Juli **2008**.
- 6) “Rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen mittels C–H-Bindungsaktivierung”, R. Born, P. Álvarez-Bercedo, A. Althammer, R. Vicente, L. Ackermann, 5. HOCHSCHULE TRIFFT INDUSTRIE, Zeuthen, September **2007**.
- 5) “Direct Arylation Reactions *via* C–H Bond Activation with Aryl Chlorides and Tosylates”, A. Althammer, L. Ackermann, (Posterpreis), OMCOS14, Nara (Japan), August **2007**.
- 4) “Direct Arylation Reactions *via* C–H Bond Activation with Aryl Chlorides and Tosylates”, A. Althammer, L. Ackermann, 4. HEIDELBERG FORUM OF MOLECULAR CATALYSIS, Heidelberg, Juni **2007**.
- 3) “Heteroatom-Substituted Secondary Phosphine Oxides (HASPOs) as Preligands in Cross-Coupling Reactions with Tosylates”, A. Althammer, C. J. Gschrei, L. Ackermann, INDUSTRIETAG, München, Oktober **2006**.
- 2) “Heteroatom-Substituted Secondary Phosphine Oxides (HASPOs) as Preligands in Cross-Coupling Reactions with Tosylates”, A. Althammer, C. J. Gschrei, L. Ackermann, 15. ORCHEM, Bad Nauheim, September **2006**.
- 1) “Struktur und Bindung in Thiazyl-dihalogeniden”, S. Herler, E. Kessenich, A. Althammer, A. Schulz, GDCH-Kongress, München, Oktober **2003**.