

Funktionalisierungen von Benzenen und N-Heterozyklen durch Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Peter Ehlers

geboren am 29.03.1984 in Rostock

Rostock, 30.10.2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Leibniz-Institut für Katalyse e.V. von Oktober 2009 bis Oktober 2012 angefertigt.

Erster Gutachter

Prof. Dr. Peter Langer

Institut für Chemie

Universität Rostock

Zweiter Gutachter

Prof. Thomas J. J. Müller

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Eingereicht am: 30.10.2012

Tag der Verteidigung: 29. 01. 2013

Danksagung

Besonderer Dank gilt Prof. Peter Langer für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung, das gewährte Vertrauen und die notwendige Freiheit bei der Bearbeitung der verschiedenen Projekte.

Für die unkomplizierte und freundschaftliche Arbeitsplatzatmosphäre möchte ich mich bei Dr. Alina Bunescu, Dr. Silke Erfle, Dr. Aneela Maalik, Ani Hakobyan, Sebastian Reimann, Dr. Sharif Akbar, Andranik Petrosyan, Stefan Jopp und Bastian Hofmann bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Langer, insbesondere bei Anne-Kathrin Hallmann, Claudia Vinke und Jana Unger für die Unterstützung bei der Messung unzähliger Schmelzpunkte und allen organisatorischen Problemen.

Bei der gesamten analytischen Abteilung der Universität Rostock und des Likat's möchte ich mich bedanken. Besonders bedanke ich mich bei Dr. Michalik für die Unterstützung bei der Auswertung einiger NMR-Spektren sowie bei Dr. Villinger für die Röntgeneinkristallmessungen.

Bei Jens Baumgart möchte ich mich für die Messung der SAXS-Experimente, die Bereitstellung der Palladium-Nanopartikel und für viele nützliche Diskussionen bedanken.

Dr. Antje Neubauer gilt mein Dank für die Unterstützung und die hilfreichen Diskussionen bei der Messung der Emissionsspektren und Quantenausbeuten.

Danken möchte ich Dr. Dang Thanh Tung für das freundschaftliche Verhältnis und die Einarbeitung in dieses interessante Themengebiet.

Für die Unterstützung während des Studiums und der Promotionszeit möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meiner Frau Anja danke ich ganz besonders für die Unterstützung und Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit und dafür, dass sie immer für mich da ist.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Funktionalisierung von polychlorierten Benzenen und ausgewählten N-Heterozyklen durch Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen. In diesem Zusammenhang konnten verschiedene polyalkynylierte-, polyalkenylierte und polyarylierte Benzen- und Pyridinderivate synthetisiert werden. Besonderes Interesse lag in der Untersuchung positionsselektiver Reaktionen. Die mehrfach alkynylierten Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Weiterhin erfolgte die Synthese von unterschiedlichen N-Methyl-diarylpyrrolen mittels Palladium-katalysierter CH-Aktivierung. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde untersucht und ein möglicher Mechanismus wurde für die Reaktion vorgeschlagen.

Abstract

The present thesis deals with the functionalisation of polychlorinated benzenes and selected N-heterocycles via palladium-catalysed cross-coupling reactions. In this connection different polyalkynylated-, polyalkenylated and polyarylated benzene- and pyridine derivatives were synthesised. The analysis of site-selective reactions is of particular interest. Absorption and emission spectroscopy was used to analyse the photophysical properties of the polyalkynylated compounds. In Addition various N-methyl-diarylpyrrols were synthesised by palladium-catalysed CH-activation. The role of the solvent in the reaction was investigated and a potential mechanism is proposed.

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	i
1 Einleitung.....	1
1.1 Ziel und Umfang der vorliegenden Arbeit	9
1.2 Übersicht der verwendeten Phosphinliganden	10
2 Sonogashira-Reaktion an polychlorierten Pyridinen und Benzenen	11
2.1 Sonogashira-Reaktion an Pentachlorpyridin.....	13
2.2 Positionsselektive Sonogashira-Reaktionen an polychlorierten Pyridinen.....	18
2.2.1 Sonogashira-Reaktion an 2,3,5,6-Tetrachlor-4-isopropoxy-pyridin.....	19
2.2.2 Sonogashira-Reaktion an 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin	22
2.3 Sonogashira-Reaktion an mehrfach chlorierten Benzenen	26
2.3.1 Sonogashira-Reaktion an Hexachlorbenzen.....	27
2.3.2 Sonogashira-Reaktion an Pentachlorbenzen	30
2.3.3 Sonogashira-Reaktion an Tetrachlorbenzen.....	32
2.4 Photophysikalische Eigenschaften ausgewählter Alkynylverbindungen.....	35
3 Suzuki-Reaktionen an polychlorierten Pyridinen und Benzenen	42
3.1 Synthese von Pentaarylpyridinen mittels Suzuki-Reaktion	43
3.1.1 Vollständige Arylierung von Pentachlorpyridin	43
3.1.2 Positionsselektive Synthese von Pentarylpyridinen	49
3.1.2.2 Synthese von 3-Chlor-2,4,5,6-Tetraarylpyridinen.....	53
3.1.2.3 Synthese von 3,5-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diarylpyridinen.....	55
3.1.2.4 Synthese von 4-(4-Methoxyphenyl)-2,3,5,6-tetraarylpyridinen	58

3.2 Synthese von 2,3,5,6-Tetraalkenylpyridinen und 1,2,4,5-Tetraalkenylbenzenen	60
3.2.1 Synthese von Tetraalkenylpyridinen	62
3.2.2 Synthese von 1,2,4,5-Tetraalkenylbenzenen	64
3.3 Synthese von 2,7-Diaryl-1,8-naphthyridin	65
4 Palladium-katalysierte CH-Aktivierung am N-Methylpyrrol	69
5 Zusammenfassung und Ausblick	79
ANHANG	I
Experimenteller Teil	I
Allgemeine Arbeitsvorschriften und Datensätze	III
Daten der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen	LXXVIII
LITERATURVERZEICHNIS	LXXXI
CURRICULUM VITAE	Fehler! Textmarke nicht definiert.
PUBLIKATIONSLISTE	XCII
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	XCIII

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzung	Bedeutung
[C ₂ MIM][BF ₄]	1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluorborat
[C ₂ MIM][OAc]	1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat
[Pd]	Palladiumkomplex
Äq	Äquivalent
Ar	Aryl
Boc	Tertiär-Butyloxycarbonyl
BuLi	Butyllithium
cataXCium PCy	N-Phenyl-2-(dicyclohexylphosphino)pyrrol
catXCium A	Di(1-adamantyl)-n-butylphosphin
CPDMS	Cyanopropyldimethylsilyl
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
DMA	Dimethylacetamid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether

GC	Gaschromatografie
Hetar	Heteroaryl
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
IGD	Invers gated decoupling
<i>i</i> Pr	Isopropyl
Johnphos	(2-Biphenyl)dicyclohexylphosphin
L	Ligand
LCD	Liquid cristaline display
LED	Light emitting diode
Me	Methyl
mGluR5	Metatropen Glutamat Rezeptor 5
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAE	Oligoarylethinylen
<i>Oi</i> Pr	Isopropoxy
OMe	Methoxy
OPiv	Pivaloat (Trimethylacetat)
ORTEP	Oak ridge thermal ellipsoid plot
PAE	Polyarylethinylen
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl

ppm	Parts per million
PTK	Phasentransferkatalysator
PVP	Polyvinylpyrrolidon
R	Organischer Rest
Ref	Referenz
R-M	Organometallverbindung
R-X	Organische Halogenverbindung
SAXS	Small angle x-ray scattering
S-Phos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
TBA-Ac	Tetrabutylammoniumacetat
TBA-Br	Tetrabutylammoniumbromid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBA-OPiv	Tetrabutylammonium Trimethylacetat
<i>t</i> Bu	Tertiär-Butyl
TiPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
X-Phos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
ε	Extinktionskoeffizient
ϕ	Quantenausbeute
$\lambda_{\text{abs, max}}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{\text{em, max}}$	Emissionsmaximum

1 Einleitung

Die synthetische Chemie stellt auch heute noch den Mittelpunkt der chemischen Forschung dar. Das gezielte Herstellen bestimmter Strukturen auf molekularer Ebene ist Bestandteil einer Fülle von Forschungsgebieten, die von den Materialwissenschaften bis zur Biologie oder Pharmazie reichen. Dabei ist heute die Effektivität der zugrundeliegenden Reaktionen für einen Syntheseprozess von besonderer Bedeutung. Die Anzahl synthetischer Schritte, die Menge an notwendigen Startmaterialien als auch die Menge und Art entstehender Nebenprodukte sind in diesem Zusammenhang bestimmende Faktoren.^[1] Die Verwendung von Katalysatoren stellt in dieser Hinsicht den mitunter vielversprechendsten Ansatz für die Entwicklung bzw. Optimierung von Reaktionen mit hoher Selektivität und gleichzeitig hoher Atomökonomie dar.

Erste Aufzeichnungen über die Verwendung von Katalysatoren, in Form von Hefen zum Brotbacken oder zur Herstellung alkoholhaltiger Getränke, stammen schon aus der Antike. Im 19. Jahrhundert war es Berzelius der die Wirkung von Katalysatoren erkannte und als erster den Begriff Katalyse prägte. Die erste und bis heute gültige Definition stammt von Wilhelm Ostwald: *„Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.“* Später konnte er diese noch weiter spezifizieren: *„Ein Katalysator ist jeder Stoff, der; ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“.*^[2]

Bis heute hat sich die Katalyse zu einem bedeutenden Bestandteil der naturwissenschaftlichen Forschung entwickelt. Wichtige Etappen waren unter anderem die Ammoniaksynthese aus seinen Elementen, die Ziegler-Natta-Synthese in der Polymerchemie oder die Arbeiten von Wilkinson und Fischer zur Organometallchemie. Die Bedeutung dieser beispielhaften Arbeiten wurde unter anderem mit der Verleihung des Nobelpreises für die Wissenschaftler gewürdigt.^[3]

Neben ihrer Bedeutung in biologischen Prozessen, ohne die ein Leben auf der Erde nicht möglich wäre, besitzt die Katalyse einen enormen Stellenwert für die heutige und

zukünftige Gesellschaft. Schon heute beruhen mehr als 90 % der Chemikalien auf mindestens einem katalytischen Schritt. Die Katalyse erlaubt eine effektivere Nutzung der Rohstoffe, führt zu weniger Abfall, benötigt weniger Energie und Zeit bei gleichzeitig höherer Produktbildung und stellt somit einen wichtigen Bestandteil für die Nachhaltigkeit industrieller Prozesse dar.^[4] Aktuelle Herausforderungen, zu deren Lösung die Katalyse einen erheblichen Anteil haben wird, sind die Überwindung des Energieproblems durch erneuerbare Energien, die Optimierung von Herstellungsprozessen, die Verwendung von erneuerbaren Ressourcen sowie die Entwicklung neuer Arzneien gegen Krankheiten wie z.B. Krebs oder Alzheimer.^[5]

Einen besonderen Stellenwert in der organischen Synthese haben Palladium-katalysierte Reaktionen. Ende der 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts waren es die Chemiker der Wacker Chemie AG, die eine katalytische Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd mittels Palladium(II)chlorid entwickelten. Dies markiert den Ausgangspunkt für vielfältige Synthesen basierend auf der Palladiumkatalyse in der homogenen Phase.^[6]

Den heute wahrscheinlich bekanntesten Reaktionstyp stellen die verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen dar, für die 2010 der Nobelpreis an Heck, Suzuki und Negishi verliehen wurde. Heute erscheint kaum ein wissenschaftliches Journal, das sich mit der organischen Synthese oder Katalyse beschäftigt, indem nicht über neue Entwicklungen bzw. Anwendungen von Palladium-vermittelten Kreuzkupplungen berichtet wird.

Mechanistisch verlaufen diese Reaktionen, mit Ausnahme der Heck-Reaktion sehr ähnlich ab. Ein allgemeiner Mechanismus ist in Abb. 1 dargestellt.^[7]

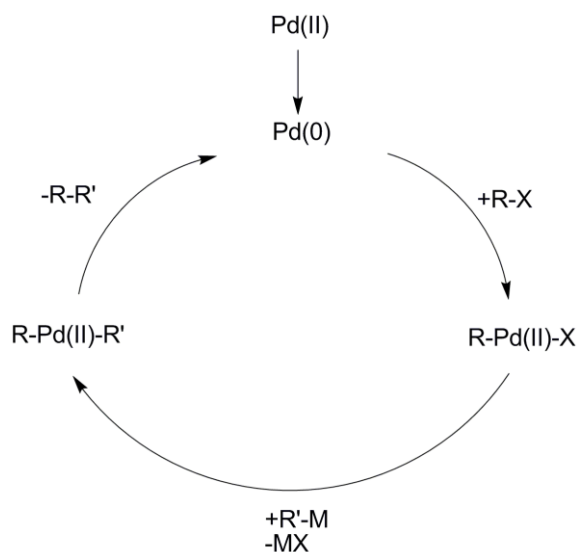


Abbildung 1: Allgemeiner Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion

Die aktive Pd(0)-Spezies wird während der Reaktion entweder durch Reduktion einer Pd(II)-Vorstufe oder durch Dissoziation von Liganden eines Pd(0)-Komplexes gebildet. Die aktive, koordinativ ungesättigte Palladium(0)-Spezies insertiert in die Kohlenstoff-(Pseudo)Halogen-Bindung (Oxidative Addition). Dabei besitzen die verschiedenen Halogenverbindungen eine unterschiedliche Reaktivität. Aufgrund der unterschiedlichen Stärke der C-X-Bindung reagieren Iodide schneller als Bromide und diese wiederum schneller als Chloride. Arylfluoride sind in der Regel nicht reaktiv. Im Fall von reaktionsträgen Arylhalogeniden handelt es sich bei der Oxidativen Addition um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Der entstandene Organopalladium(II)-Komplex reagiert anschließend im Transmetallierungsschritt mit einer Organometallverbindung. Es resultiert ein Diorganopalladium(II)-Komplex. Werden sehr reaktive Arylhalogenide (z.B. Iodide) eingesetzt, ist die Transmetallierung geschwindigkeitsbestimmend. Anschließend kommt es zur Eliminierung des gewünschten organischen Kupplungsproduktes und der ursprüngliche Palladium(0)-Katalysator wird regeneriert (Reduktive Eliminierung).

Eine besondere Bedeutung haben die Kupplungsreaktionen in der Synthese von Feinchemikalien. Insbesondere für die Synthese von neuen Pharmazeutika und

Agrochemikalien stellen die verschiedenen Kupplungsreaktionen ideale Methoden zu Bildung von Kohlenstoff-Heteroatom- oder Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen dar. Die gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, die Möglichkeit mittels unterschiedlichster Liganden die Reaktivität der Katalysatoren zu steuern, als auch die geringe Anzahl notwendiger Syntheseschritte gegenüber herkömmlichen Methoden, macht den Erfolg dieser Reaktionen aus.^[8] Die Vielseitigkeit dieser Synthesemethode ermöglichte die Überführung einer Vielzahl von chemischen Prozessen vom Grammmaßstab in den Kilo- oder auch Tonnenmaßstab. Ein bekanntes Beispiel ist die Synthese von Naproxen, deren entscheidender Schritt in einer Heck-Reaktion von 2-Brom-6-Methoxynaphthalen mit Ethylen besteht (vgl. Abb. 2).

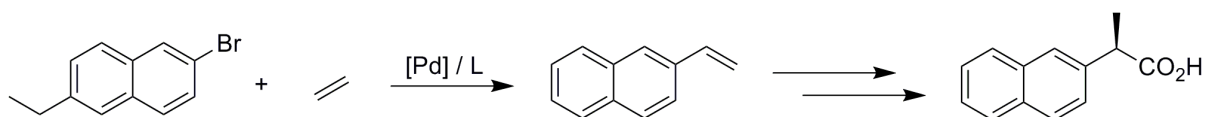


Abbildung 2: Synthese von Naproxen

Weitere Verbindungen die durch Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen hergestellt werden, sind z.B. das Eletriptan, das zur Schmerzlinderung bei Migräne eingesetzt wird, das Terbinafin, das als Antimykotikum verwendet wird oder die Synthese von Ibuprofen, die heute hauptsächlich über eine Carbonylierungsreaktion verläuft (vgl. Abb. 3).^[9]

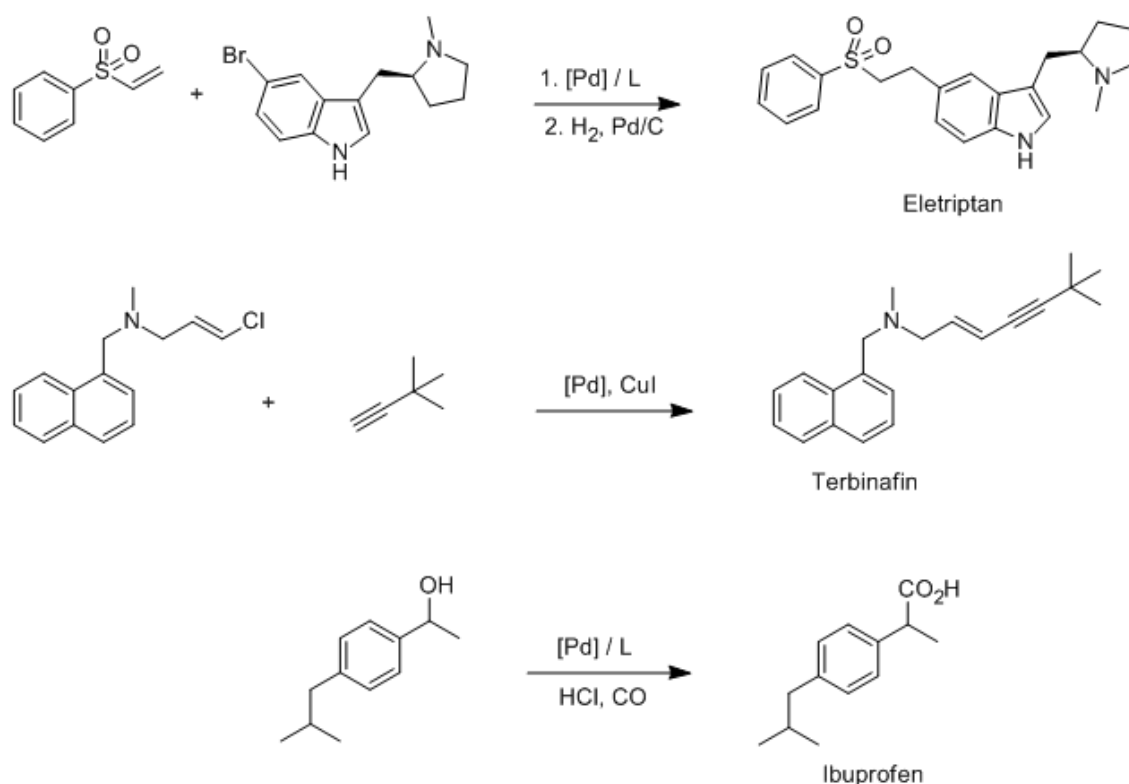


Abbildung 3: Synthese von Eletriptan, Terbinafin und Ibuprofen

Neben der Entwicklung von Palladiumkomplexen mit einer hohen Aktivität in Kupplungsreaktionen ist die selektive Funktionalisierung von Molekülen, die zwei oder mehr Halogenatome enthalten, in den Fokus der Forschung gerückt. Zum Einen weisen die Reaktionen eine hohe Chemoselektivität aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität verschiedener Halogenatome auf.^[10] Zum Anderen kann eine Unterscheidung mehrerer, gleicher Halogenatomen durch elektronische oder sterische Effekte erfolgen. Funktionelle Gruppen an der polyhalogenierten Verbindung verändern die elektronischen Eigenschaften im Molekül und ermöglichen somit selektive Kupplungsreaktionen. Außerdem können dirigierende Gruppen, die sich in *o*-Position zu einem Halogenatom befinden, durch Chelatbildung die Oxidative Addition erleichtern oder aufgrund einer sterischen Hinderung die Reaktion erschweren.^[11]

Insbesondere bei Heterozyklen kommt es zu Selektivitäten aufgrund elektronischer Effekte, die durch das Heteroatom hervorgerufen werden.^[12] Die Oxidative Addition

findet am Kohlenstoffatom mit der geringsten Elektronendichte statt. Diese Eigenschaften wurden z.B. bei der Synthese des Antiparkinson-Wirkstoffes Lazabemid (vgl. Abb. 4) ausgenutzt.^[13] Die selektive Carbonylierungsreaktion konnte dabei eine achtstufige Synthese durch nur einen Reaktionsschritt ablösen. Aufgrund der Elektronendichteverteilung im Pyridin erfolgt die Reaktion selektiv an der 2-Position des Pyridins. Die 2-Position besitzt verglichen mit der 5-Position eine geringere Elektronendichte.

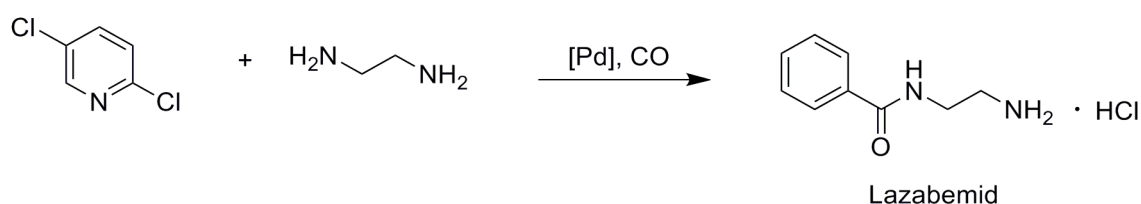


Abbildung 4: Synthese von Lazabemid

Im Allgemeinen wird die Oxidative Addition als der selektivitätsbestimmende Schritt angesehen. Jedoch gibt es Hinweise, dass aufgrund der Reversibilität der Oxidativen Addition der Transmetallierungsschritt einen Einfluss auf die Selektivität hat.^[14] Handy und Zhang entwickelten eine einfache Methode zur Bestimmung des ersten Angriffs durch den Palladiumkatalysator.^[15] Die chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum des entsprechenden nichthalogenierten Moleküls ermöglichen eine Vorhersage über die Reihenfolge der Reaktionen. Das Proton mit der stärksten Verschiebung befindet sich am elektronenärmsten Kohlenstoffatom und folglich findet hier die Oxidative Addition bevorzugt statt. Die gute Verfügbarkeit von NMR-Daten nichthalogener Verbindungen, macht diese Methode sehr nützlich in der Vorhersage. Jedoch gibt es bei dieser Methode auch Probleme. Dirigierende Gruppen können durch Chelatisierung die notwendige Energie für die Oxidative Addition senken und somit die Reihenfolge der Kupplungsreaktion verändern. Houk und Merlic et al. konnten zeigen, dass die Regioselektivität bei der Palladium-vermittelten Funktionalisierung von der

Bindungs-Dissoziations-Energie und der Wechselwirkung des Heterozyklus mit dem Palladiumkomplex abhängt.^[16]

In den letzten Jahren haben sich Palladium-katalysierte CH-Aktivierungsreaktionen als interessante Alternative zu den traditionellen Kupplungsreaktionen etabliert.^[17] Während die traditionellen Kupplungsreaktionen verschiedenste Organometallverbindungen als Kupplungspartner für die entsprechenden Halogenide benötigen, erfolgt die Bindungsbildung bei diesen Reaktionen über einen CH-Aktivierungsschritt. Die Aktivierung einer relativ „trägen“ CH-Bindung hat dabei mehrere Vorteile. Zum Einen wird der Einsatz der oftmals empfindlichen oder teuren metallorganischen Verbindungen vermieden, zum Anderen fallen bei der eigentlichen Kupplungsreaktion keine, eventuell toxischen, Organometallsalze an, die beispielsweise bei Produkten für die pharmazeutische Industrie zu ungewollten Kontaminierungen führen können.

Die größte Bedeutung der Palladium-katalysierten CH-Aktivierung haben Prozesse, die auf einen Pd(0)/Pd(II) Katalysezyklus mit Arylhalogeniden und elektronenreichen Heterozyklen basieren (vgl. Abb. 5).^[17e] Dabei erfolgt zunächst eine Oxidative Addition der aktiven Pd(0)-Spezies mit einem Halogenid, wodurch ein Organopalladium(II)-Komplex entsteht. Daraufhin kommt es zur CH-Insertion mit anschließender Eliminierung von HX. Im Folgenden führt die Reduktive Eliminierung zur Regenerierung des Pd(0)-Katalysators und zur Bildung des Kupplungsproduktes.

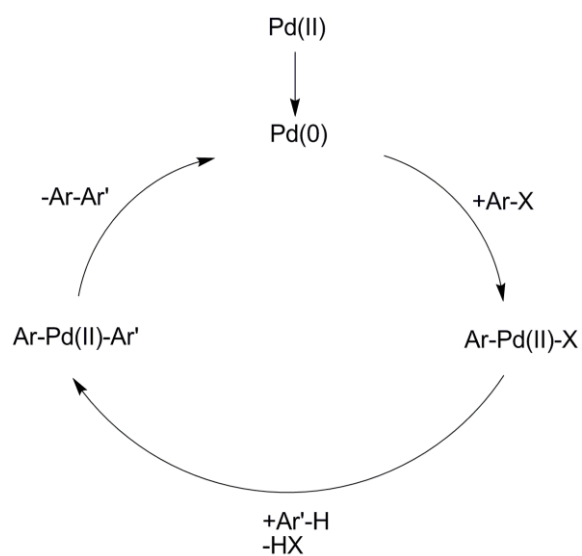


Abbildung 5: Pd(0)/Pd(II) - Mechanismus der CH-Aktivierung

Der Mechanismus der CH-Insertion ist noch nicht zweifelsfrei geklärt. Experimentelle als auch theoretische Experimente zeigen jedoch, dass ein elektrophiler Angriff der Arylpalladium-Spezies an den Heterozyklus sehr wahrscheinlich ist und ein Mechanismus analog der Heck-Reaktion eher auszuschließen ist.^[18]

1.1 Ziel und Umfang der vorliegenden Arbeit

Durch die Entwicklung von sehr aktiven Katalysatorsystemen, insbesondere durch die Verwendung von stark basischen, sterisch anspruchsvollen Liganden, ist es heute möglich auch anspruchsvolle Aryl-(pseudo)halogenide in Kupplungsreaktionen einzusetzen. Dazu gehört die Verwendung von Chloriden, Tosylaten oder Mesylaten sowie sterisch gehinderter Halogenide. Der Einsatz von Aryl- oder Vinylchloriden ist dabei in vielerlei Hinsicht vorteilhaft. Die Chloride sind im Vergleich zu den entsprechenden Bromiden oder Iodiden oft erheblich billiger und im größeren Umfang erhältlich.^[19]

Die vorliegende Arbeit untersucht die Funktionalisierung von polychlorierten Benzenen und Pyridinen, die Arylierung von 2,7-Dichlor-1,8-naphthyridin in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen sowie die zweifache Arylierung von N-Methylpyrrol mittels CH-Aktivierung. Durch Verwendung von modernen, elektronenreichen und sperrigen Monophosphinliganden konnten verschiedene Polyalkinyl-, Polyvinyl- und Polyarylverbindungen synthetisiert werden. Weiterhin wurden ausgewählte Edukte hinsichtlich positionsselektiver Funktionalisierungen untersucht.

Um möglichst hohe Ausbeuten für die Zielmoleküle zu erzielen, wurden zum Teil umfangreiche Optimierungsreaktionen durchgeführt. Mit den optimierten Bedingungen wurden anschließend verschiedene Derivate durch Variation der eingesetzten Kupplungspartner synthetisiert. Weiterhin wurden für eine Auswahl der isolierten Polyalkinylverbindungen die optischen Eigenschaften bestimmt und miteinander verglichen.

1.2 Übersicht der verwendeten Phosphinliganden

In dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren für die jeweiligen Reaktionen getestet. Die aufgeführten Liganden (Abb. 6) wurden mit Ausnahme des Triphenylphosphins **L1** in Gegenwart eines sogenannten Palladiumprecursor, in einem Verhältnis Palladium : Ligand = 1 : 2, eingesetzt. Als Palladiumprecursors wurden entweder $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ oder $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ verwendet. Im Fall des Liganden **L1** wurde der kommerziell erhältliche Palladiumkomplex Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ eingesetzt.

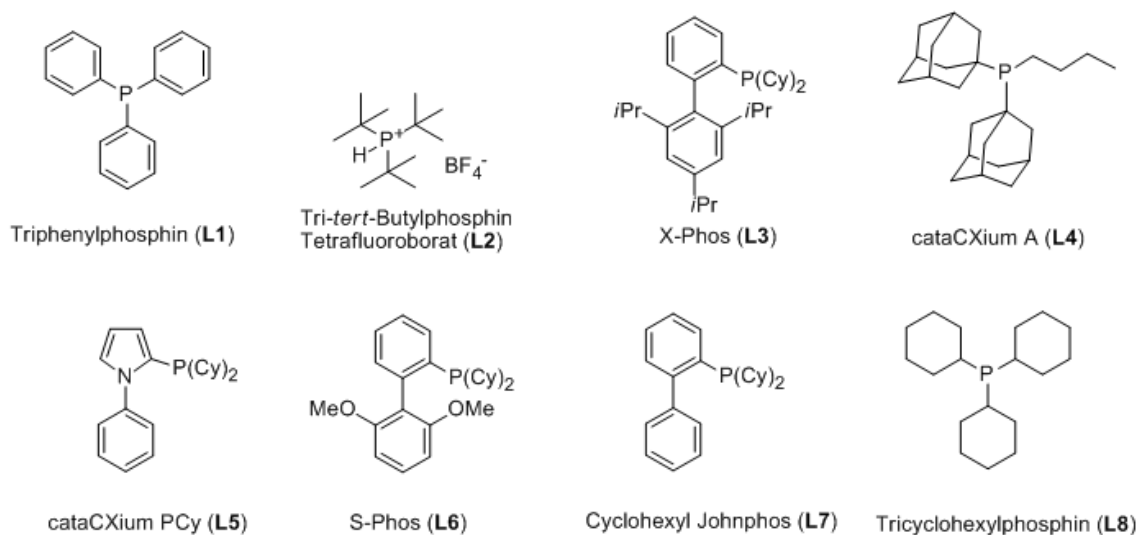


Abbildung 6: Eingesetzte Liganden in dieser Arbeit

2 Sonogashira-Reaktion an polychlorierten Pyridinen und Benzenen

Die Sonogashira-Reaktion hat sich inzwischen als eine der wichtigsten Reaktionen zur Einführung einer Kohlenstoff-Dreifachbindung an ein sp^2 -Kohlenstoffzentrum etabliert. Die relativ einfache Durchführung und gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen führte zu einer breiten Anwendungspalette dieser Kupplungsreaktion. Die so erhaltenen Produkte dieser Kupplungsreaktion sind wichtige Erzeugnisse bzw. Vorstufen für die pharmazeutische-, Agro-, Material- und Naturstoffchemie.^[20]

Sonogashira-Reaktionen an polyhalogenierten Verbindungen sind schon seit längerem Teil vielfacher Untersuchungen. Die Anwendungen reichen von der Entwicklung neuer Synthesemethoden, über die Naturstoffchemie bis hin zur Synthese neuer organischer Materialien. So nutzten z.B. Ackermann und andere Arbeitsgruppen die regioselektive Alkinylierung zur Synthese von Indolen.^[21] Die Gruppe um López setzte die selektive Sonogashira-Reaktion für die Synthese von Callyberin A und weiterer Verbindungen dieser Naturstoffklasse ein (Abb. 7).^[22]

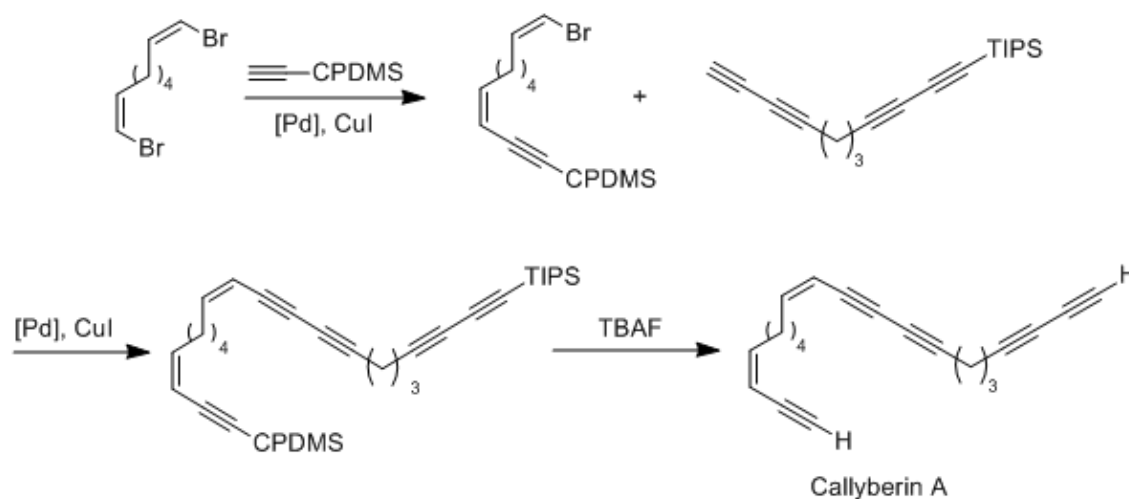


Abbildung 7: Synthese von Callyberin A

Die Synthese von Polymeren und Oligomeren bestehend aus sp^2 - und sp - hybridisiertem Kohlenstoff mittels Sonogashira-Reaktion ist aufgrund ihrer Materialeigenschaften

gegenwärtig von besonderem Interesse. Polyarylethynylene (PAE's) und die entsprechenden Oligomere (OAE's) haben aufgrund ihrer starken Konjugation halbleitende Eigenschaften und können als „molekulare Kabel“ angesehen werden.^[23] Mögliche Anwendungen finden sie als Rezeptoren, in Flüssigkristalldisplays (LCD's) und lichtemittierenden Dioden (LED's).^[24]

Peralkinylierte Arylsysteme stellen eine weitere interessante Stoffgruppe dar.^[25] Die Gruppe um Vollhardt synthetisierte im Jahr 1986 das Hexaethynylbenzen mittels Sonogashira-Reaktion.^[26] Seitdem wurden viele weitere peralkinylierte Verbindungen, wie z.B. Thiophene^[27], Pyrrole^[28], Cyclobutadiene^[29], peralkinylierte Ferrocene^[30] und verschiedene konjugierte Systeme, die von peralkinylierten Benzenen^[31] abgeleitet sind, hergestellt. Potentielle Anwendung finden diese Verbindungen vor allem im Bereich der Optik und Elektronik.^[32]

Peralkinylierte sechsgliedrige Heterozyklen sind hingegen in der Literatur nur wenig zu finden. Bunz et al. berichteten über die Synthese von Octaethynylphenazin, Hexaethynylchinoxalin^[33] sowie Hexaethynyl[2,3-g]pyrazin^[34]. Weiterhin sind peralkinylierte Tetrapyrazinoporphyrazine^[35], Triazine^[36] und Pyrimidine^[37] in der Literatur bekannt. 2011 publizierten Vollhardt et al. die Synthese des TMS geschützten 2,3,5,6-Tetraethynylpyridins.^[38]

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Synthese verschiedener peralkinylierter Pyridine ausgehend von den entsprechenden perchlorierten Pyridinen mittels Sonogashira-Reaktion dargestellt. Die bessere Verfügbarkeit und die verminderte Neigung zu Nebenreaktionen wie z.B. der Dehalogenierung, die zu geringer substituierten Verbindungen führt, macht Arylchloride zu idealen Startmaterialien. Demgegenüber steht die geringere Reaktivität von Chlorarylen in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen, was eine intensive Katalysatortestung und Optimierung erfordert. Die entwickelten Katalysatorsysteme für die Polyalkinylierung von Pyridinen wurden weiterhin für die Peralkinylierung mehrfach chlorierter Benzene getestet. Die optischen Eigenschaften ausgewählter Pyridin- und Benzenderivate wurden mittels UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie bestimmt und miteinander verglichen.

2.1 Sonogashira-Reaktion an Pentachlorpyridin

Die Sonogashira-Reaktion an mehrfach halogenierten Arenen wurde in der Vergangenheit oft mittels $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ durchgeführt.^[39] Eine Optimierung bezüglich der Reaktionsbedingungen oder Katalysatoren, aufgrund der hohen Aktivität der eingesetzten Bromide und Iodide, wurde oft nicht durchgeführt. Relativ lange Reaktionszeiten und teilweise unerwünschte Nebenreaktionen aufgrund der Reaktionsbedingungen waren oft die Folge.^[40] Durch die erheblich stärkere Kohlenstoff-Chlor-Bindung sind die oben genannten Katalysatorvorstufen in der Regel nicht aktiv und eine Optimierung der Reaktion ist notwendig.

Für ein erstes Katalysatorscreening wurden zunächst drei bekannte Katalysatoren, die sich in der Literatur als geeignete Systeme für die Sonogashira-Reaktion erwiesen haben, genutzt. Abbildung 8 und Tabelle 1 fassen die Ergebnisse der Optimierung zusammen.

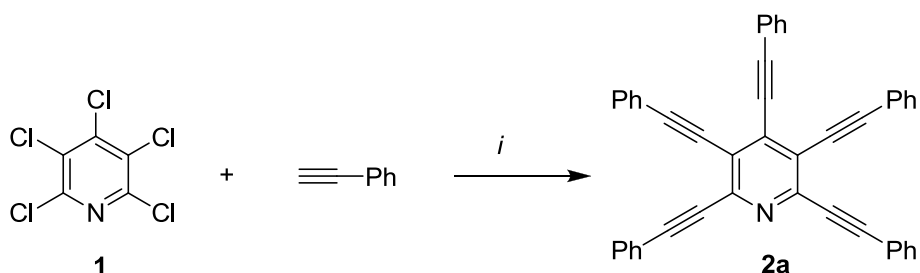


Abbildung 8: Optimierung – Synthese von **2a**; *i*: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, Ligand, CuI , Base, 1,4-Dioxan, Phenylacetylen (7 Äq.) $80\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 1: Optimierung – Synthese von **2a**

	[Pd] [mol%]	Ligand (mol %)	Base	CuI [mol%]	Reaktions- zeit [h]	Ausbeute [%]
1	5	L1 (10)	HN(<i>i</i> Pr) ₂	5	20	-
2	5	L2 (10)	HN(<i>i</i> Pr) ₂	5	10	84
3	5	L3 (10)	HN(<i>i</i> Pr) ₂	5	10	96
4	5	L3 (10)	Cs ₂ CO ₃	-	10	12
5	1	L3 (2)	HN(<i>i</i> Pr) ₂	1	20	6
6	4	L3 (8)	HN(<i>i</i> Pr) ₂	3	10	95
7	3	L3 (6)	HN(<i>i</i> Pr) ₂	2	10	91

Tabelle 1 zeigt, dass für den Erfolg der Reaktion stark basische, sterisch anspruchsvolle Liganden notwendig sind, während Pd(PPh₃)₄ inaktiv ist. Die Oxidative Addition von Arylchloriden in Kupplungsreaktionen stellt in der Regel den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysezyklusses dar. Die Verwendung von starken σ -Donorliganden führt zu elektronenreichen Palladium(0)komplexen, die leichter eine Oxidative Addition eingehen. Sie sind somit von entscheidender Bedeutung für den Erfolg der Reaktion.

Buchwald und Beller berichteten unabhängig voneinander das Kupfer(I)-iodid für die Sonogashira-Reaktion an Chlorarylen nicht notwendig ist bzw. die Reaktion sogar inhibieren kann.^[41] Außerdem berichteten die Autoren, dass der Einsatz anorganischer Basen vorteilhafter sei. Die Anwendung der Bedingungen von Buchwald (Tab.1; Zeile 4) führte jedoch zu einer starken Reduzierung der Ausbeute und zeigte, dass für diese Reaktion der Einsatz von Amin als Base und CuI als Co-Katalysator notwendig ist.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Katalysatormenge und Co-Katalysatormenge für die Reaktion untersucht. Die Reduzierung der Palladiumkonzentration auf 1 mol% führte zu einer erheblichen Verringerung der Ausbeute. Verwendung von 3 mol% bzw. 4 mol% sorgte für eine geringe Reduzierung der Ausbeute auf 91% und 95%. Weitere

Reaktionen wurden daher mit 4 mol% der Palladiumvorstufe und 3 mol% Kupferiodid durchgeführt.

Mittels der optimierten Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Pentaalkinylierte Pyridine hergestellt (vgl. Abb. 9; Tab. 2). Es zeigte sich, dass die Umsetzung mit Phenylacetylen die höchste Ausbeute ergibt. Arylalkine mit elektronenschiebenden Substituenten oder langen Alkylketten waren in der Reaktion etwas weniger aktiv, als Alkine mit elektronenziehenden Substituenten. Partiiell alkinylierte Pyridine mit elektronenziehenden Substituenten können während der Reaktion das Pyridin stärker für die folgenden Alkinylierungen aktivieren als die entsprechenden Alkine mit elektronenschiebenden Substituenten. Dafür spricht auch die kürzere Reaktionszeit für das Fluorderivat. Für Verbindung **2f** war eine längere Reaktionszeit, aufgrund der geringen Aktivität von Alkylacetylenen in Sonogashira-Reaktionen,^[41a] notwendig.

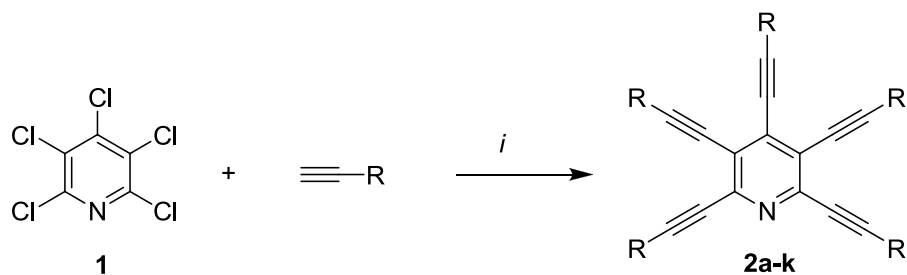

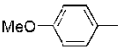
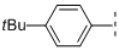
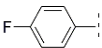



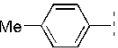
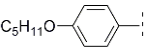
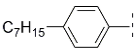


Abbildung 9: Synthese von **2a-k**; *i*: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, X-Phos, CuI, HNiPr , 1,4-Dioxan, Alkin (7 Äq.)

Tabelle 2: Synthese von **2a-k**

Produkt	Alkin [R]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
2a		80	10	95
2b		80	10	66
2c		80	10	89
2d		80	8	88
2e		90	10	71
2f	C_6H_5	90	20	63
2g		80	10	79
2h		80	10	89
2i		90	10	80
2j		80	10	53
2k		80	10	40

Abgesehen von Verbindung **2f** zeichnen sich die Verbindungen durch eine sehr starke, blaue Fluoreszenz aus, wenn sie von ultraviolettem Licht angeregt werden. Die optischen Eigenschaften werden im Kapitel 2.4 detailliert besprochen.

Alle Verbindungen konnten mit den gängigen spektroskopischen Methoden charakterisiert werden. Besonders geeignet für die Untersuchung der Produkte erwies sich das ^{13}C -NMR-Experiment, das charakteristische Signale für die Dreifachbindungen

im Bereich von 76 ppm – 104 ppm aufwies. Aufgrund der Symmetrie der Pyridinverbindungen erhält man insgesamt sechs unterschiedliche Signale – zwei für die Alkynylgruppen in 2- und 6-Position; zwei für die Alkynylgruppe in 3- und 5-Position sowie zwei Signale mit geringerer Intensität für die Dreifachbindung an der 4-Position des Pyridins. Desweiteren ergeben sich durch die Symmetrie drei typische quartäre Signale für den Pyridinkern. Durch diese Betrachtungen konnten die erhaltenen Verbindungen zweifelsfrei den gewünschten vollständig alkylierten Verbindungen zugeordnet werden und die Bildung möglicher, geringer alkylierter Pyridine ausgeschlossen werden.

Zusätzlich konnte von Verbindung **2g** eine Röntgenkristallstruktur angefertigt werden (Abb. 10). Die Moleküle sind im Kristall in Schichten übereinander angeordnet. Die einzelnen Schichten sind in horizontaler Richtung gegeneinander verdreht (vgl. Abb. 11). Interessanterweise sind die Arylgruppen deckungsgleich angeordnet. Alle Tolygruppen im Molekül sind unterschiedlich stark aus der Ebene des Pyridins verdreht. Vier der fünf Tolygruppen sind nur leicht verdreht ($0^\circ - 5^\circ$). Eine Tolygruppe in der 3-Position des Pyridins ist stärker aus der Pyridinebene verdreht ($\sim 15^\circ$).

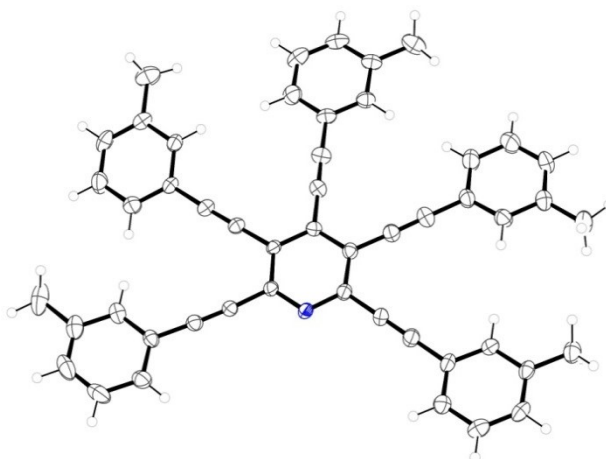


Abbildung 10: ORTEP Darstellung von Verbindung **2g**

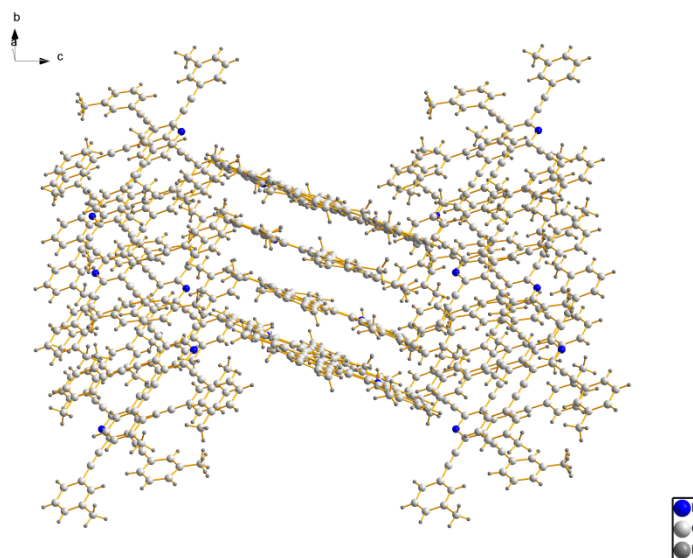


Abbildung 11: Kristallgitter von **2g**

2.2 Positionsselektive Sonogashira-Reaktionen an polychlorierten Pyridinen

Der größte Teil von Naturstoffen und Pharmazeutika basiert auf substituierten Heterozyklen. Die selektive Funktionalisierung von Heterozyklen zum Aufbau komplexer heterozyklischer Systeme ist daher von besonderem Interesse bei vielen Forschungsgruppen.^[42] Einen besonderen Stellenwert haben in diesem Zusammenhang die positionsselektiven Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen. Ausgehend von relativ einfachen halogenierten Heterozyklen, erlaubt dieser Reaktionstyp die selektive Funktionalisierung mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Nukleophilen.^[12, 20b] Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Potential positionsselektiver Sonogashira-Reaktionen an polychlorierten Pyridinen untersucht.

2.2.1 Sonogashira-Reaktion an 2,3,5,6-Tetrachlor-4-isopropoxypyridin

Um die Reaktivität des perchlorierten Pyridins zu reduzieren, wurde Tetrachlorpyridin **4** ausgehend von Pentachlorpyridin **1** synthetisiert (vgl. Abb. 12). Dieses Molekül sollte aufgrund seiner sterischen und elektronischen Eigenschaften positionselektive Reaktionen am Pyridin ermöglichen. Bei der Isopropoxygruppe handelt es sich um einen π -Donor-Substituenten, der die Aktivität des Pyridins in Bezug auf Kupplungsreaktionen verringert. Durch den sterischen Anspruch der Isopropoxygruppe wird außerdem ein Angriff an die 3-Position des Pyridins erschwert.

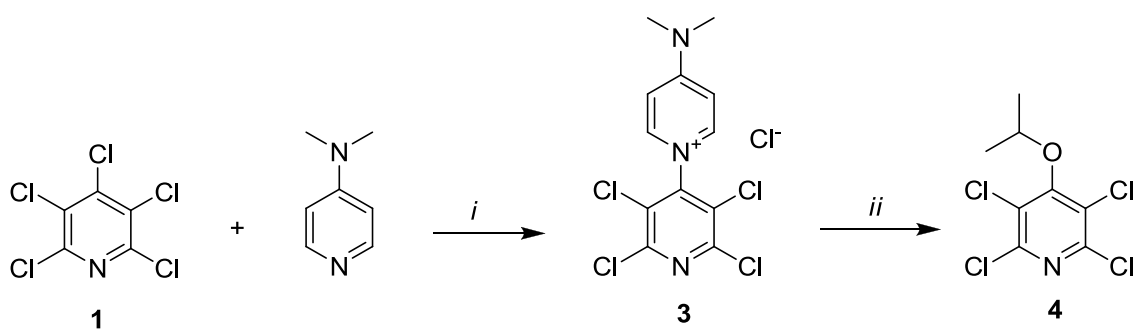


Abbildung 12: Synthese von **4**; *i*: *o*-Dichlorbenzen, *ii*: NaOiPr, HOiPr

Für die Synthese von Produkt **4** wurde die Synthesemethode von A. Schmidt et al. gewählt.^[43] Hierbei handelt es sich um eine 2-stufige Synthese, die sich durch eine hohe Selektivität auszeichnet. Die direkte Umsetzung von Natriumisopropylat mit Pentachlorpyridin **1** führt zu einem Gemisch aus 2- und 4-substituierten Isomeren,^[44] die sich nur schwer trennen lassen. Bei der verwendeten zweistufigen Variante von Schmidt et al. konnte kein in 2-Position substituiertes Regioisomer beobachtet werden.

Für die Synthese von 3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-dialkylpyridinen (**5a-e**) wurde Pd(PPh₃)₄ in Gegenwart von 2,4 Äquivalenten Phenylacetylen bei 100°C eingesetzt. Mit diesen Reaktionsbedingungen wurden fünf entsprechende Verbindungen in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert (vgl. Abb. 13, Tab. 3).

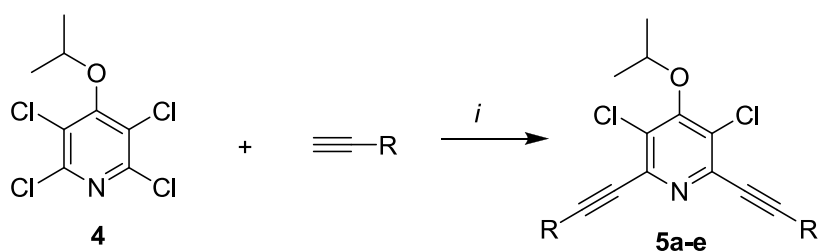


Abbildung 13: Synthese von **5a-e**; *i*: Pd(PPh₃)₄, CuI, Alkin (2,4 Äq.), HN*i*Pr₂, 1,4-Dioxan

Tabelle 3: Synthese von **5a-e**

Produkt	Alkin [R]	Ausbeute [%]
5a		64
5b		72
5c		67
5d		78
5e		59

Für die vierfache Alkinylierung ist aufgrund der Isopropoxygruppe in der 4-Position und der hohen Elektronendichte der 3- bzw. 5-Position die Verwendung eines aktiveren Katalysators als Pd(PPh₃)₄ notwendig. Wie schon beim Pentachlorpyridin **1** zeigte sich, dass PdCl₂(CH₃CN)₂ und X-Phos als Ligand in 1,4-Dioxan ein ideales System für die vollständige Alkinylierung darstellen. Mit diesen Bedingungen gelang die Synthese von vierfach alkinylierten Produkten in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. Alkine mit elektronenziehenden als auch elektronenschiebenden Substituenten konnten für die Reaktion eingesetzt werden (vgl. Abb.14, Tab. 4).

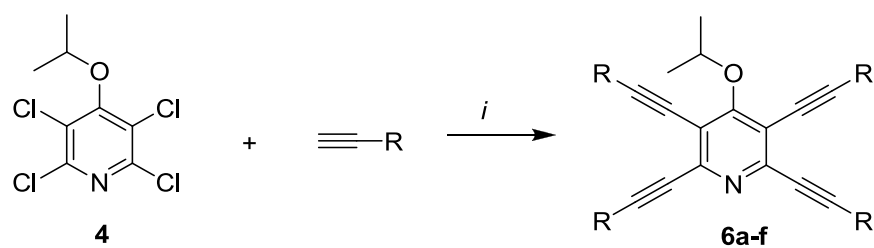


Abbildung 14: Synthese von **6a-f**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, X-Phos, CuI, 1,4-Dioxan, HN*i*Pr₂, Alkin (5,5 Äq.)

Tabelle 4: Synthese von **6a-f**

Produkt	Alkin [R]	Ausbeute [%]
6a		82
6b		70
6c		74
6d		96
6e		88
6f		78

Die dialkinylierten Produkte konnten für die Synthese von tetraalkinylierten Produkten eingesetzt werden. Unter Verwendung von 2 mol% PdCl₂(CH₃CN)₂ und 4 mol% X-Phos in Gegenwart von 2,4 Äquivalenten des Alkins wurden zwei Verbindungen in sehr guten Ausbeuten isoliert.

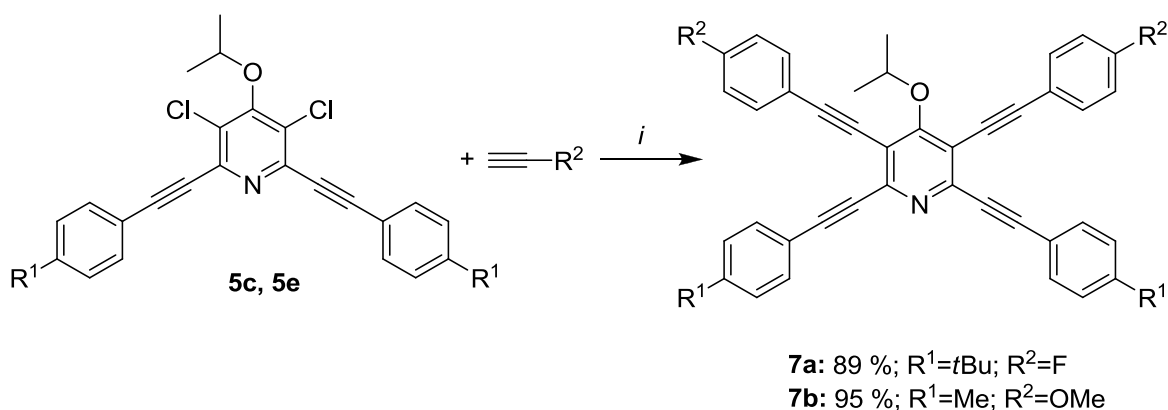


Abbildung 15: Synthese von **7a** und **7b**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, X-Phos, CuI, 1,4-Dioxan, HN*i*Pr₂, Alkin (2,4 Äq.)

2.2.2 Sonogashira-Reaktion an 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin

Während der Anfertigung dieser Doktorarbeit veröffentlichten Vollhardt et al. die Synthese vom TMS-geschützten 2,3,5,6-Tetraethynylpyridin, welches sie für Cobalt-katalysierte Folgereaktionen einsetzen.^[38] Jedoch wurde in dieser Synthese das nur schwer zugängliche Tetrabrompyridin eingesetzt und das Produkt wurde in moderaten Ausbeuten isoliert. Daher erschien es sinnvoll eine Verbesserung der Synthese, ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin, zu entwickeln. Außerdem war eine positionselektive Synthese kein Bestandteil der Arbeit von Vollhardts Gruppe.

Aufgrund der guten Ergebnisse hinsichtlich der Selektivität und Ausbeute mit Verbindung **4** wurde die Möglichkeit positionselektiver Alkinylierungen ohne eine Isopropoxygruppe in 4-Position untersucht. Die relativ großen Elektronendichteunterschiede zwischen der 2- und 3-Position sollten ausreichen, selektive Reaktionen zu ermöglichen. In der Literatur sind zudem mehrere Beispiele für selektive Kupplungsreaktionen mit 2,3- bzw. 2,5-Dichlorpyridinen bekannt.^[45]

Die Übertragung der entwickelten Reaktionsbedingungen auf 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin führte zu moderaten bis guten Ausbeuten der entsprechenden 2,6-Dialkynyl-3,5-dichlorpyridinen (**9a-g**). Im Zuge dieser Arbeit wurden acht entsprechende Verbindungen synthetisiert (vgl. Abb. 16, Tab. 5). Für die Synthese wurden Arylalkine mit elektronenziehenden oder -schiebenden Substituenten, Alkylalkine und, mit Triisopropylsilylgruppen geschützte, Alkine verwendet.

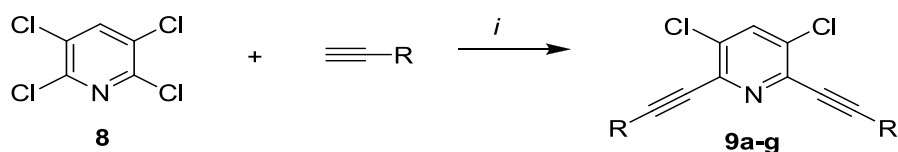


Abbildung 16: Synthese von **9a-g**; *i*: Pd(PPh₃)₄, CuI, 1,4-Dioxan, HNiPr₂, Alkin (2,4 Äq.)

Tabelle 5: Synthese von **9a-g**

Produkt	Alkin [R]	Ausbeute [%]
9a		75
9b		78
9c		64
9d		68
9e		70
9f	C_4H_9-	78
9g	$Si(iPr)_3-$	54

Die Reaktionsbedingungen für die vierfache Alkinylierung aus Kapitel 2.2.1 konnten auch auf das verwendete Tetrachlorpyridin übertragen werden und lieferten verschiedene 2,3,5,6- Tetraalkinylpyridine in moderaten bis sehr guten Ausbeuten.

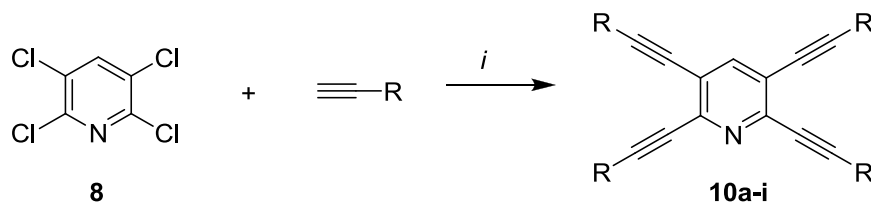


Abbildung 17: Synthese von **10a-i**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, X-Phos, CuI, 1,4-Dioxan, HNiPr₂, Alkin (5,5 Äq.)

Tabelle 6: Synthese von **10a-i**

Produkt	Alkin [R]	Ausbeute [%]
10a		96
10b		93
10c		77
10d		65
10e		69
10f		52
10g		85
10h		85
10i		62

Weiterhin konnten ausgehend von den zweifach substituierten Produkten, tetraalkinylierte Produkte mit zwei unterschiedlichen Alkinylgruppen in guten Ausbeuten synthetisiert werden.

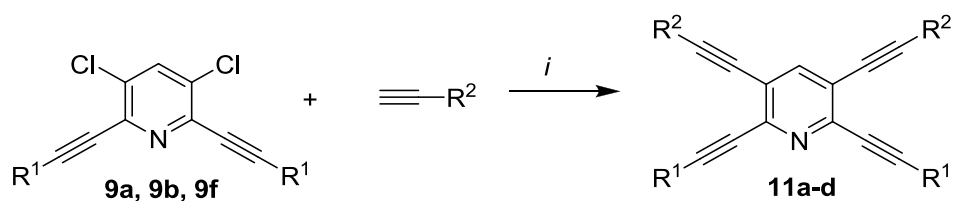


Abbildung 18: Synthese von **11a-d**; *i*: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, X-Phos, CuI, HNiPr_2 , 1,4-Dioxan, Alkin (2,4 Äq.)

Tabelle 7: Synthese von **11a-d**

Produkt	[R ¹]	[R ²]	Ausbeute [%]
11a			84
11b			81
11c			78
11d			72

2.3 Sonogashira-Reaktion an mehrfach chlorierten Benzenen

Polyalkinylierte Benzene sind in den letzten Jahren in den Fokus der Wissenschaft getreten. Sie werden z.B. als Kernstrukturen für dendritische Verbindungen^[46] oder als diskotische Flüssigkristalle^[47] eingesetzt. Weitere potentielle Anwendung finden sie als organische Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften^[48] oder als mögliche Ausgangsstoffe neuer zweidimensionaler Kohlenstoffnetzwerke^[49] wie z.B. dem Graphin oder Graphdiin, die sich ausschließlich aus sp- und sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen aufbauen.^[50]

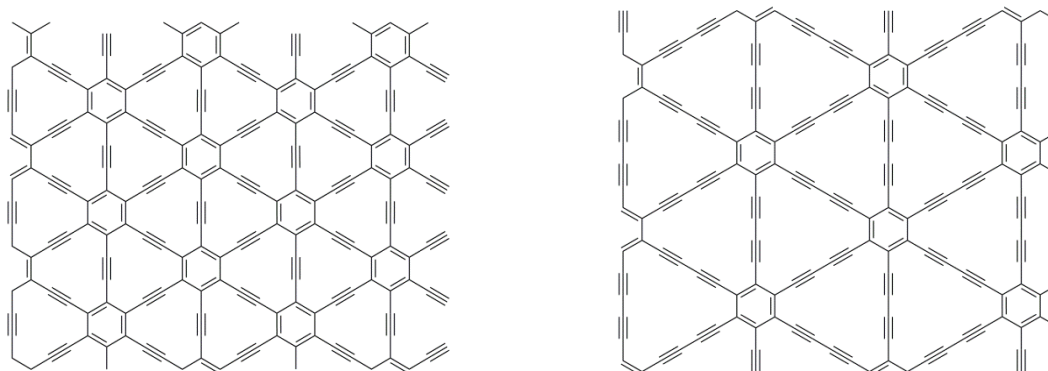


Abbildung 19: 2D-Kohlenstoffnetzwerke; (links: Graphin, rechts: Graphdiin)

In der Regel werden diese Verbindungen mittels Sonogashira-Reaktion an mehrfach bromierten bzw. iodierten Benzenen^[51] oder mittels Diels-Alder-Reaktion^[52] hergestellt. Nachteilig bei diesen Reaktionen sind jedoch relativ lange Reaktionszeiten (Reaktion bei hohen Temperaturen, für mehrere Tage) sowie ungewollte Nebenreaktionen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.^[53]

In dieser Arbeit wurde die entwickelte Methodik, die zur Synthese von mehrfach alkylierten Pyridinen führte, auf chlorierte Benzene übertragen.

2.3.1 Sonogashira-Reaktion an Hexachlorbenzen

Für die Synthese von Hexaphenylethynylbenzenen wurden zunächst die gleichen Reaktionsbedingungen, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, verwendet. Aufgrund der zusätzlichen Kohlenstoff-Chlor-Bindung wurde die Menge des eingesetzten Alkins von 7 Äquivalenten auf 8 Äquivalente erhöht. Mit diesen Bedingungen wurde eine moderate Ausbeute von 36 % erzielt. Die Reduzierung der Ausbeute ist auf die höhere Elektronendichte im Hexachlorbenzen im Vergleich zum Pentachlorpyridin zurückzuführen. Die erhöhte Elektronendichte am Kohlenstoffatom erschwert die Oxidative Addition, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C, die Verlängerung der Reaktionszeit auf 20 h sowie eine leichte Erhöhung der Palladium- und Ligandenkonzentration auf 5 mol% $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ bzw. 10 mol% X-Phos, konnte das gewünschte Produkt mit 93 % Ausbeute isoliert werden. Mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen, wurden verschiedene Hexaalkinylbenzene synthetisiert (vgl. Abb. 20, Tab. 8).

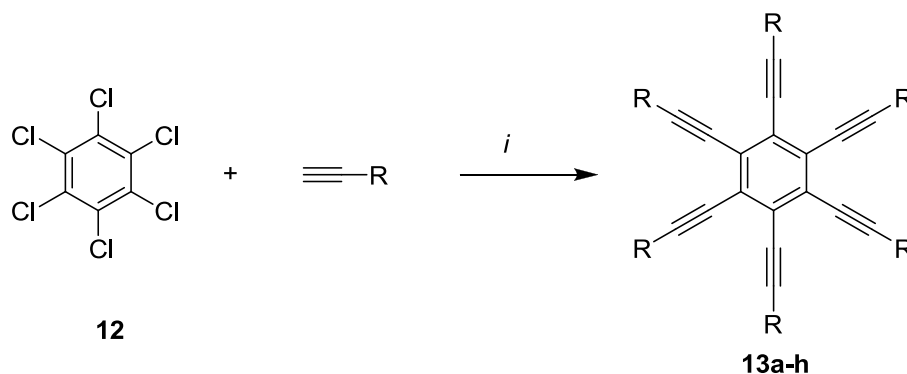

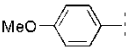
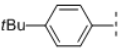
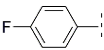





Abbildung 20: Synthese von **13a-h**; *i*: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, X-Phos, CuI, 1,4-Dioxan, HNiPr_2 , Alkin (8 Äq.)

Tabelle 8: Synthese von Hexaalkinylbenzenen **13a-h**

Produkt	Alkin [R]	Ausbeute [%]
13a		93
13b		54
13c		81
13d		89
13e		61
13f	C ₄ H ₉ –	14
13g		73
13h		87

Mit den entwickelten Reaktionsbedingungen konnten Aryl-, Thiophen-3-yl- als auch Alkyl substituierte Acetylene eingesetzt werden. Abgesehen von Verbindung **13f** konnten die entsprechenden Hexaalkinylbenzene in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Wie schon beim Pentachlorpyridin **1** ergab die Reaktion mit Phenylacetylen die höchste Ausbeute. Alkine mit elektronenschiebenden Substituenten liefern etwas geringere Ausbeuten als Alkine mit elektronenziehenden Substituenten. Die Verwendung von 1-Hexin führt zu einer Reduzierung der Ausbeute auf 14 %.

Mittels ¹³C-NMR – Spektroskopie konnten die Verbindungen zweifelsfrei identifiziert werden. Aufgrund der hohen Symmetrie der Moleküle werden ausschließlich die Signale eines Alkinylrestes sowie eines quartären Kohlenstoffatoms, das vom zentralen Benzenring stammt, erhalten. Niedriger alkinylierte Derivate besitzen eine andere

Symmetrie und liefern daher Signale mehrerer Alkynylreste, sowie verschiedene Signale für die Kohlenstoffatome des Benzenkerns (vgl. Kap. 2.3.2 bzw. 2.3.3).

Weiterhin wurden von der Verbindung **13g** Kristalle erhalten, die für eine Anfertigung einer Röntgenkristallstruktur geeignet waren (vgl. Abb. 21). Die Kristalle bilden im Kristallgitter gewellte Schichten (vgl. Abb. 22). Die *m*-Tolylgruppen sind um ca. 16 ° aus der Ebene des zentralen Benzenrings verdreht. Diese Auslenkung des peripheren Arylrings gegenüber dem zentralen Benzenring liegt innerhalb der Winkel, die für ein Donor-Akzeptor-Hexaalkynylbenzen von Wortmann et al. beschrieben wurden (1 ° - 26 °).^[32e]

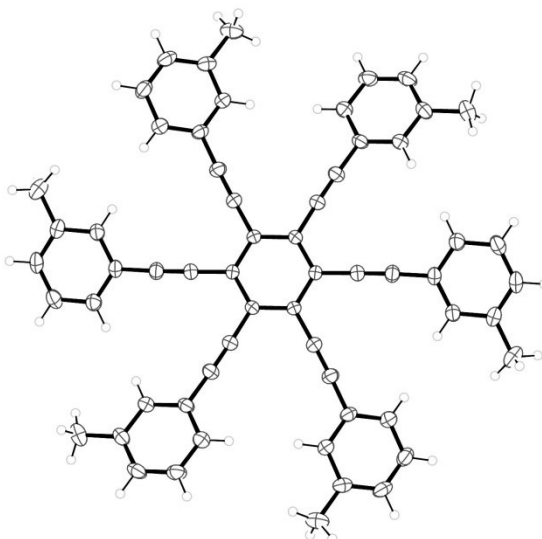


Abbildung 21: ORTEP Abbildung der Verbindung **13g**

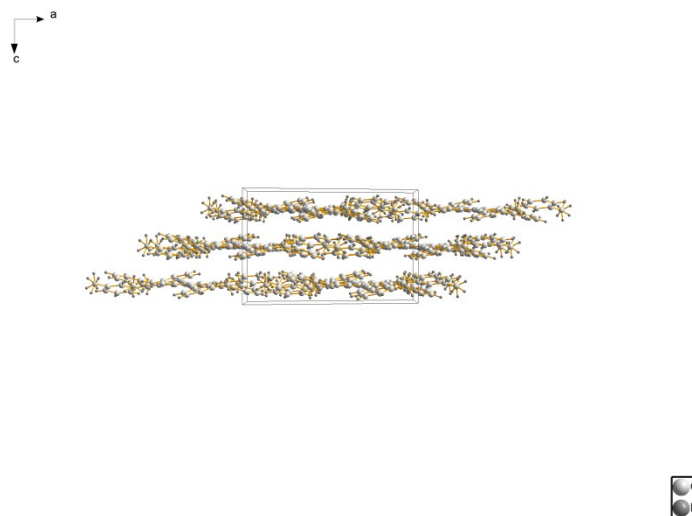


Abbildung 22: Kristallgitter von **13g**

Die Verwendung des entsprechenden Hexachlorbenzens als Startmaterial, die kürzere Reaktionszeit sowie der Einsatz einer geringeren Katalysatormenge bei gleichzeitig höheren Ausbeuten stellt somit eine deutliche Verbesserung gegenüber den bekannten Synthesemethoden dar.

2.3.2 Sonogashira-Reaktion an Pentachlorbenzen

Die Reaktionsbedingungen aus Kapitel 2.3.1 wurden analog für die Sonogashira-Reaktion am Pentachlorbenzen mit Phenylacetylen getestet. Mit einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration um 1 mol% auf 6 mol% und einer Ligandenkonzentration von 12 mol%, bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen, ergab die Reaktion eine isolierte Ausbeute von 75 %. Die Notwendigkeit der höheren Katalysatorkonzentration beruht auf einer leicht erhöhten Elektronendichte im Benzenring, verursacht durch das Fehlen eines elektronenziehenden Chloratoms.

Mit den angepassten Reaktionsbedingungen konnten verschiedene Penta(arylethynyl)benzene, synthetisiert werden (vgl. Abb.23, Tab. 9). Ein Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Ausbeute ist nicht zu beobachten. Die beste

Ausbeute lieferte die Umsetzung von 4-*tert*-Butylphenylacetylen und *p*-Tolylacetylen mit 89 %. Die niedrigste Ausbeute ergab die Reaktion mit 3-Ethynylthiophen mit 68 %.

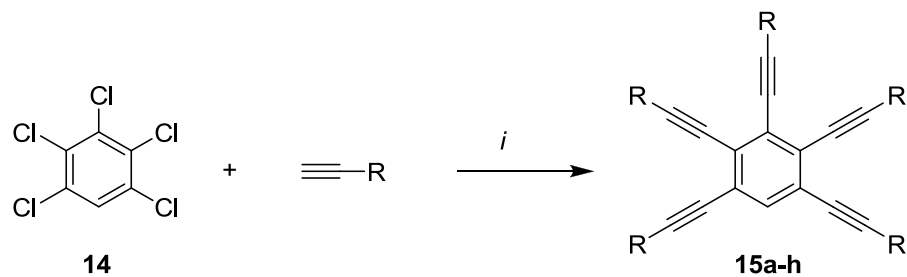


Abbildung 23: Synthese von **15a-h**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, X-Phos, CuI, 1,4-Dioxan, HN*i*Pr₂, Alkin (7 Äq.)

Tabelle 9: Synthese von **15a-h**

Produkt	Alkin [R]	Ausbeute [%]
15a		75
15b		73
15c		89
15d		73
15e		68
15f		89
15g		69
15h		72

Mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Experiments ließ sich die vollständige Umsetzung zum Pentaalkinylbenzen sehr leicht nachvollziehen. Kennzeichnend für diese Verbindungsklasse sind sechs verschiedene Signale für die drei elektronisch unterschiedlichen Dreifachbindungen, sowie ein einzelnes CH-Atom des zentralen Benzenrings im Bereich von 131 – 134 ppm. Das entsprechende Proton findet man im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich von 7.58 – 7.68 ppm.

2.3.3 Sonogashira-Reaktion an Tetrachlorbenzen

Die Alkinylierung des Tetrachlorbenzens ergab unter Verwendung von $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, mit X-Phos als Ligand und CuI als Co-Katalysator gute bis ausgezeichnete Ausbeuten für die Synthese von Tetraalkinylbenzenen (vgl. Abb. 24, Tab. 10). Der Einsatz von 5 mol% $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ in Gegenwart von 10 mol% X-Phos zeigte die besten Resultate. Andere stark basische und sterisch anspruchsvolle Phosphinliganden waren in der Reaktion inaktiv. Eine Verminderung der Katalysatorkonzentration führte zu einer Verringerung der Ausbeute. Das Gleiche gilt für den Verzicht von CuI als Co-Katalysator.

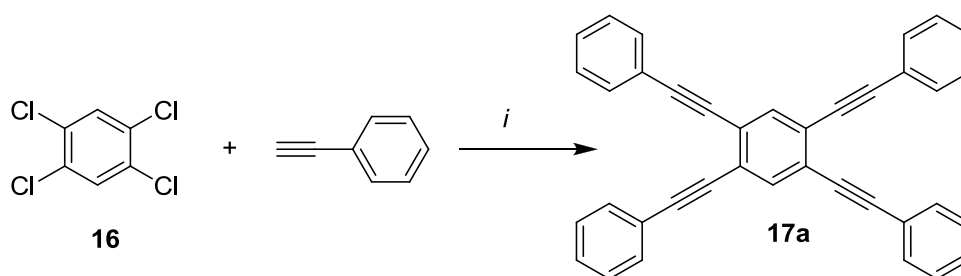


Abbildung 24: Optimierung – Synthese von **17a**; *i*: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, Ligand, CuI , HNiPr_2 , 1,4-Dioxan, 100 °C, 20 h, Phenylacetylen (8 Äq.)

Tabelle 10: Optimierung – Synthese von 17a

	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ [mol %]	Ligand (mol %)	CuI [mol%]	Ausbeute [%]
1	5	L2 (10)	5	Traces
2	5	L3 (10)	5	82
3	5	L4 (10)	5	-
4	5	L5 (10)	5	-
5	6	L3 (12)	-	20
6	4	L3 (8)	5	50
7	3	L3 (6)	5	44
8	1	L3 (5)	5	36

Mit Hilfe der optimierten Bedingungen konnten verschiedene vierfach alkylierte Verbindungen hergestellt werden. Mit den Reaktionsbedingungen können Alkine mit unterschiedlichen Arylgruppen, mit einer Triethylsilylgruppe geschützte Alkine sowie Alkylalkine umgesetzt werden. Wie in den vorherigen Reaktionen führte jedoch die Verwendung von 1-Hexin zu einer Abnahme der Ausbeute auf 29 %. Die übrigen Alkine konnten in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden Produkten umgesetzt werden (vgl. Tab. 11).

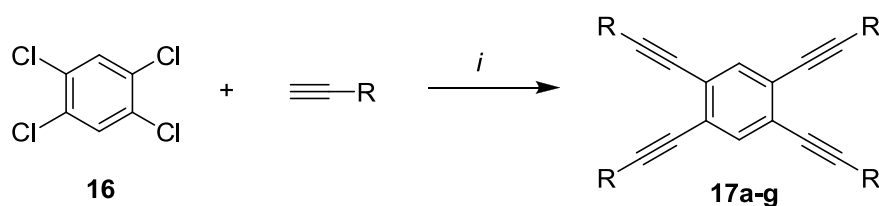

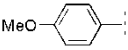
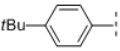
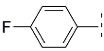


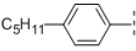


Abbildung 25: Synthese von **17a-g**; i: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, X-Phos, CuI, 1,4-Dioxan, HNiPr_2 , 100 °C, 20 h, Alkin (8 Äq.)

Tabelle 11: Synthese von 17a-g

Produkt	Alkin [R]	Ausbeute [%]
17a		82
17b		99
17c		70
17d		53
17e		85
17f		74
17g		99

Wie schon bei der Reaktion mit Pentachlorbenzen ist auch bei diesem Substrat kein Effekt, durch die Umsetzung von Arylalkinen mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten bezüglich der Ausbeute zu erkennen.

Die aufgenommenen NMR-Spektren eignen sich auch in diesem Fall zur eindeutigen Bestimmung der Produkte. Die beiden Protonen des zentralen Benzenrings ergeben aufgrund der Symmetrie des Moleküls ein charakteristisches Singulett im Bereich von 7.6 – 7.9 ppm im ^1H -Spektrum. Das entsprechende Kohlenstoffatom ist in dem für diese Verbindungen typischen Bereich zwischen 134 – 135 ppm zu finden. Außerdem findet man im ^{13}C -Spektrum zwei charakteristische Signale für die Dreifachbindung sowie ein quartäres Kohlenstoffsignal für den zentralen Benzenring. Eine Unterscheidung zu niedriger alkinylierten Produkten als Nebenprodukte konnte somit leicht vorgenommen

werden, da diese entweder mehr Signale für die Dreifachbindung oder/und mehr Signale für den zentralen Benzenring aufweisen würden.

2.4 Photophysikalische Eigenschaften ausgewählter Alkinylverbindungen

Um einen Einblick in die optischen Eigenschaften der Alkinylverbindungen zu erhalten, wurden Absorptions- und Emissionsspektren ausgewählter Verbindungen jeder Produktklasse analysiert. Zusätzlich wurden Quantenausbeuten der Verbindungen bestimmt. Der Einfluss von elektronenschiebenden und elektronenziehenden funktionellen Gruppen, innerhalb einer Verbindungsklasse, auf die Absorption und Emission wurde untersucht. Außerdem wurden geeignete Verbindungsklassen untereinander verglichen.

Die Abbildungen **26a-f** zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren der hergestellten Polyalkinylverbindungen. Dazu wurden Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen am Alkinylrest miteinander verglichen.

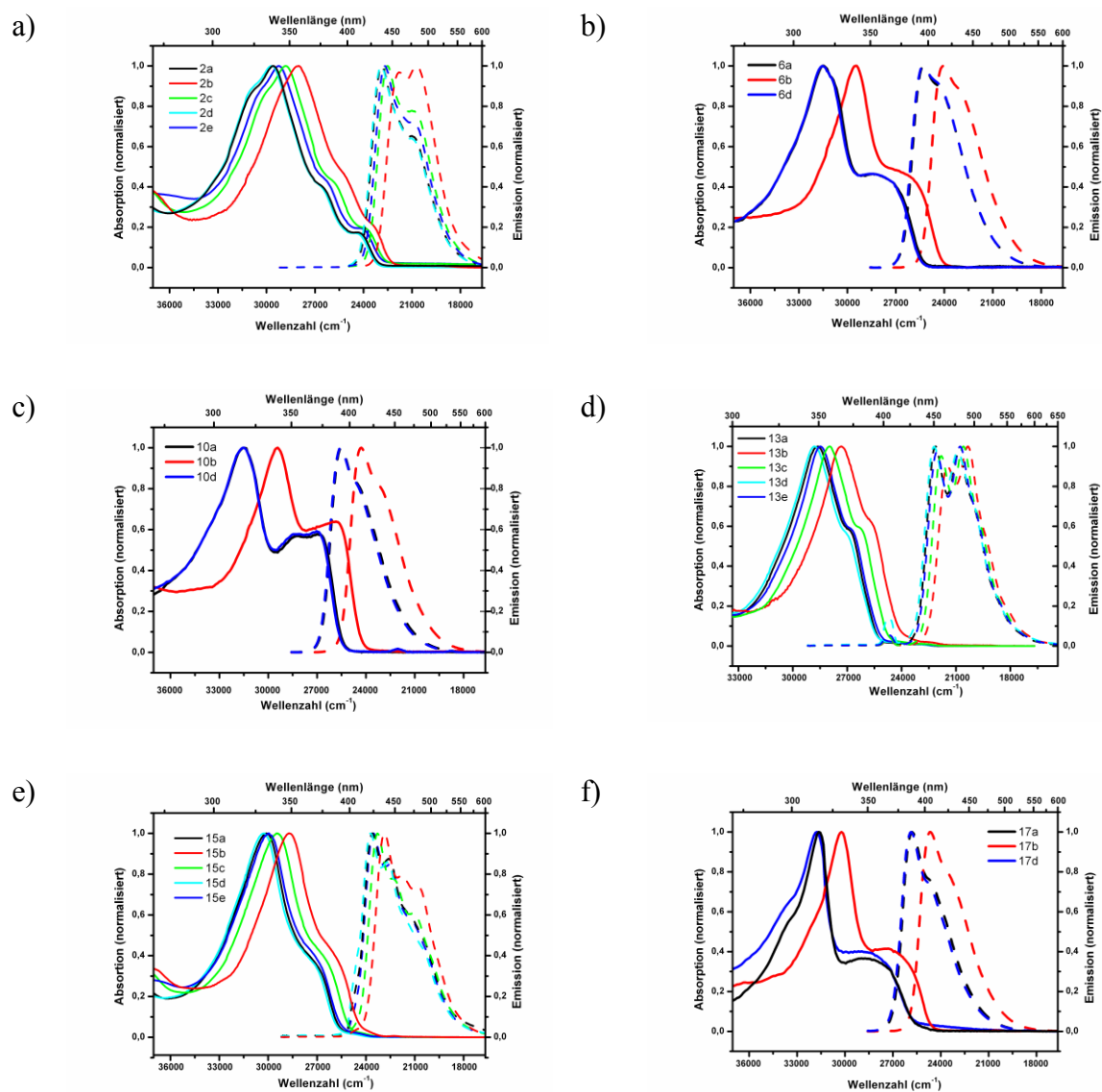


Abbildung 26: Absorptions- und Emissionsspektren ausgewählter Verbindungen (Absorption durchgezogene Linie; Emission gestrichelte Linie); a) 2a-2e; b) 6a, 6b, 6d; c) 10a, 10b, 10d; d) 13a-e; e) 15a-e; f) 17a, 17b, 17d

Alle gemessenen Verbindungen besitzen ein Absorptionsmaximum im Bereich von 315 nm – 366 nm. Zusätzlich sind im längerwelligen Bereich ein bzw. zwei Maxima mit geringerer Intensität zu finden. Die Pentaalkinylpyridine absorbieren bei den kleinsten Energien im Vergleich zu den übrigen Verbindungen ($S_1 \leftarrow S_0$ im Bereich von 407 nm – 421 nm). Die Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten (z.B. OMe) führt zu einer relativ starken Rotverschiebung der Spektren. Mit Abnahme der Donorstärke des Substituenten am Alkinylrest kommt es zur hypsochromen Verschiebung der Spektren (vgl. Abb. 26). Die Einführung des stark elektronegativen Fluorsubstituenten am Phenylring resultiert in einer geringen Blauverschiebung des Spektrums im Vergleich zum Phenylethynylrest. Die Elektronegativität des Fluors wird durch den +M-Effekt weitgehend ausgeglichen.

Im Emissionsspektrum befinden sich die Emissionsmaxima im Bereich von 387 nm – 466 nm. Außerdem ist bei kleineren Energien eine zweite Emissionsbande zu finden. Interessanterweise führt die Einführung des Methoxysubstituenten bei den Pentaalkinylpyridinen (Verb. **2b**, Abb. 26a) zu einer starken Intensitätserhöhung der 2. Bande im Vergleich zu Verbindung **2a**. Der gleiche aber abgeschwächte Effekt tritt bei den Verbindungen **2c** und **2e** auf. Der Methoxyrest führt auch bei den Hexaalkinylbenzenen (Verb. **13b**; Abb. 26d) zu einer Intensitätserhöhung von $\lambda_{em,2}$. Im Fall der Pentalkinylbenzene **15a-e** kann bei den Verbindungen mit donierenden Substituenten eine weitere Schulter erkannt werden. Die Intensität erhöht sich auch hier für die Banden, wenn sich ein Methoxyrest am Alkinylrest befindet. Im Fall der Tetraalkinylverbindungen **6**, **10**, **17** sind diese Effekte nicht zu erkennen.

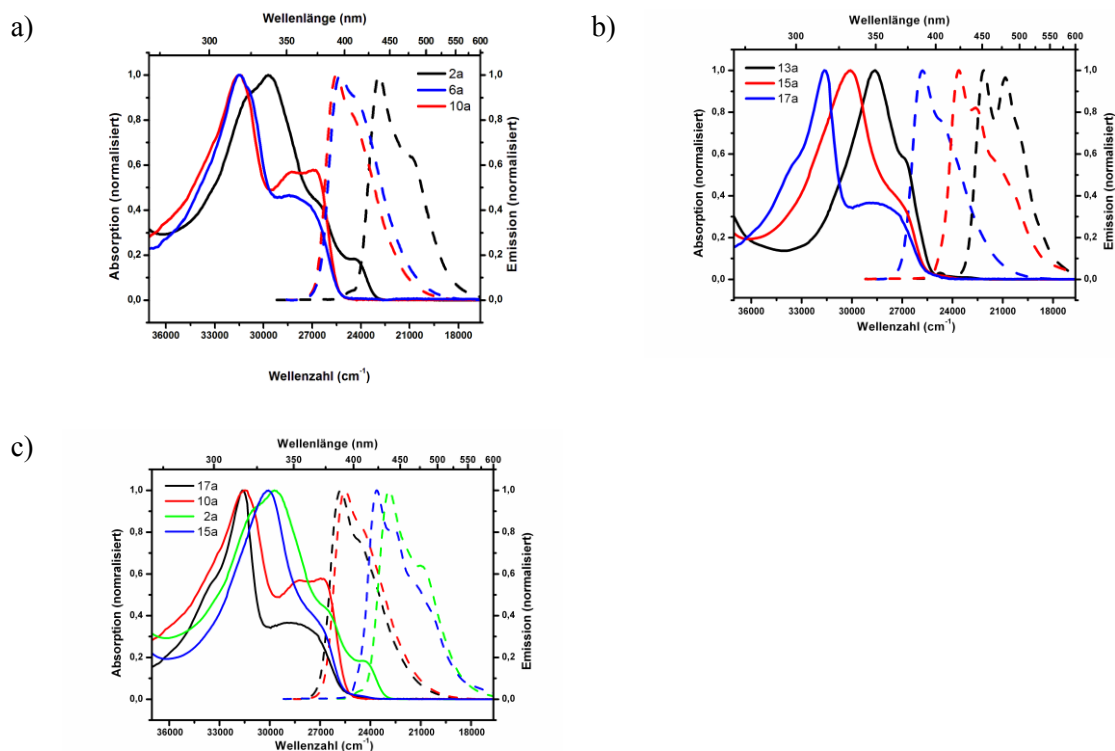


Abbildung 27: Vergleich unterschiedlicher Verbindungsklassen; a) Vergleich der Polyalkinylpyridine **2a**, **6a**, **10a**; b) Vergleich der Polyalkinylbenzene **13a**, **15a**, **17a**; c) Vergleich von Tetra- und Pentaalkinylpyridinen mit Tetra- und Pentaalkinylbenzenen **17a**, **10a**, **2a**, **15a**

In Abbildung 27a sind die unterschiedlichen Alkinylpyridine dargestellt. Aufgrund der stärkeren Konjugation durch den zusätzlichen Alkinylrestes absorbiert und emittiert das Penta(phenylethynyl)pyridin (**2a**) bei kleineren Energien als die Tetraalkinylpyridine (**6a**, **10a**). Die Substitution der 4-Position des Pyridins mit einer Isopropoxygruppe hat keinen Einfluss auf die $\lambda_{\text{abs,max}}$ - und $\lambda_{\text{em,max}}$ -Werte. Jedoch kann eine 3. Bande im längerwelligen Bereich gefunden werden und es erhöht sich die Intensität von $\lambda_{\text{abs},2}$ bei der Verbindung **10a** im Vergleich zu Verbindung **6a**.

Für die unterschiedlichen Polyalkinylbenzene verringert sich die Absorptions- und Emissionsenergie mit zunehmender Anzahl der Phenylethynylgruppen. Außerdem erhöht sich die Intensität von $\lambda_{\text{em},2}$ (vgl. Abb. 27b).

Im Vergleich von Penta(phenylethynyl)pyridin **2a** mit der entsprechenden Benzenverbindung **15a**, wird eine leichte bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren des Pyridinderivats sichtbar. Bei den jeweiligen Tetra(phenylethynyl)verbindungen ist kein Unterschied zwischen dem Pyridin- und Benzenderivat bezüglich der λ_{max} -Werte zu erkennen (vgl. Abb. 27c).

Zusätzlich wurden von den ausgewählten Verbindungen die Quantenausbeuten bestimmt. Die optischen Eigenschaften der ausgewählten Verbindungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Optische Eigenschaften ausgewählter Alkinylverbindungen

	$\lambda_{\text{abs},1}$ [nm]; (ϵ) ([10^{-4} M $^{-1}$ cm $^{-1}$])	$\lambda_{\text{abs},2}$ [nm]; (ϵ) ([10^{-4} M $^{-1}$ cm $^{-1}$])	$\lambda_{\text{abs},3}$ [nm]; (ϵ) ([10^{-4} M $^{-1}$ cm $^{-1}$])	$\lambda_{\text{em},1}$ [nm]	$\lambda_{\text{em},2}$ [nm]	$\lambda_{\text{em},3}$ [nm]	ϕ
2a	338 (11,0)	376 (4,6)	421 (1,4)	438	477	-	0,55
2b	356 (26,6)	396 (12,4)	421 (6,2)	459	483	-	0,81
2c	347 (20,1)	384 (9,3)	421 (3,9)	444	-	-	0,63
2d	337 (6,4)	372 (2,7)	407 (1,5)	436	-	-	0,47
2e	342 (17,9)	379 (8,0)	411 (3,6)	441	-	-	0,48
6a	317 (9,2)	352 (4,3)	-	395	-	-	0,31
6b	340 (9,3)	376 (4,4)	-	416	-	-	0,37
6d	317 (12,8)	352 (6,1)	-	395	-	-	0,30
10a	317 (10,0)	353 (5,7)	370 (5,8)	392	-	-	0,42
10b	340 (10,9)	387 (6,8)	-	412	-	-	0,45
10d	317 (11,4)	354 (6,6)	373 (6,6)	392	-	-	0,43
13a	349 (20,0)	371 (11,9)	-	452	480	-	0,43
13b	366 (22,2)	386 (12,6)	-	466	492	-	0,55
13c	357 (19,3)	379 (10,9)	-	459	486	-	0,44
13d	347 (16,6)	368 (9,6)	-	450	482	-	0,25
13e	351 (16,5)	371 (10,5)	-	453	478	-	0,27
15a	332 (11,9)	364 (7,3)	-	424	442	-	0,26
15b	349 (14,1)	380 (7,0)	-	437	459	481	0,53
15c	343 (11,6)	373 (7,0)	-	429	447	475	0,41
15d	330 (15,5)	371 (5,3)	-	421	441	-	0,43
15e	334 (11,2)	372 (4,3)	-	425	444	-	0,32
17a	317 (12,6)	347 (4,5)	-	388	-	-	0,45
17b	331 (13,3)	367 (5,5)	-	406	-	-	0,50
17d	315 (4,9)	345 (2,1)	-	387	-	-	0,39

Werden die Quantenausbeuten der gemessenen Verbindungen verglichen, ist festzustellen, dass die Substanzen mit einer elektronendonierenden Methoxygruppe die höchsten Quantenausbeuten innerhalb einer Verbindungsklasse aufweisen. Die Verbindung **2b** hat mit einer Quantenausbeute von 81 % den höchsten Wert. Die Quantenausbeuten der Pentaalkinylbenzene sind um ca. 50 % geringer als die der analogen Pyridinverbindungen. Hingegen unterscheiden sich die Quantenausbeuten der Tetraalkinylbenzene kaum von denen der entsprechenden Tetraalkinylpyridinverbindungen. Im Vergleich zu den unsubstituierten Tetraalkinylpyridinen, führt die Einführung der Isopropoxygruppe in der 4-Position des Pyridins zu einer Reduzierung der Quantenausbeute um ca. 25 %.

3 Suzuki-Reaktionen an polychlorierten Pyridinen und Benzenen

Die Suzuki-Reaktion ist heute mit Abstand die am meisten eingesetzte Variante der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen. Ihren Erfolg verdankt sie der großen Vielfalt kommerziell erhältlicher Boronsäuren, deren geringe Toxizität und hohe Stabilität gegenüber Luft, Feuchtigkeit und Wärme. Boronsäuren als Kupplungspartner ermöglichen milde Reaktionsbedingungen und eine leichte Abtrennung der nur schwach toxischen anorganischen Nebenprodukte.^[54]

In den letzten Jahren hat das Interesse an polyarylierten Verbindungen, aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften im elektronischen als auch optoelektronischen Bereich, stark zugenommen.^[55] Daher wurde in der Vergangenheit verstärkt nach neuen Synthesemethoden für polyaromatische Kohlenwasserstoffe geforscht. Die Einführung von Heteroatomen in diese Moleküle hat dabei einen besonderen Stellenwert, da diese die Eigenschaften des Moleküls gravierend beeinflussen können.^[56]

Aufgrund der großen Bedeutung der Pyridine im pharmazeutischen als auch agrochemischen Bereich, sowie die gesteigerte Beachtung im Bereich neuer elektronischer Applikationen, besteht ein großes Interesse an neuen Synthesemethoden für polyarylierte Pyridine.^[57] In diesem Zusammenhang bietet die Suzuki-Reaktion eine interessante Möglichkeit diese Stoffklasse ausgehend von halogenierten bzw. pseudohalogenierten Pyridinen aufzubauen.^[58]

Dieses Kapitel behandelt die Darstellung verschiedener Pyridinderivate mittels Suzuki-Reaktion ausgehend von polychlorierten Pyridinen. Dabei werden zum Einen, die für die Suzuki-Reaktion klassischen Arylboronsäuren, als auch Alkenylboronsäuren eingesetzt. Im Verlauf dieser Arbeit gelang es verschiedene Pentaarylpyridine, Tetraalkenylpyridine und -benzene, sowie Diarylnaphthyridine zu synthetisieren.

3.1 Synthese von Pentaarylpyridinen mittels Suzuki-Reaktion

Verschiedene Pentaarylpyridine sind schon seit mehr als 100 Jahren in der Literatur bekannt.^[59] Die Darstellung erfolgte durch die Synthese nach Hantsch, die einer Knoevenagelreaktion, sowie einer Enaminbildung, mit anschließendem Ringschluss durch Kondensation, entspricht.^[60] Weitere Synthesemethoden sind z.B. die [4+2]-Zykloaddition von Tetrazyklon mit Benzonitril^[61] sowie die Übergangsmetall katalysierte [2+2+2]-Zykloaddition von Diphenylacetylen und Benzonitril.^[62] Die Synthesen haben gemeinsam, dass zunächst die funktionellen Gruppen in den Ausgangsmaterialien eingeführt und anschließend der Ringschluss zum Pyridin durchgeführt wird.

Der Aufbau verschiedener Arylpyridine ausgehend vom Pyridin selbst, stellt einen weiteren interessanten Ansatz dar. Aufgrund der großen Vielfalt kommerziell erhältlicher Boronsäuren und mehrfach chlorierter Pyridine bietet die Suzuki-Reaktion einen theoretisch relativ leichten Zugang zu einer großen Bandbreite verschiedener arylierter Pyridine.^[5]

3.1.1 Vollständige Arylierung von Pentachlorpyridin

Die Synthese von vollständig arylierten Pyridinen mittels Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen ist bisher noch nicht in der Literatur bekannt. Die Gruppe um Reissig et al. berichtete über die Synthese des 2,3,4,6-Tetra(thiophen-2-yl)pyridins.^[63] Die Synthese des Penta(thiophen-2-yl)pyridins blieb jedoch erfolglos.

Im Gegensatz dazu konnte die sechsfache Suzuki-Reaktion am Hexabrombenzen schon mehrfach beschrieben werden.^[64] Desweiteren konnten De Meijere und Mitarbeiter die Synthese von Hexaalkenylbenzenen ausgehend von Hexabrombenzen und den entsprechenden Catecholboranen unter Suzuki-Bedingungen berichten.^[65] Weitere Gruppen entwickelten neue Katalysatoren, die es ermöglichten, mehrfache Suzuki-

Reaktionen ausgehend vom polychlorierten Benzenen in guten Ausbeuten durchzuführen.^[66]

Dieses Beispiel zeigt, dass es eine intensive Katalysatortestung erfordert um diese doch sehr anspruchsvollen Kupplungsreaktionen durchzuführen. Im Pyridin wird die vollständige Arylierung noch weiter erschwert. Neben dem hohen sterischen Anspruch der im Verlauf der Reaktion gebildeten Arylpyridine, hemmt die hohe Elektronendichte in den Positionen 3 und 5 des Pyridins zusätzliche Kupplungsreaktionen.

Langer et al. entwickelten die selektive Synthese von 3,4,5-Trichlor-2,6-diarylpyridinen ausgehend vom Pentachlorpyridin.^[67] Eine weitere Arylierung unter den Reaktionsbedingungen war nicht möglich. Daher wurde eine erneute Optimierung für die Synthese von Pentaphenylpyridin durchgeführt (vgl. Abb. 28). Die Auswertung der Optimierungsreaktionen erfolgte mittels GC-Analyse mit Hexadekan als Standard. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.^a

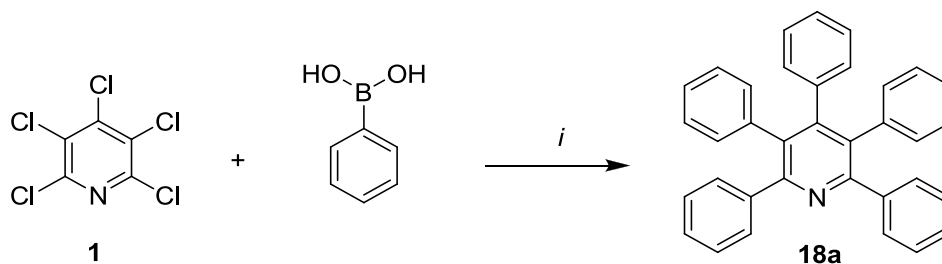


Abbildung 28: Optimierung – Synthese von **18a**; Palladiumvorstufe, Ligand, Base, Lösungsmittel, Boronsäure, 20 h

^a Die Optimierung wurde in Zusammenarbeit mit Sebastian Reimann durchgeführt. Für die Übersichtlichkeit wurden alle Ergebnisse in die Tabelle aufgenommen. Mein Anteil an der Optimierung beträgt 50 %.

Tabelle 13: Optimierung - Synthese von **18a**

	PhBOH ₂ (Äq.)	Lösungs- mittel	T. (°C)	Pd-Vorstufe (mol%)	Ligand (mol%)	Base (Äq.)	GC Aus- beute (%)
1	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	KF (6)	52
2	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L4 (10)	KF (6)	9
3	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L7 (10)	KF (6)	2
4	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L8 (10)	KF (6)	30
5	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L3 (10)	KF (6)	7
6	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L5 (10)	KF (6)	5
7	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (6)	72
8	6,0	Toluen	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	Cs ₂ CO ₃ (6)	11
9	6,0	DMF	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	KF (6)	2
10	6,0	DMF	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (6)	4
11	6,0	DMF	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	Cs ₂ CO ₃ (6)	25
12	6,0	1,4 Dioxan	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	KF (6)	1
13	6,0	1,4 Dioxan	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6(10)	K ₃ PO ₄ (6)	25
14	6,0	1,4 Dioxan	100	Pd(OAc) ₂ (5)	L6 (10)	Cs ₂ CO ₃ (6)	4
15	6,0	Toluen	100	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (6)	85
16	6,0	Toluen	100	Pd(dba) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (9)	46
17	7,5	Toluen	100	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (6)	46
18	6,0	Toluen	100	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (7,5)	90
19	7,5	Toluen	100	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (7,5)	97
20	6,0	Toluen	110	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (4)	L6 (8)	K ₃ PO ₄ (7,5)	36
21	6,0	Toluen	110	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (3)	L6 (6)	K ₃ PO ₄ (7,5)	33
22	6,0	Toluen	110	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (2)	L6 (4)	K ₃ PO ₄ (7,5)	23
23	6,0	Toluen	110	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (1)	L6 (2)	K ₃ PO ₄ (7,5)	17
24	10,0	Toluen	100	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (5)	L6 (10)	K ₃ PO ₄ (10)	99 ^b

^b isolierte Ausbeute

Für die Optimierung wurde zunächst der Einfluss verschiedener Liganden in der Suzuki-Reaktion getestet. Im Vergleich zeigte der von Buchwald entwickelte S-Phos Ligand^[68] die höchste Reaktivität und das gewünschte Produkt konnte in 52 % Ausbeute synthetisiert werden. Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Lösungsmittels und der eingesetzten Base untersucht. Hier zeigte sich, dass Toluol als Lösungsmittel mit Kaliumphosphat als Base die besten Ausbeuten liefert. Die Lösungsmittel 1,4-Dioxan und DMF bzw. die Basen Kaliumfluorid oder Cäsiumkarbonat liefern schlechtere Ergebnisse. Die Verwendung von $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ als Katalysatorvorstufe erhöhte die Ausbeute nochmal um 13 % auf 85 %. Eine Verringerung der Katalysatorkonzentration führte trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einem starken Abfall der Ausbeute. Eine Erhöhung der eingesetzten Boronsäuren auf 7,5 Äquivalente lieferte schließlich eine GC-Ausbeute von 97 %.

Die entwickelte Methodik sollte daraufhin für die Synthese von verschiedenen Pentaarylpyridinen eingesetzt werden. Die Verwendung von 4-Methoxyphenylboronsäure führte zu einer isolierten Ausbeute von 49 %. Dies ist erstaunlich, da elektronenreiche Boronsäuren in der Suzuki-Reaktion eine höhere Reaktivität aufweisen.

Bei der Aufarbeitung des Produktgemisches wurde die Bildung einer erheblichen Menge an 4,4'-Dimethoxybiphenyl festgestellt. Dadurch verringert sich die Menge der verfügbaren Boronsäure für die eigentliche Kupplungsreaktion. Eine Erhöhung der Boronsäurekonzentration wirkte dem entgegen. Durch Erhöhung der Boronsäurekonzentration auf 10 Äquivalente konnte die Ausbeute des gewünschten Produktes auf 99 % erhöht werden.

Für eine einheitliche Reaktionsführung und Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden im Folgenden alle Reaktionen mit 10 Äquivalenten Boronsäure und Base durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die angegebenen Resultate stellen isolierte Ausbeuten dar.

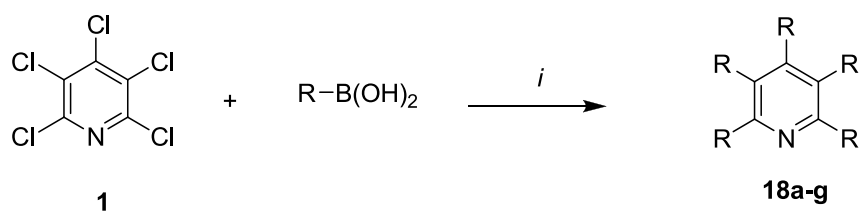


Abbildung 29: Synthese von **18a-g**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, S-Phos, K₃PO₄, R-B(OH)₂ (10 Äq.)

Tabelle 14: Synthese von **18a-g**

Produkt	Boronsäure [R]	Ausbeute [%]
18a		99
18b		99
18c		71
18d		88
18e		79
18f		99
18g		60

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten verschiedene Boronsäuren für die Reaktion eingesetzt werden. Tabelle 14 zeigt, dass Boronsäuren mit elektronenziehenden

als auch elektronenschiebenden Substituenten eingesetzt werden konnten. Außerdem konnte 3-Methoxybenzenboronsäure als sterisch anspruchsvolles Nukleophil in der Reaktion eingesetzt werden. Desweiteren gelang die Synthese von 2,3,4,5,6-(Thiophen-2-yl)pyridin **18e** mit einer guten Ausbeute, während es mit der Synthesemethode von Reissig et.al. unzugänglich war.^[63]

Alle Produkte konnten mit den gängigen spektroskopischen Methoden charakterisiert werden. Die Symmetrie der Produkte führt im Fall der NMR-Spektroskopie zu einer Halbierung des Signalsatzes. Aufgrund dessen konnte die Bildung möglicher, geringer arylierter Verbindungen ausgeschlossen werden. Dies soll hier exemplarisch für Verbindung **18b** erläutert werden. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls werden Signale für die drei verschiedenen Arylreste sowie drei quartäre Kohlenstoffsignale für den Pyridinring erhalten. Charakteristische Signale liefert der Arylrest in der 4-Position des Pyridins. Die Signale für den Arylrest in der 4-Position besitzen nur die halbe Intensität im Vergleich zu den anderen Arylresten. Außerdem sind sie am stärksten hochfeldverschoben im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der anderen Arylgruppen in 2- und 3-Position (vgl. Abb. 30).

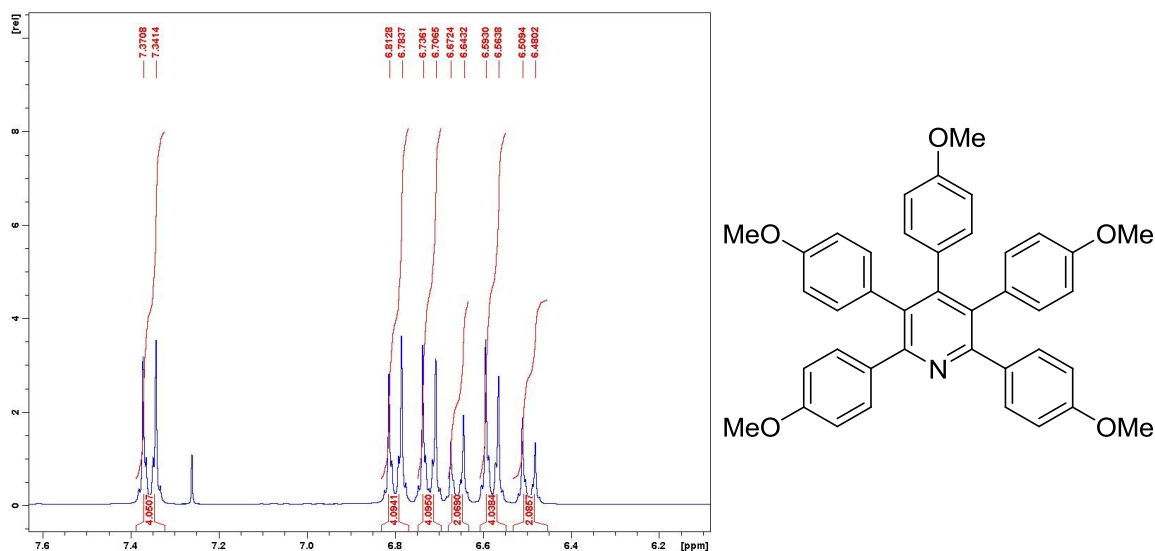


Abbildung 30: Aromatenbereich des ¹H-NMR Spektrums von Verbindung **18b**

3.1.2 Positionselektive Synthese von Pentarylpyridinen

Die positionselektive Suzuki-Reaktion an mehrfach halogenierten Heterozyklen wurde in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht.^[58, 12] Dabei wird einerseits die unterschiedliche Reaktivität unterschiedlicher Halogenide in Kupplungsreaktionen ausgenutzt (Chemoselektivität), als auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften innerhalb der Heteroaromaten. Eine weitere Möglichkeit, die Selektivität zu steuern, ist die Einführung einer dirigierenden Gruppe, die entweder die Reaktion aufgrund von sterischen bzw. elektronischen Effekten beeinflusst oder durch Chelatisierung mit dem Palladiumkatalysator erleichtert. Ein sehr bemerkenswertes Beispiel ist in Abb. 31 dargestellt.^[69]

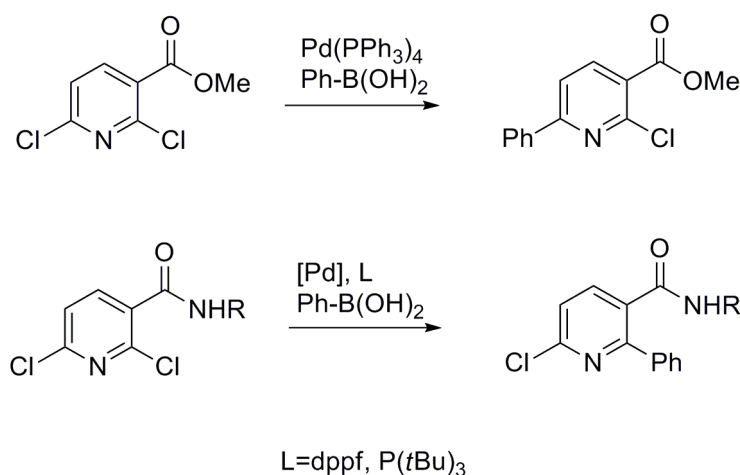


Abbildung 31: Positionselektive Suzuki-Reaktion mit unterschiedlichen Dichlornicotinsäurederivaten

Die Umwandlung der Estergruppe in eine Amidfunktion führt zu einer Umkehr der Selektivität. Das Amid ermöglicht eine Chelatbildung mit dem Katalysatorkomplex und vermindert somit die notwendige Energie für die Oxidative Addition in der 2-Position.

Die selektive Funktionalisierung von 3,5-Difluor-2,4,6-Tribrompyridin stellt ein weiteres interessantes Beispiel dar.^[70] Es konnte gezeigt werden, dass Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen selektiv an der 2- und 6-Position stattfinden. Während Nukleophile in Substitutionsreaktionen in der 4- oder 3- bzw. 5-Position reagieren. Die

Selektivität erfolgt hier in Abhängigkeit der Härte der Nucleophile entsprechend dem HSAB-Konzept. Harte Nucleophile reagieren bevorzugt in der 3- und 5-Position während weiche Nucleophile die 4-Position angreifen.

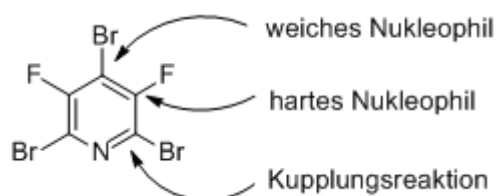
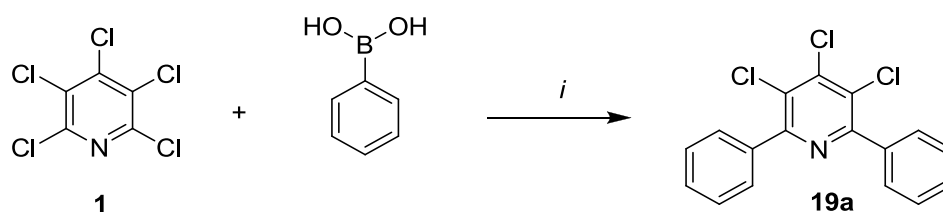


Abbildung 32: Funktionalisierung von 3,5-Difluor-2,4,6-Tribromopyridin

Hu et al. berichteten über die selektive Arylierung der 2-Position in der ligandenfreien Suzuki-Reaktion von 2,3,5-Trichlorpyridin.^[71] Eine Arylierung der Position 3 und 5 erfolgte jedoch nicht. Bei Verwendung des Pentachlorpyridins in Suzuki-Reaktionen konnten diese Ergebnisse bestätigt werden.^[67] Pentachlorpyridin wird in Suzuki-Reaktionen als auch in Palladium-katalysierten Carbonylierungsreaktionen^[72] selektiv in der 2- und 6-Position aryliert. Das Auftreten von anderen Regioisomeren wurde dabei nicht beobachtet.

3.1.2.1 Synthese von 3,4,5-Trichlor-2,6-Diarylpyridinen

Im Zuge dieser Doktorarbeit wurden die Ergebnisse der Optimierung aus Ref. 67 genutzt und weitere Optimierungsreaktionen durchgeführt. Dafür wurden zunächst die Reaktionsbedingungen, die in Kap 3.1.1 entwickelt wurden, genutzt. Die Menge der eingesetzten Base, des Lösungsmittel und der Boronsäure wurden auf die Reaktion angepasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Abbildung 33: Optimierung – Synthese von **19a**Tabelle 15: Optimierung - Synthese von **19a**

	Ligand	Base (Äq.)	Äq. Ph-B(OH) ₂	T [°C]	Lösungs- mittel	Ausbeute [%]
1	L1	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	100	Toluen	55
2	L1	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	60	Toluen	<1
3	L8	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	60	Toluen	30
4	L4	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	60	Toluen	13
5	L1	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	100	1,4-Dioxan	47
6	L1	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	80	CH ₃ CN	59
7	L1	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	100	DMF	54
8	L1	KF (3,0)	2,5	80	CH ₃ CN	24
9	L1	Cs ₂ CO ₃ (3,0)	2,5	80	CH ₃ CN	<1
10	L1	K ₃ PO ₄ (3,5)	3,0	80	CH ₃ CN	46

Wie auch in Ref. 67 zeigte sich, dass Pd(PPh₃)₄ der Katalysator der Wahl, in Gegenwart von Acetonitril als Lösungsmittel, ist. Kaliumphosphat als Base führte zu den besten Resultaten. Die Menge der eingesetzten Boronsäure erwies sich als kritischer Faktor. Der Einsatz von 2,5 Äquivalenten Phenylboronsäure ergab die beste Ausbeute, während eine Erhöhung der Boronsäuremenge zur Verringerung des gewünschten Produktes führt. Im Fall von 4-Methoxyphenylboronsäure waren jedoch 3 Äquivalente notwendig, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Die Verwendung einer geringeren Menge Boronsäure (2,5 Äq.) führte zu niedrigeren Ausbeuten (vgl. Tab. 16).

Mit den optimierten Bedingungen wurden vier verschiedene 3,4,5-Trichlor-2,6-Diarylpyridine synthetisiert. Es zeigte sich, dass für alle eingesetzten Boronsäuren, bis auf die Phenylboronsäure, die Verwendung von 3 Äquivalenten notwendig ist.

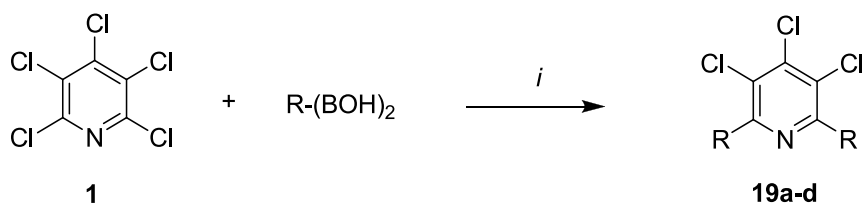

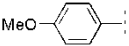
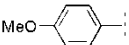
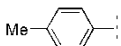
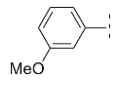


Abbildung 34: Synthese von 3,4,5-Dichlor-2,6-diarylpyridinen **19a-d**; *i*: Pd(PPh₃)₄, Toluol, K₃PO₄, R-B(OH)₂

Tabelle 16: Synthese von **19a-d**

Produkt	Base (Äq.)	Boronsäure [R]; (Äq.)	Ausbeute (%)
19a	K ₃ PO ₄ (3,5)	 (2,5)	59
19b	K ₃ PO ₄ (3,5)	 (2,5)	31
19b	K ₃ PO ₄ (3,5)	 (3,0)	59
19c	K ₃ PO ₄ (3,5)	 (3,0)	74
19d	K ₃ PO ₄ (3,5)	 (3,0)	71

Ausgewählte Verbindungen wurden für die Synthese von Pentaarylpyridinen, die unterschiedliche Arylreste enthalten, eingesetzt. Für die Reaktionen wurden die Bedingungen aus Kapitel 3.1.1 an die reduzierte Anzahl der notwendigen Kupplungsreaktionen angepasst. Unter Verwendung von 5 mol% $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 10 mol% S-Phos in Gegenwart von 4 Äquivalenten Boronsäure und Kaliumphosphat konnten die Verbindungen **20a** und **20b** in guten Ausbeuten isoliert werden.

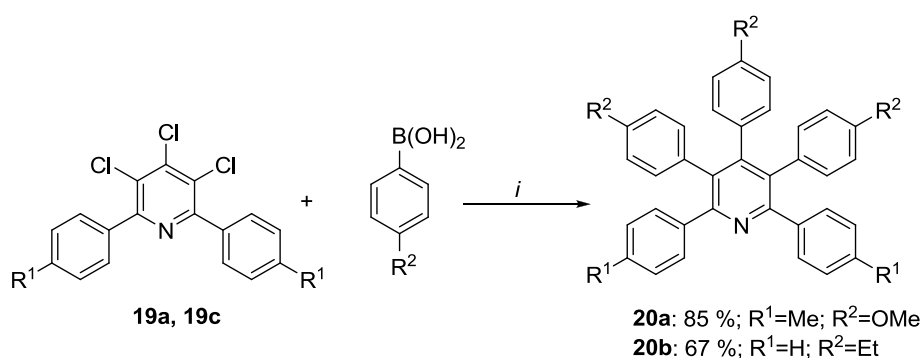


Abbildung 35: Synthese von **20a** und **20b**; *i*: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, S-Phos, Toluol, K_3PO_4 , $\text{R}^2\text{-B(OH)}_2$ (4 Äq.)

3.1.2.2 Synthese von 3-Chlor-2,4,5,6-Tetraarylpyridinen

In weiterführenden Untersuchungen wurde die selektive Synthese von 3-Chlor-2,4,5,6-tetraarylpyridinen ausgehend von Pentachlorpyridin **1** untersucht. Die Verwendung von 4,5 Äquivalenten Boronsäure führte zu Tetraarylpyridinen in moderaten Ausbeuten. Tabelle 17 und Abbildung 36 zeigen die synthetisierten Produkte. Bei näherer Betrachtung der NMR- und Massenspektren wurde die Bildung von Isomeren festgestellt. Als Nebenprodukt entstand zusätzlich das entsprechende 4-Chlor-2,3,5,6-Tetraarylpyridin. Das gewünschte Produkt konnte nicht von seinem Regioisomer getrennt werden und somit nicht in reiner Form isoliert werden. Eine quantitative Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse konnte mittels ^{13}C -NMR (IGD)-Methode durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser Methode war es möglich die ^{13}C -Signale zu integrieren und somit das entsprechende Verhältnis zu bestimmen. Im ^1H -Spektrum erwies sich dies, infolge von Überlappungen bzw. Aufspaltungen schwierig. Aufgrund

der unterschiedlichen Symmetrien der Isomere ließ sich relativ leicht eine Zuordnung der Signale durch Integration treffen.

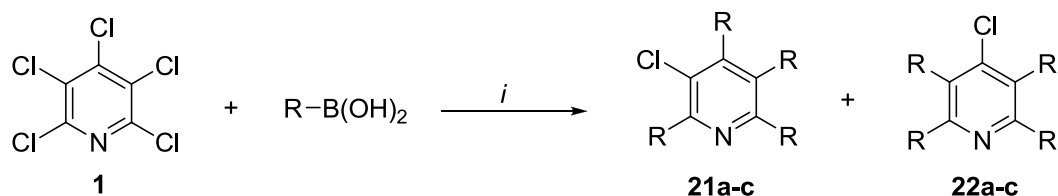


Abbildung 36: Synthese von **21a-c** und **22a-c**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, S-Phos, Toluol, K₃PO₄, R-B(OH)₂ (4,5 Äq.)

Tabelle 17: Synthese von **21a-c** und **22a-c**

Produkt	Boronsäure [R]	Gesamt- ausbeute	Verhältnis 21:22
21a+22a		60 %	5 : 1
21b+22b		60 %	4 : 1
21c+22c		53 %	5 : 1

Durch die Ladungsverteilung im Pyridin sollte die Oxidative Addition an der 4-Position bevorzugt sein. Außerdem spricht der sterische Anspruch der Phenylgruppe in der 2- bzw. 6-Position gegen eine Arylierung an der 3-Position. Jedoch zeigen die Ergebnisse aus Tabelle 17, dass eine erhebliche Konkurrenz zwischen dem Angriff in der 4-Position und der 3- bzw. 5-Position besteht.

3.1.2.3 Synthese von 3,5-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diarylpyridinen

Aufgrund der geringen Selektivität für eine Arylierung der 4-Position wurde das 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(4-methoxyphenyl)pyridin **20** ausgehend vom Pentachlorpyridin **1** synthetisiert.^[43, 73] Ausgehend von diesem Substrat wurden anschließend positionsselektive Suzuki-Reaktionen durchgeführt.

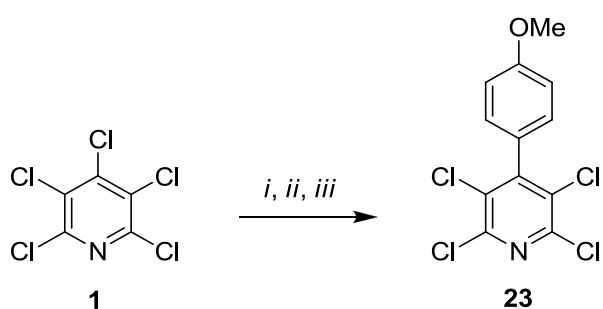


Abbildung 37: Synthese von **23**; *i*: **1**, DMAP, *o*-Dichlorbenzen; *ii*: NaOMe, MeOH; *iii*: 4-Bromanisol, BuLi (2,4 M), Et₂O

Für die Synthese von 3,5-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diarylpyridinen **24** wurden zunächst verschiedene Katalysatoren getestet (vgl. Tab. 18).

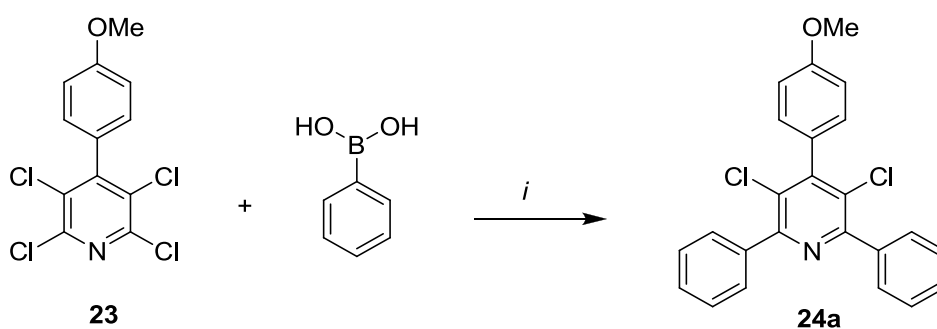


Abbildung 38: Optimierung – Synthese von **24a**; *i*: Katalysatorvorstufe, Ligand, Base, Toluol, Ph-B(OH)₂, 20 h

Tabelle 18: Optimierung – Synthese von **24a**

	Ligand	Base (Äq)	Äq. Ph-B(OH)₂	T. [°C]	Ausbeute [%]
1	L1	K ₃ PO ₄ (3,0)	3,0	100	71
2	L6	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	20	<1
3	L6	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,4	100	31
4	L8	K ₃ PO ₄ (3,0)	2,5	100	53

Tabelle 18 zeigt, dass Pd(PPh₃)₄ am besten für diese Reaktion geeignet ist. Mit den optimierten Bedingungen wurde anschließend der Einsatz verschiedener Arylboronsäuren getestet (vgl. Tab. 19). Es konnten Arylboronsäuren mit elektronenschiebenden als auch elektronenziehenden Substituenten sowie eine Arylboronsäure mit einer Vinylgruppe in *para*-Position für die Reaktion eingesetzt werden. Die höchste Ausbeute liefert die Reaktion mit der Phenylboronsäure. Elektronenarme Arylboronsäuren liefern geringere Ausbeuten als elektronenreiche Boronsäuren.

Charakteristische Signale können für die 4-Methoxyphenylgruppe in der 4-Position des Pyridins im ¹H-NMR Spektrum gefunden werden. Alle synthetisierten 2,4,6-Triarylpyridine, weisen die annähernd gleiche Verschiebung für diese Gruppe auf. Im Vergleich zu Verbindung **2b** sind die Signale des 4-Methoxyphenylrestes, aufgrund der elektronegativen Chloratome in der 3- und 5-Position des Pyridins, hochfeldverschoben.

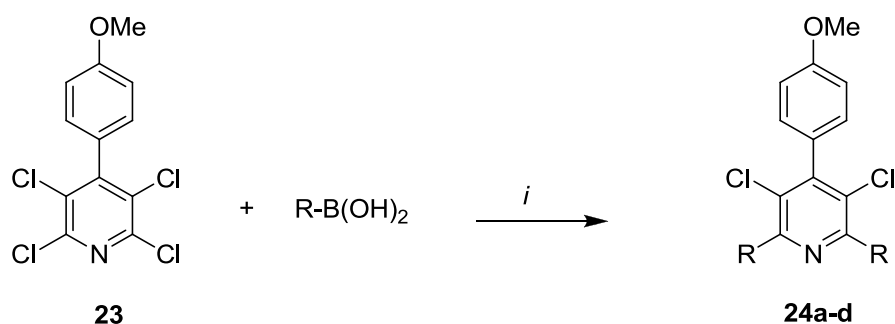


Abbildung 39: Synthese von **24a-d**; *i*: Pd(PPh₃)₄, R-B(OH)₂ (3 Äq.), Toluol, K₃PO₄ (3 Äq.)

Tabelle 19: Synthese von **24a-d**

	Boronsäure	Ausbeute
	[R]	
24a		71
24b		69
24c		45
24d		40

Ausgewählte Verbindungen wurden anschließend für die Synthese von unterschiedlich substituierten Pentaarylpyridinen eingesetzt. Die Verwendung von Verbindung **24a** führte zu Pyridinen, die in der 2-,3- und 4-Position unterschiedliche Arylreste enthalten. Der Einsatz von Verbindung **24b** hingegen ergab Produkte, mit Arylresten in der 3- bzw. 5-Position, die sich von denen in der 2-, 4- und 6-Position unterscheiden.

Unter Verwendung des S-Phos-Liganden und Kaliumphosphat als Base in Toluol gelang die Synthese der verschiedenen Produkte in guten bis sehr guten Ausbeuten (vgl. Abb. 40, Tab. 20).

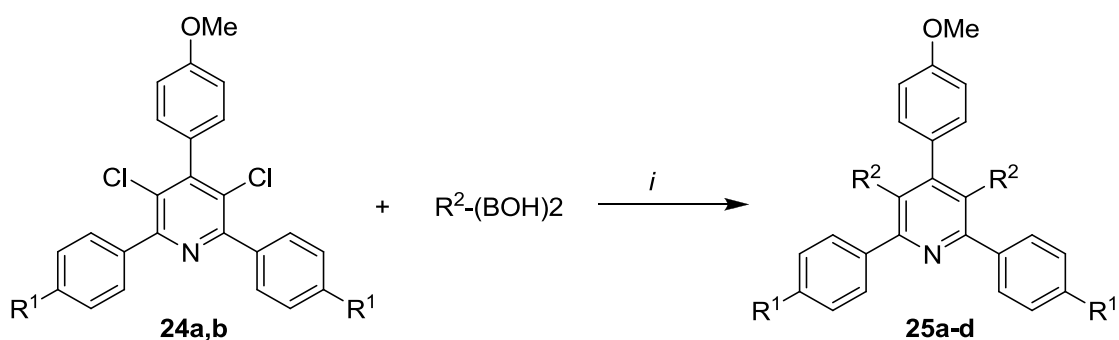


Abbildung 40: Synthese von **25a-d**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, S-Phos, Toluene, K₃PO₄, R-B(OH)₂ (4 Äq.)

Tabelle 20: Synthese von **25a-d**

Produkt	Edukt	R ²	Ausbeute [%]
25a	24a		85
25b	24a		84
25c	24b		79
25d	24b		91

3.1.2.4 Synthese von 4-(4-Methoxyphenyl)-2,3,5,6-tetraarylpyridinen

Die Suzuki-Reaktion an Tetrachlorpyridin **20** führte zu vollständig arylierten Pyridinen. Die Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.1.1 wurden auf diese Reaktion angepasst. Die Produkte konnten in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden. Die synthetisierten Verbindungen **26a-c** sind in Abbildung 41 mit den jeweils erzielten Ausbeuten dargestellt.

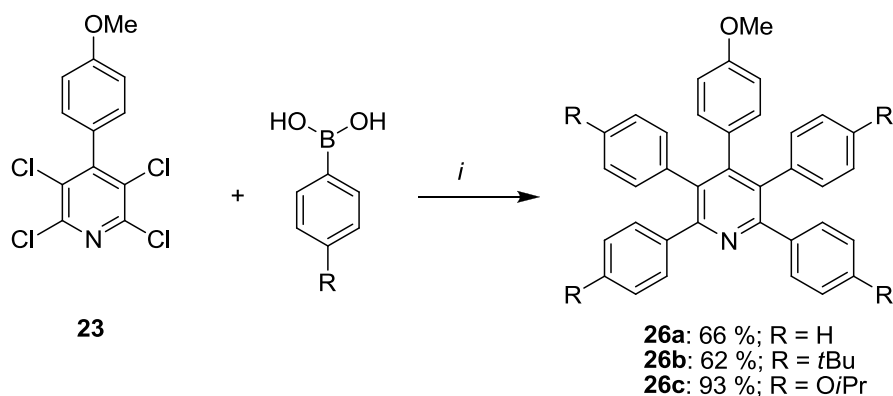


Abbildung 41: Synthese von **26a-c**; *i*: PdCl₂(CH₃CN)₂, S-Phos, 8 Äq. R-B(OH)₂, 8 Äq. K₃PO₄, Toluol

Im ¹H-NMR-Spektrum fallen charakteristische Signale für den 4-Methoxyphenylrest in der 4-Position des Pyridins auf. In allen entsprechenden, vollständig arylierten Verbindungen findet praktisch keine Verschiebung der Signale für diesen Substituenten statt, trotz elektronisch unterschiedlicher Substituenten an den übrigen Arylresten in 2- bzw. 3-Position des Pyridins (vgl. Tab. 21). Beim Vergleich der Spektren mit Verbindung **2b** aus Kap. 3.1.1 bzw. den entsprechenden Verbindungen aus Kap. 3.1.2.3 wird die gleiche Verschiebung festgestellt. Die Arylreste verdrehen sich aufgrund sterischer Hinderung zum Pyridin. Somit findet nur eine schlechte elektronische Wechselwirkung zwischen den umgebenden Arylresten statt. Die größte Abweichung tritt auf, wenn elektronendonierende und elektronenziehende Substituenten im Molekül miteinander kombiniert werden (vgl. Zeile 8, Tab. 21).

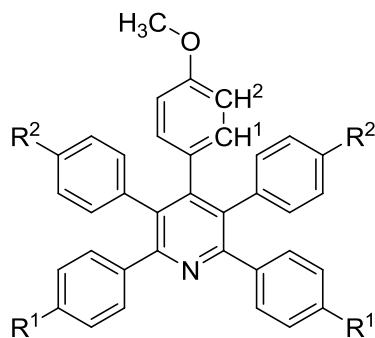


Abbildung 42: Vergleich der NMR Daten ausgewählter Pentaarylpiperidine

Tabelle 21: NMR-Shifts der 4-Methoxyphenylgruppe in der 4-Position des Pyridins

Verbindung	R ¹	R ²	Shift OCH ₃	Shift H ¹	Shift H ²
2b	OMe	OMe	3,66	6,49	6,66
26a	H	H	3,64	6,45	6,69
26b	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	3,64	6,47	6,69
26c	O <i>i</i> Pr	O <i>i</i> Pr	3,65	6,48	6,65
20a	Me	OMe	3,66	6,50	6,66
25a	H	<i>t</i> Bu	3,64	6,47	6,67
25b	H	Me	3,63	6,47	6,66
25c	OMe	CF ₃	3,66	6,50	6,60
25d	OMe	H	3,62	6,47	6,66

3.2 Synthese von 2,3,5,6-Tetraalkenylpyridinen und 1,2,4,5-Tetraalkenylbenzenen

Das Interesse an planaren, stark konjugierten Molekülen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Besonders intensiv wurden Polyphenylene^[74, 55] und Polyethylenole^[75] untersucht. Im Gegensatz dazu, wurden mehrfach alkenylierte Arylverbindungen nur wenig untersucht. Mehrfach alkenylierte Verbindungen zeichnen sich durch ihre gute π -Konjugation und Elektronendelokalisation aus.^[76]

Unter anderem konnten Tao et al. nicht-lineare optische Eigenschaften verschiedener Tetraalkenylbenzene nachweisen.^[77] Die Gruppe um Dai synthetisierte Amphiphile, bestehend aus einem Di-, Tri-, oder Tetraalkenylbenzenkern, die aufgrund von Temperatur oder Konzentrationsänderungen ihre physikalischen Eigenschaften ändern.^[78] Die Gruppe um Bunz konnte in diesem Zusammenhang verschiedene vielversprechende Chromophore synthetisieren (Abb. 43).^[79] Die Verbindungen zeigen vielversprechende Ergebnisse für die Erkennung verschiedener Analyte durch

Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen.

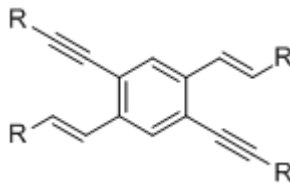


Abbildung 43: Cruciform nach Bunz

Aufgrund der relativ aufwendigen Synthese wurden nur wenige Untersuchungen an polyalkenylierten Verbindungen durchgeführt. Die Synthese analog der Hexaalkenylbenzene mittels Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen erwies sich als schwierig. Die Bildung des Hexaalkenylbenzens mittels sechsfacher Heck-Reaktion konnte zwar nachgewiesen werden, aber nicht von den entstandenen Nebenprodukten isoliert werden.^[80] Besonders unter Jeffrey-Bedingungen^[81] kommt es sehr leicht zu Palladium-vermittelten Zyklisierungsreaktionen.^[82] Daher synthetisierten de Meijere et al. entsprechende Catecholborane und Alkenylstannane und setzten diese in Suzuki-Reaktionen bzw. Stille-Reaktionen mit Hexabrombenzen um.^[80, 83] Da unter diesen Bedingungen die Bildung der zyklisierten Nebenprodukte nicht möglich war, konnten sie die gewünschten Hexaalkenylbenzene erfolgreich isolieren.

Andere Arbeitsgruppen, wie z.B. die schon genannten von Tao und Dai synthetisierten Polyalkenylverbindungen mittels einer Michaelis-Abusov-Reaktion und anschließender Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion.^[77, 78]

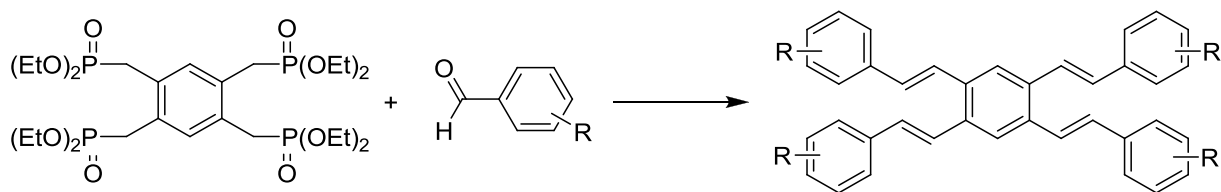


Abbildung 44: Synthese von Polyalkenylbenzenen mittels Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion

3.2.1 Synthese von Tetraalkenylpyridinen

Ermutigt durch die Synthesemethode von de Meijere wurden in dieser Arbeit verschiedene Tetraalkenylbenzene und -pyridine synthetisiert. Die Umsetzung erfolgte ausgehend von den entsprechenden kommerziell erhältlichen chlorierten Verbindungen unter Verwendung moderner, sterisch anspruchsvoller Liganden.

Zunächst wurden verschiedene Katalysatorsysteme für die Durchführung der Reaktion getestet. Für die Optimierung wurde das Tetrachlorpyridin ausgewählt, da das Pyridin als Elektronenmangelaromat die Kupplungsreaktion leichter eingehen sollte als das entsprechende Benzenderivat. Die Ergebnisse der Optimierung sind in Tabelle 22 aufgeführt.

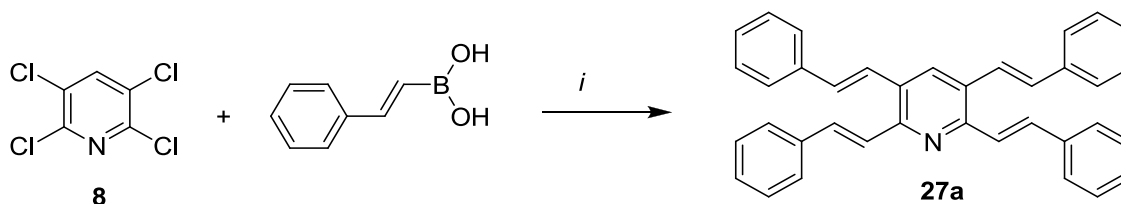


Abbildung 45: Optimierung - Synthese von 27a

Tabelle 22: Optimierung – Synthese von 27a

	Ligand	Base	Lösungs- mittel	Ausbeute (%)
1	L1	K ₃ PO ₄	Toluen	-
2	L4	K ₃ PO ₄	Toluen	33
3	L4	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	95
4	L6	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	6
5	L8	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	<1
7	L4	Cs ₂ CO ₃	1,4-Dioxan	88
8	L4	KF	1,4-Dioxan	<1

Im Gegensatz zu den Suzuki-Reaktionen am Pentachlorpyridin mit Arylboronsäuren liefert der S-Phos-Ligand in diesen Reaktionen schlechte Ergebnisse. Hingegen konnte das gewünschte Produkt in ausgezeichneter Ausbeute unter Verwendung des cataCXium A-Liganden in Gegenwart von Kaliumphosphat als Base und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel isoliert werden. Toluol als Lösungsmittel, sowie Cäsiumkarbonat oder Kaliumfluorid als Base lieferten niedrigere Ausbeuten. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen gelang die Synthese verschiedener Tetraalkenylpyridine (vgl. Tab. 23). Die verschiedenen Produkte konnten in moderaten bis ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden.

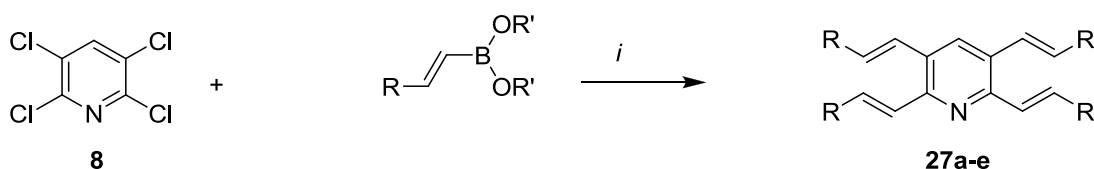


Abbildung 46: Synthese von **27a-e**; *i*: Pd(dba)₂, cataCXium A, 1,4-Dioxan, K₃PO₄, R-B(OR')₂ (7,5 Äq.)

Tabelle 23: Synthese von **27a-e**

	R	Ausbeute
27a		95
27b		99
27c		99
27d		87
27e		99

Mittels NMR-Spektroskopie konnten die Verbindungen zweifelsfrei identifiziert werden. Aufgrund der Spiegelachse im Molekül werden die Signale von zwei

unterschiedlichen Styrylresten in 2- und 3-Position des Pyridins erhalten. Außerdem befindet sich ein typisches Signal für das Proton in 4-Position des Pyridins im Bereich von 7,86 – 8,06 ppm. Der Erhalt der *trans*-Konfiguration der Alkene konnte über die Kopplungskonstanten im ^1H -Spektrum bestätigt werden.

3.2.2 Synthese von 1,2,4,5-Tetraalkenylbenzenen

Die entwickelten Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.2.1 wurden im Folgenden für die Alkenylierung von Tetrachlorbenzenen eingesetzt (vgl. Tab. 24).

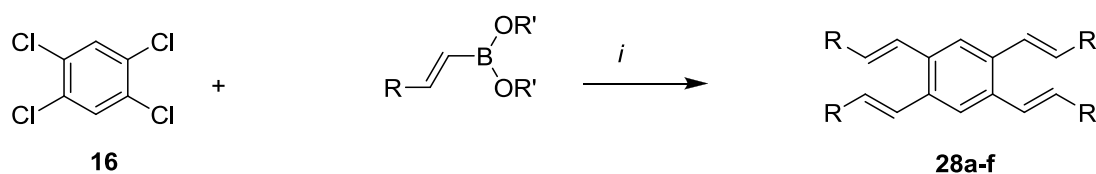


Abbildung 47: Synthese von **28a-f**; *i*: Pd(dba)₂, cataCXium A, 1,4-Dioxan, K₃PO₄, R-B(OR')₂ (8,5 Äq.)

Tabelle 24: Synthese von **28a-f**

	R ^I	Ausbeute
28a		91
28b		89
28c		99
28d		63
28e		0
28f		0

Die Verbindungen **28a-d** konnten in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden. Alkenylboronsäure bzw. die entsprechenden Pinakolester, die eine Fluor- oder Methoxygruppe enthalten waren für diese Reaktion nicht geeignet. Während der Reaktion sind teilweise alkenylierte Zwischenprodukte aus der Reaktionsmischung ausgefallen. Daher war es nicht möglich die entsprechenden Tetraalkenylverbindungen unter diesen Reaktionsbedingungen zu synthetisieren.

Für die erhaltenen 1,2,4,5-Tetraalkenylbenzene werden charakteristische Signale im NMR-Spektrum erhalten, sofern die Löslichkeit der Verbindung dies zuließ. Aufgrund der Symmetrie der Moleküle sind in den Spektren nur ein Styrylrest sowie ein Signal eines CH-Atoms und ein Signal für ein quartäres Kohlenstoffatom des zentralen Benzenrings zu finden. Daher lassen sich die Verbindungen leicht von den entsprechenden geringer alkenylierten Zwischenprodukten unterscheiden. Aufgrund der Kopplungskonstanten der Alkenylgruppe konnte die *trans*-Konfiguration der Alkene bestimmt werden.

3.3 Synthese von 2,7-Diaryl-1,8-naphthyridin

1,8-Naphthyridine haben aufgrund ihrer Eigenschaften einige Beachtung erhalten. Wegen ihrer Fähigkeit mehrfache Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, eignen sich verschiedene 1,8-Naphthyridine für den Aufbau komplexer Strukturen in der supramolekularen Chemie.^[84] Die Interaktion von Naphthyridinen mit verschiedenen organischen und anorganischen Analyten über intermolekulare Wechselwirkungen machen sie für Anwendungen in der Analytik^[85] und pharmazeutischen Chemie^[86] interessant.

Beispielsweise konnte für verschiedene 2-Phenyl-1,8-Naphthyridine eine hohe Affinität für den Adenosin Rezeptor A₁ nachgewiesen werden. Gleichzeitig konnte eine hohe Selektivität für den Adenosin Rezeptor A₁ im Vergleich zu den Adenosin Rezeptoren A_{2a} und A₃ bestimmt werden.^[87] Andere Studien zeigten, dass Arylnaphthyridine

Antagonisten für den metabotropen Glutamat Rezeptor 5 (mGluR5) darstellen können.^[88] Daher sind sie vielversprechende Leitstrukturen für Medikamente gegen Erkrankungen des zentralen Nervensystems.

In der Analytik konnten verschiedene naphthyridinbasierte Verbindungen als Rezeptoren für verschiedenste Analytmoleküle eingesetzt werden. Mittels unterschiedlich funktionalisierter Naphthyridine konnten unter anderem Monosaccharide^[85a, e], Guanin^[85f] bzw. Guanosintriphosphat^[85b], aber auch Quecksilberionen^[85d] nachgewiesen werden.

Für die Synthese von 2,7-Diaryl-1,8-naphthyridin wurde zunächst 2,7-Dichlor-1,8-naphthyridin nach der Methode von Newkome et al. hergestellt.^[89] Es wurde ein schwer löslicher, brauner Feststoff erhalten. Um Störungen bei der Synthese der Diarylverbindungen durch Verunreinigungen zu vermeiden, wurde das Produkt anschließend durch Sublimation gereinigt.

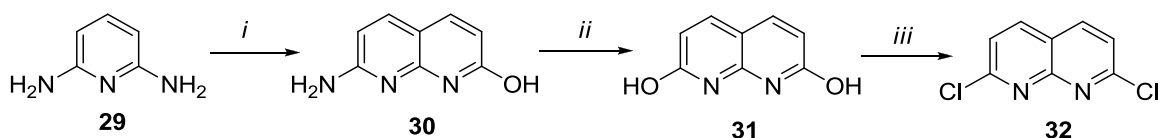


Abbildung 48: Synthese von **32**; *i*: Äpfelsäure, H₂SO₄; *ii*: NaNO₂, H₂SO₄, H₂O; *iii*: PCl₅, POCl₃

Zunächst wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Reaktion vorgenommen (vgl. Tab. 25).

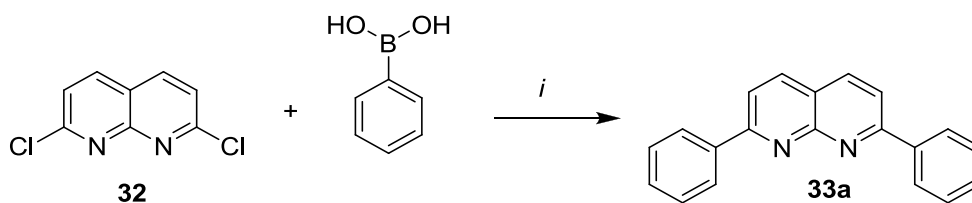
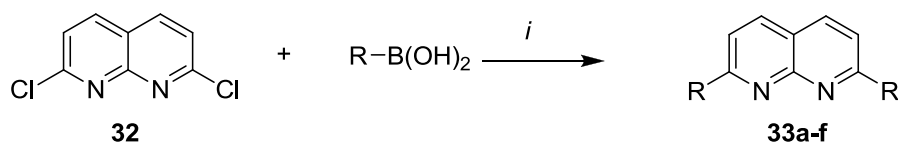


Abbildung 49: Optimierung – Synthese von **33a**; *i*: Pd₂(dba)₃, S-Phos, Base, Ph-B(OH)₂ (3 Äq.)

Tabelle 25: Optimierung – Synthese von **33a**


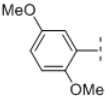

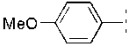
	Base	Lösungs- mittel	T [°C]	Ausbeute [%]
1	Cs ₂ CO ₃	THF	60	65
2	Cs ₂ CO ₃	1,4-Dioxan	100	85
3	Cs ₂ CO ₃	Toluol	100	75
4	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	100	90

Tabelle 25 zeigt, dass die höchste Ausbeute bei Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel und Kaliumphosphat als Base erzielt wurde. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten eine Vielzahl verschiedener 2,7-Diaryl-1,8-naphthyridine synthetisiert werden (vgl. Tab. 26).

**Abbildung 50:** Synthese von **33a-f**; *i*: Pd₂(dba)₃, S-Phos, 1,4-Dioxan, K₃PO₄, R-B(OH)₂ (3 Äq.)**Tabelle 26:** Synthese von **33a-f**

Verbindung	Produkt	Ausbeute [%]
33a		90
33b		92

Suzuki-Reaktionen an polychlorierten Pyridinen und Benzenen

33c		89
33d		84
33e		39
33f		99

Mit Ausnahme von Verbindung **33e** konnten alle Produkte in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden. Der sehr hohe sterische Anspruch der eingesetzten Boronsäure für die Synthese von Verbindung **33e** erklärt die relativ niedrige Ausbeute.

Alle Verbindungen konnten mittels NMR-Spektroskopie zweifelsfrei identifiziert werden. Aufgrund der Spiegelachse im Molekül wurde ein halbiertes Signalsatz erhalten. Charakteristisch für die synthetisierten Verbindungen sind zwei relativ weit hochfeldverschobene Dupletts im Bereich von 7,49 ppm – 8,21 ppm für die Protonen des Naphthyridins. Daher ließen sich diese Verbindungen leicht von den monoarylierten Verbindungen unterscheiden, da diese vier Dupletts für das Naphthyridin aufweisen würden.

4 Palladium-katalysierte CH-Aktivierung am N-Methylpyrrol

Die Bedeutung von CH-Aktivierungsreaktionen für den Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff bzw. Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen hat in den letzten Jahren stark zugenommen.^[17] Die Vermeidung von Organometallverbindungen als Kupplungspartner macht diese Art der Kupplungsreaktionen zu einer interessanten Alternative in Bezug auf die Nachhaltigkeit des Reaktionsprozesses im Vergleich zu herkömmlichen Kreuzkupplungen. Nachteilig bei diesen Reaktionen ist, dass beim Einsatz von Benzenderivaten in der Regel eine dirigierende funktionelle Gruppe notwendig ist, um eine Regioselektivität für die CH-Aktivierung zu erzeugen.^[90] Außerdem werden häufig polare, relativ toxische Lösungsmittel wie DMF, DMA oder NMP für diese Reaktionen eingesetzt, die einer umweltfreundlichen Reaktionsführung im Weg stehen.^[91]

Die größte Bedeutung der Palladium-katalysierten CH-Aktivierung haben Prozesse, die auf einem Pd(0)/Pd(II)-Katalysezyklus mit Arylhalogeniden und elektronenreichen Heterozyklen basieren.^[17e] Dabei erfolgt zunächst die Oxidative Addition eines Halogenids durch den Pd(0)-Komplex, wodurch ein Palladium(II)-Komplex entsteht. Daraufhin kommt es zur CH-Insertion mit anschließender Eliminierung von HX. Im Folgenden führt die Reduktive Eliminierung zur Regenerierung des Pd(0)-Katalysators und zur Bildung des Kupplungsproduktes (vgl. Kap.1).

Der hohe Stellenwert der CH-Aktivierungsreaktion bei der Funktionalisierung von Heterozyklen, beruht auf dem Einfluss des Heteroatoms auf den Aromaten. Durch die unterschiedliche Verteilung der Elektronendichte im Heterozyklus wird die Aktivierung der CH-Bindung in bestimmten Positionen erleichtert und kann somit gleichzeitig zu einer Regioselektivität der Reaktion führen. Vor allem die Gruppen um Doucet^[92] und Fagnou^[93] haben in den letzten Jahren das Potential dieser Reaktionen intensiv untersucht. Gegenwärtige Studien beschäftigen sich mit der Entwicklung umweltfreundlicher Verfahren, insbesondere in Bezug auf die Verwendung nachhaltiger Reaktionsmedien.^[91] Die Entwicklung neuer Reaktionsbedingungen mit erhöhter Toleranz gegenüber speziellen funktionellen Gruppen ist ein weiterer Forschungsschwerpunkt. Weiterhin besteht großes Interesse in der Weiterentwicklung

von „ligandenfreien“ CH-Aktivierungen. Die Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies erfolgt dabei in der Regel über das Lösungsmittel.

Die meisten Studien bezüglich der CH-Funktionalisierung von Heterozyklen behandeln die einfache Arylierung bzw. Funktionalisierung.^[94] Mehrfache Arylierungen sind in der Literatur nur wenig zu finden.^[95] Daher wurde in dieser Arbeit die Möglichkeit zweifacher Arylierungen am Pyrrol untersucht. Der Fokus lag besonders auf der Verwendung nachhaltiger Lösungsmittel wie z.B. Polyethylenglykol, organischer Carbonate oder Ionischen Flüssigkeiten. Bereits 2009 berichteten Doucet et al. über die Funktionalisierung von verschiedenen N-Methylpyrrolderivaten durch CH-Aktivierung.^[96] Die Synthese von 2,5-Diarylpyrrolen in einem Schritt war jedoch kein Bestandteil dieser Arbeit.

Für die Optimierung wurde die Reaktion von N-Methylpyrrol mit Brombenzen unter „ligandenfreien“ Reaktionsbedingungen ausgewählt. Das durch die Methylgruppe geschützte Pyrrol hat schon in konventionellen Kupplungsreaktionen gute Ergebnisse geliefert, während sich die Verwendung von N-Phenylpyrrol sowie N-Boc-Pyrrol in diesen Reaktionen als problematisch erwiesen hat.^[97] Die Ergebnisse der Optimierungsreaktionen sind in Tabelle 27 dargestellt.

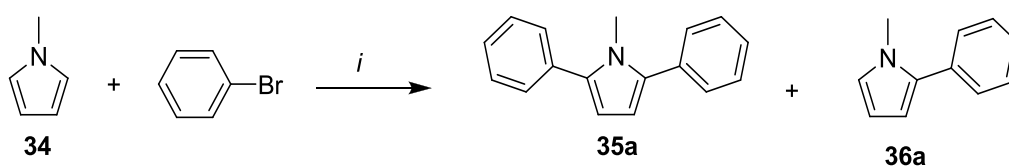


Abbildung 51: Optimierung - Synthese von **35a**; Pd(II), Base, Lösungsmittel, Additiv, 140 °C, 20 h

Tabelle 27: Optimierung – Synthese von **35a**

	Palladium (1 mol%)	Base (3 Äq.)	Lösungs- mittel	Additiv	Ausbeute 35a+36a (%)	Verhältnis 35a/36a
1	Pd(OAc) ₂	KOAc	NMP	-	47	1/2
2	Pd(OAc) ₂	KOAc	DMAc	-	19	1/3
3	Pd(OAc) ₂	KOAc	PEG	-	54	2/1
4	Pd(OAc) ₂	KOAc	PEG	Luft	39	1/1
5	Pd(OAc) ₂	KOAc	PEG	TBA-Ac	66	1/1
6	Pd(OAc) ₂	KOAc	TBA-Ac	-	78	37/1
7	Pd(OAc) ₂	KOAc	TBA-Br	-	47	1/1
8	Pd(OAc) ₂	KOAc	[C ₂ MIM][BF ₄]	-	-	-
9	Pd(OPiv) ₂	CsOPiv	TBA-Ac	-	79	1/0
10	Pd(OPiv) ₂	CsOPiv	TBA-OPiv	-	63	1/0
11	Pd(OPiv) ₂	-	TBA-Ac	-	43	1/0
12	-	KOAc	TBA-Ac	-	-	-
13	Pd(OPiv) ₂	CsOPiv	[C ₂ MIM][OAc]	-	-	-

Zunächst wurden typische Reaktionsbedingungen für die Synthese des Diphenylpyrrols für die Reaktion eingesetzt. Das Verhältnis der entstandenen Produkte wurde nach Isolation des Produktgemisches mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Unter Verwendung von NMP und DMA als Lösungsmittel in Gegenwart von KOAc als Base und 1 mol% Pd(OAc)₂ als Katalysator konnten 47 % bzw. 19 % Ausbeute einer Mischung aus mono- und diaryliertem Produkt isoliert werden. Das einfach arylierte N-Methyl-2-Phenylpyrrol stellte dabei den Hauptbestandteil der Mischung dar. Unter Verwendung des nicht-toxischen, bioabbaubaren Polyethylenglykols konnte die Ausbeute auf 54 % erhöht werden. Außerdem konnte das Verhältnis der Produkte **35a** und **36a** umgedreht werden, sodass das gewünschte Produkt **35a** die Hauptkomponente darstellte. Die Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Luft verringerte die Ausbeute und das Verhältnis der gebildeten Produkte verschlechterte sich.

Es wurde berichtet, dass der Zusatz von Phasentransferkatalysatoren (PTK) CH-Aktivierungsreaktionen positiv beeinflussen kann.^[98] Für die Reaktion wurde

Tetrabutylammonium Acetat (TBA-Ac) als PTK ausgewählt, da Acetationen im Katalysezyklus aktiv beteiligt sein können.^[99] Durch Zugabe von TBA-Ac als PTK konnte die Ausbeute auf 66 % erhöht werden. Jedoch hat sich das Verhältnis der gebildeten Produkte im Vergleich zu Reaktion 3 verschlechtert.

Neben seinen Eigenschaften als Phasentransferkatalysator stellt TBA-Ac auch eine Ionische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 95 – 98 °C dar. Daher wurde im folgenden Schritt die Verwendung von TBA-Ac als Lösungsmittel untersucht. Mit diesem Lösungsmittel konnte eine Ausbeute von 78 % erzielt werden. Außerdem wurde fast ausschließlich das diarylierte Produkt isoliert.

In den Reaktionen 7 und 8 wurde zum einen TBA-Br und eine Ionische Flüssigkeit auf Imidazolbasis [C₂MIM][BF₄] als Lösungsmittel für die Reaktion getestet. Während unter Verwendung von [C₂MIM][BF₄] keine Reaktion ablief, konnte beim Einsatz von TBA-Br eine Ausbeute von 47 % bei einem Produktverhältnis von 1 : 1 erzielt werden. Dies zeigt, dass die Anwesenheit der Acetationen als auch der Tetrabutylammoniumionen wichtig für die Reaktion ist. Mit Verwendung von [C₂MIM][OAc] unter leicht abgewandelten Reaktionsbedingungen konnte kein Produkt isoliert werden. Das verdeutlicht die entscheidende Bedeutung der Ammoniumionen für den Ablauf der Reaktion.

Die Verwendung von Pd(OPiv)₂ und Cäsiumpivalat hatte nur einen kleinen Einfluss auf die Reaktion und führte zu 79 % Ausbeute. Ein monoaryliertes Produkt konnte nach der Reaktion nicht beobachtet werden. Aufgrund der Anwesenheit der basischen Acetationen durch das Lösungsmittel, wurde untersucht, ob die Reaktion auch ohne Zugabe einer Base durchführbar ist. Bei Verzicht der anorganischen Base konnte eine Ausbeute von 43 % isoliert werden.

Gryko et al. berichteten über die Synthese von 2-Arylpyrrolen in einem ionischen Lösungsmittel unter katalysatorfreien Bedingungen.^[100] Zur Bestätigung, dass es sich bei der hier vorliegenden Synthese um einen Palladium-katalysierten Prozess handelt, wurde eine Reaktion ohne Zugabe von Palladium durchgeführt. Jedoch konnte kein Produkt isoliert werden, was somit die Notwendigkeit des Palladiums verdeutlicht.

Mit den optimierten Bedingungen wurden anschließend verschiedene Arylbromide für die Reaktion eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 aufgeführt.

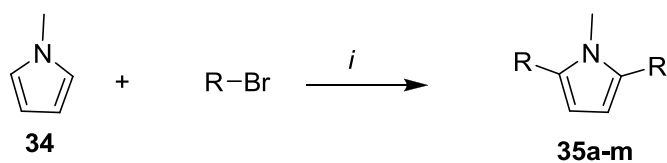

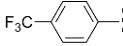
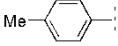
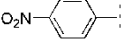
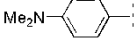
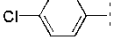
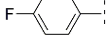
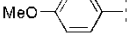
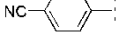






Abbildung 52: Synthese von **35a-m**; *i*: Pd(OPiv)₂ (1 mol%), Pyrrol (1 mmol), Ar-Br (3 Äq.), CsOPiv (3 Äq.), TBA-Ac (1,5 g)

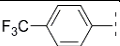
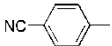
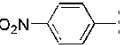
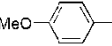
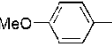

Tabelle 28: Synthese von 35a-m

Produkt	R-Br	Ausbeute (%)
35a		79
35b		82
35c		67
35d		71
35e		54
35f		44
35g		62
35h		36
35i		38
35j		0
35k		26
35l		51
35m		30

Die gewünschten Produkte konnten in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden. Mit Ausnahme des 4-Brombenzonitrils ergeben elektronenarme Brombenzene bessere Ausbeuten als elektronenreiche Brombenzene. Im Fall des 4-Chlor-1-Brombenzens wurde eine moderate Ausbeute von 44 % isoliert. Während der Isolation konnten höher substituierte Produkte, identifiziert werden. Die relativ geringe Ausbeute lässt sich dadurch erklären, dass das gewünschte Produkt über das Chloratom Folgereaktionen eingegangen ist. Im Fall des 2-Bromthiophens konnte kein Produkt isoliert werden. Die CH-Bindung in der 5-Position des Thiophens ist auch zugänglich für CH-Aktivierungen, sodass eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen bei der Reaktion entstanden sind und das gewünschte Produkt aus dieser komplexen Mischung nicht isoliert werden konnte.

In weiteren Studien wurde die Verwendung von Arylchloriden für diese Reaktion untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 dargestellt. Elektronenarme Arylchloride sind geeignete Substrate und liefern die entsprechenden Diarylpyrrole in moderaten Ausbeuten. Für die Umsetzung von elektronenreichen Chloriden ist die Zugabe des X-Phos Liganden (L3) notwendig um das gewünschte Produkt zu erhalten.

Tabelle 29: Synthese von **36a-e**

Produkt	R-Cl	Ligand	Ausbeute (%)
36a		-	53
36b		-	43
36c		-	45
36d		-	0
36d		L3	18
36e		-	46

Für „ligandenfreie“ Palladium-katalysierte Reaktionen in DMF bzw. DMA sowie in PEG ist mehrfach die Bildung von Palladium-Nanopartikeln aus Pd(OAc)₂ oder PdCl₂

beschrieben worden.^[101] Insbesondere bei der Heck-Reaktion unter Jeffrey-Bedingungen.^[102] Außerdem ist bekannt, dass Ionische Flüssigkeiten ideale Stabilisatoren für Nanopartikel sind und oft die Bildung positiv beeinflussen.^[103] Daher wurde eine Beteiligung von Palladium-Nanopartikel in der Reaktion angenommen.

Die Verwendung von Nanopartikeln in der Synthese hat mehrere Vorteile. Aufgrund der großen Oberfläche kann man sehr aktive Katalysatoren herstellen. Außerdem bieten sie die Möglichkeit des Katalysatorrecyclings, sowie den Verzicht oft kostspieliger Liganden (mit Ausnahme des Stabilisators der Nanopartikel). Mechanistisch ist es noch nicht ganz klar wie die Reaktion am heterogenen Katalysator abläuft (vgl. Abb. 53). Sehr wahrscheinlich ist, dass die Nanopartikel eine Art Reservoir für die aktive Spezies darstellen und der eigentliche Katalysekreislauf in der homogenen Phase abläuft.^[103]

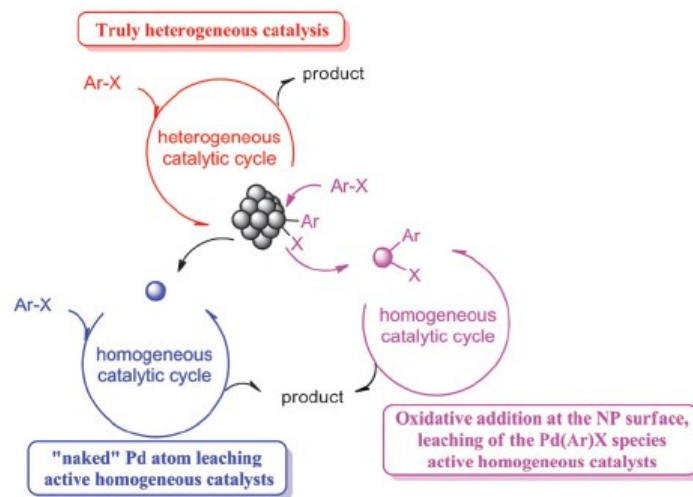


Abbildung 53: vorgeschlagene Mechanismen von Palladium-Nanopartikel in Kupplungsreaktionen^[103]

Zur Untersuchung, ob in der Reaktion Palladium-Nanopartikel involviert sind, wurde während der Reaktion (nach 2 h) elementares Quecksilber hinzugefügt. Die isolierte Ausbeute am Ende der Reaktion (nach 20 h) entspricht der Ausbeute, die nach 2 h Reaktionszeit ohne Quecksilberzugabe isoliert wurde.^[104] Durch Zugabe des Quecksilbers wurde der Katalysator aufgrund von Amalgambildung deaktiviert. Aus

dieser Inhibierung des Katalysators lässt sich die Beteiligung von elementarem Palladium am Katalyseprozess schließen. Aufgrund von Amalgambildung kann keine Oxidative Addition stattfinden und die Reaktion ist vollständig inhibiert. Homogen katalysierte Prozesse sollten vom Quecksilber nicht beeinflusst sein. Jedoch konnten mittels SAXS-Spektroskopie^c keine Nanopartikel nach der Reaktion detektiert werden.

Weiterhin wurde der direkte Einsatz von PVP-stabilisierten Palladium-Nanopartikel für die Reaktion von N-Methylpyrrol mit Brombenzen untersucht.^c Zuerst wurden verschiedene Lösungsmittel in der Reaktion getestet. Überraschenderweise ergaben die Testreaktionen, dass die Nanopartikel nur in Gegenwart des Tetrabutylammoniumacetats reaktiv waren. Es konnte das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 49 % isoliert werden. Bei der Nutzung von DMA, NMP und PEG konnte kein gebildetes Produkt detektiert werden. Die Aktivität der Nanopartikel in Gegenwart von Tetrabutylammoniumacetat verdeutlicht noch einmal, dass das Lösungsmittel eine aktive Rolle im Katalysezyklus spielt.

Die Gruppen um Trzeciak und Muzart konnten in verschiedenen Arbeiten zeigen, dass $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit Ammoniumsalzen zu den entsprechenden Palladaten reagieren.^[105] Weiterhin konnte Trzeciak die Reduktion zu Pd(0) des gebildeten Pd(II)-Komplexes in Gegenwart des Ammoniumsalzes und Acetationen bei erhöhter Temperatur nachweisen.^[106] In einer weiteren Publikation zeigten sie, dass PVP-stabilisiertes kolloidales Palladium in Gegenwart von Ammoniumsalzen zu ähnlichen Palladium(II)-salzen oxidiert wird.^[107]

Die Stabilisierung des kolloidalen Palladiums hat eine entscheidende Bedeutung für den Ablauf der Reaktion. Die PVP-stabilisierten Nanopartikel sind in anderen Lösungsmitteln inaktiv, während die Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in diesen Lösungsmitteln zum gewünschten Produkt führte. TBA-Ac als Lösungsmittel führt jedoch zu aktiveren Katalysatoren, aufgrund einer besseren Stabilisierung.

^c Die Nanopartikel wurden von Jens Baumgart aus der Arbeitsgruppe von Dr. Jähnisch aus dem Leibniz-Institut für Katalyse synthetisiert und analysiert. Außerdem wurden die SAXS-Messungen von Jens Baumgart durchgeführt.

Aufgrund der hier aufgeführten experimentellen Ergebnisse sowie der Ergebnisse von Trzeciak et al. wird ein Mechanismus basierend auf einer aktiven Pd(0)-spezies für diese Reaktion vorgeschlagen. Dabei fungiert ein anionischer Palladium(II)-Komplex als eine Art Reservoir für die aktive Pd(0)-Spezies, die durch das Ammoniumsalz stabilisiert wird (vgl. Abb. 54).

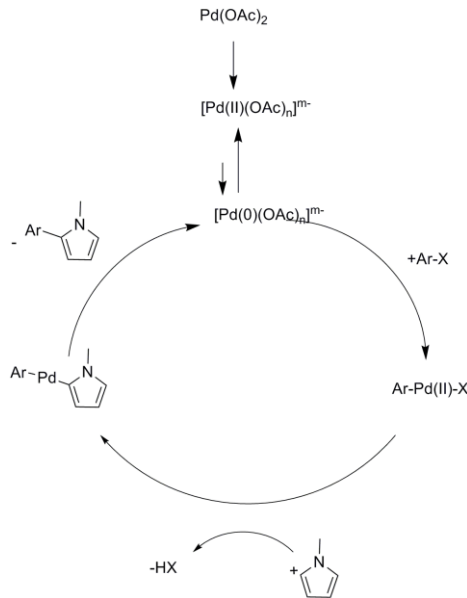


Abbildung 54: vorgeschlagener Katalysezyklus; Ladungen und Anionen im Zyklus wurden für die Übersichtlichkeit weggelassen. Spezies wie z.B. Ar-Pd(II)-X werden als anionisch angenommen

Das Ammoniumsalz bildet mit dem Palladiumacetat einen anionischen Komplex und führt somit zu einer besseren Löslichkeit des Metallkomplexes. Außerdem stabilisieren die Ammoniumionen die Pd(0)-Spezies vor Agglomeration, was die Bildung von „Pd black“ verhindert. Nach Vollendung des katalytischen Kreisprozesses erfolgt entweder der erneute Eintritt in den Kreislauf oder die Pd(0)-Spezies wird zu den entsprechenden Pd(II)-Komplex oxidiert. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 100\text{ °C}$) liegt wahrscheinlich das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der Pd(II)-Spezies. Der Palladium(II)-Komplex stellt somit eine Art Reservoir für die aktive Spezies dar. Ein ähnlicher Katalysezyklus wurde von Köhler et al. für die Heck-Reaktion beschrieben.^[108]

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Funktionalisierung verschiedener, mehrfach chlorierter Pyridine mittels Sonogashira- und Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen beschrieben. Die Verwendung von sterisch anspruchsvollen, stark basischen monodentaten Phosphinliganden führte zu hohen Ausbeuten der jeweiligen Produkte. Die entwickelten Reaktionsbedingungen konnten weiterhin auf die entsprechenden polychlorierten Benzene übertragen werden. Mit diesem Syntheseansatz konnten verschiedene Penta- und Tetraalkinpyridine sowie Hexa-, Penta- und Tetraalkinylbenzene hergestellt werden. Außerdem wurden verschiedene Pentaarylpyridine, Tetraalkenylpyridine als auch Tetraalkenylbenzene synthetisiert.

Die verschiedenen polyalkinylierten Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften mittel UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht und miteinander verglichen. Dabei zeigten die Pentaalkinylpyridine hohe Quantenausbeuten, die um ca. 50 % höher waren, als die der entsprechenden Benzenderivate. Donorsubstituenten an den Alkinylresten führten zu einer Erhöhung der Quantenausbeuten. Die Verbindung **2b** besitzt die höchste Quantenausbeute von 81 %.

Des Weiteren wurde die selektive Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen mit polychlorierten Pyridinen untersucht. In diesem Zusammenhang konnten Pyridine isoliert werden, die mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen substituiert sind.

In einer weiteren Studie konnte die Synthese von 2,7-Diaryl-1,8-naphthyridinen, ausgehend vom 2,7-Dichlor-1,8-naphthyridin mittels Suzuki-Reaktion durchgeführt werden. Die Produkte konnten in hohen Ausbeuten isoliert werden und können für pharmazeutische Anwendungen von Bedeutung sein.

Außerdem wurden Reaktionsbedingungen für die zweifache „ligandenfreie“ CH-Arylierung von N-Methylpyrrol entwickelt. Die Reaktion konnte in geschmolzenem Tetrabutylammoniumacetat als Ionische Flüssigkeit durchgeführt werden, was für einen nachhaltigen Reaktionsprozess, durch Vermeidung toxischer Lösungsmittel, von Interesse ist. Die essentielle Bedeutung des Ammoniumsalzes für diese Reaktion konnte

nachgewiesen werden und ein möglicher Mechanismus wurde vorgeschlagen. Die Synthese, als auch die resultierenden Produkte sind für die Material- und die pharmazeutische Chemie von Interesse.

ANHANG

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Alle Chemikalien, wenn nicht anders gekennzeichnet, wurden von kommerziellen Quellen bezogen und wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Wasserfreie Lösungsmittel wurden von kommerziellen Quellen erworben oder mit den üblichen Methoden getrocknet. Die Synthese der Startmaterialien wurde, wenn nicht käuflich erworben, mittels in der Literatur beschriebenden Methoden durchgeführt.

Säulenchromatografie wurde mit Silica 60 (0.043-0.06mm) von Merck durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorher destilliert. Dünnschichtchromatografie erfolgt mit Merck DC-Fertigfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie und Macherey-Nagel Fertigfolien Alugram[®] Sil G/UV₂₅₄. Detektion erfolgte unter UV-Licht bei 254 nm und/oder 366 nm.

NMR-Spektren wurden mittels Bruker ARX 300 und Bruker ARX 400 Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben. Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektren wurden mittels der Signale von Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm) oder Deuteriochloroform ($\delta = 7.26$ ppm bzw. $\delta = 77.0$ ppm) kalibriert. Signalcharakterisierung: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Duplett, ddd = Duplett eines doppelten Dupletts, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett. Abkürzungen : Ph = Phenyl, Ar = Aromat, Hetar = Heteroaromat. Pyr = Pyridin.

GC-MS – Analysen wurden mit einem Agilent HP-5890 und einem Agilent HP-5973 Massendetektor sowie einer HP-5 Kapillarsäule, mit Helium als Carriergas, durchgeführt. ESI HR-MS Messungen wurden mit einem Agilent 1969A TOF Massenspektrometer durchgeführt. HRMS Messungen wurden mit einem Finnigan MAT 95 XP gemessen.

Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 550 FT – IR Spektrometer mit ATR – Technik für Feststoffe und Flüssigkeiten gemessen. Signale: w = weak, m = medium, s = strong.

Elementaranalyse wurde mit einem Leco Mikroanalysator – TrueSpec CHNS Micro durchgeführt.

Kristallstrukturbestimmung wurde mit einem Bruker X8Apex Diffraktometer mit CCD Kamera (Mo K_{α} -Strahlung und Graphit Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Raumgruppenbestimmung erfolgte mit dem XPREP Programm und die Strukturen wurden mit Hilfe des SHELX-97 Programmpaketes gelöst. Verfeinerung erfolgte nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats.

SAXS-Messungen wurden mit einem Kratky-Typ Instrument (SAXSess, Anton Paar, Österreich) bei 40 kV und 50 mA als Spalteinstellung unter Verwendung eines 2D CCD Detektor ($T = -40 \text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Das 2D-Streubild wurde in eine 1D-Streukurve umgewandelt. Ein Göbel Spiegel wurde für die Umwandlung des divergenten polychromatischen Röntgenstrahls in einen kollimierenden, linienförmigen Strahl, der Cu K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), genutzt. Die Probenzelle besteht aus einer Quarzkapillare (Diameter 1 mm), die von einem Metallmantel mit zwei Fenstern für den Röntgenstrahl umgeben ist. Von der Streukurve wurde der Guinier-Radius und die Volumen-Gewichts-Größe Verteilung durch indirekte Fourier Transformation ermittelt.

Die verwendeten **Palladium-Nanopartikel** besitzen einen durchschnittlichen Radius von 1,1-1,2 nm.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Analytik Jena Specord 50 aufgenommen. Absorptionsspektren wurden in einer Dichlormethan Lösung ($5 \cdot 10^{-6} \text{ M} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) gemessen. Quantitative Absorptionsspektren wurden auf einen Perkin Elmer UV/Vis spectrometer Lambda2 aufgenommen.

Fluoreszenzspektren wurden entweder mit einer selbstaufgebauten Einrichtung, bestehend aus einer Laserdiode zur Anregung bei 405 nm und einem Emissionsdetektor (Ocean Optics USB4000-VIS-NIR oder SLM Aminco-Bowman AB2 Spectrofluorimeter) im rechten Winkel durchgeführt, oder mit einem Fluoromax-4

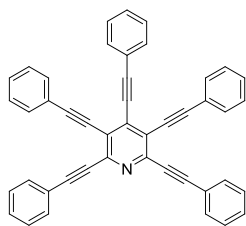
Spectrofluorometer (Horiba Scientific). Die verwendeten Lösungsmittel waren von Uvasol-Qualität (Merck). Eine Lösung aus Rhodamin 6G in Ethanol ($\phi = 0,94$)^[109] oder Quininbisulfat in 0,05 M Schwefelsäure ($\phi = 0,52$)^[110] wurde als Standard zur Quantenausbeutenbestimmung verwendet. Probe und Standard wurden bei einer Absorption von 0,1 angeregt.

Die Aufnahme der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Mikroheiztisch HMK 67/1825 Küstner, Laborlux 12 POL S mit Heiztisch Mettler FP 90. Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Allgemeine Arbeitsvorschriften und Datensätze

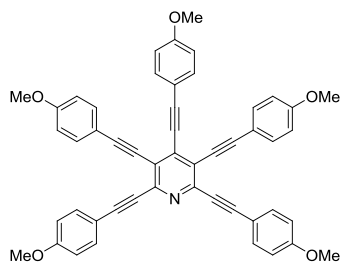
Synthese der Pentaalkinylpyridine (AAV1)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,02 mmol (4 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,04 mmol (8 mol%) des X-Phos-Liganden, 0,015 mmol (3 mol%) CuI und 0,5 mmol Pentachlorpyridin (**1**) gegeben, gefolgt von 7 ml trockenem 1,4-Dioxan und 4 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (7 Äq., 3,5 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen. Die Reaktion wurde bei 80 °C für 10 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

2,3,4,5,6-Pentakis(phenylethynyl)pyridin (2a):

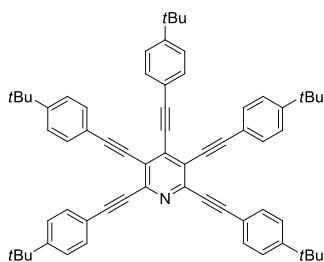
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **2a** als orangefarbender Feststoff (267 mg, 92 %) mit Smp. = 213 – 214 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.34 – 7.44 (m, 15H, CH), 7.63 – 7.68 (m, 10H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 83.7, 85.5, 85.5, 87.8, 95.2, 101.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.2, 122.3, 122.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.5, 128.6, 128.7, 129.3, 129.5, 129.8, 131.9, 132.2, 132.3 (CH), 143.4, 149.7 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3056 (w), 2923 (w), 2852 (w), 2207 (m), 1490 (m), 1441 (w), 1397 (m), 1214 (w), 1157 (w), 912 (w), 752 (s), 684 (s), 527 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 579 (M^+ , 100), 578 (18), 502 (8), 500 (10), 287 (9), 224 (8). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{25}\text{N}_1$ 579.19815, found 579.196511.

2,3,4,5,6-Pentakis((4-methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (2b):

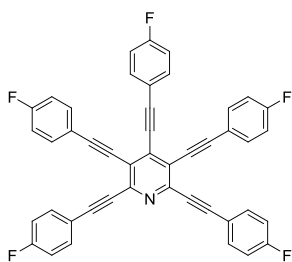
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **2b** als gelber Feststoff (240 mg, 66 %); mit Smp. = 174 – 175 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.85 – 3.86 (m, 15H, OCH_3), 6.88 – 6.94 (m, 10H, CH), 7.55 (m, 10H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.4, 55.4 (OCH_3), 84.8, 87.3, 95.1, 100.9, 102.8, 103.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.2, 114.3, 114.3 (CH), 114.5, 114.6, 115.2, 122.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 133.3, 133.8, 133.9 (CH), 143.0, 160.3, 160.5, 160.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2916 (w), 2200 (m), 1598 (w), 1577 (w), 1485 (m), 1390 (m), 1220 (w), 1087 (w), 867 (w), 774 (s), 681 (s), 459 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 729 (M^+ , 18), 281 (5), 207 (19), 157 (5), 133 (5), 119 (5). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_1$ 729.25097, found 729.252525.

2,3,4,5,6-Pentakis((4-*tert*-butylphenyl)ethynyl)pyridin (2c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **2c** als gelber Feststoff (382 mg, 89 %) mit Smp. = 234 – 235 °C isoliert werden.

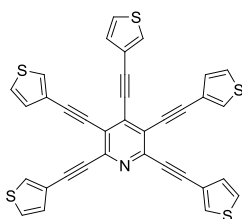
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.35 – 1.37 (m, 45H, CH_3), 7.39 – 7.44 (m, 10H, CH), 7.58 – 7.62 (m, 10H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.2, 31.2 (CH_3), 35.0, 35.1 (C), 85.2, 85.3, 87.5, 95.4, 101.3, 103.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.3, 119.5, 120.0 (C_{Ar}), 122.7 (C_{Heter}), 125.5, 125.6, 125.7, 131.6, 132.0, 132.1 (CH), 135.4, 143.2 (C_{Heter}), 152.6, 152.8, 153.1 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2952 (m), 2903 (w), 2866 (w), 2208 (m), 1503 (m), 1396 (m), 1266 (m), 1106 (m), 829 (s), 714 (w), 558 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 859 (M^+ , 100), 788 (7), 501 (7), 335 (15), 285 (7), 207 (25), 169 (30). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{N}_1$ 859.51115, found 859.513865. Anal. Calcd. for $\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{N}$ (860.22): C, 90.76; H, 7.62, N, 1.63. Found: C, 90.69; H, 7.65; N, 1.60.

2,3,4,5,6-Pentakis(4-fluorophenyl)ethynyl)pyridin (2d):

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes **2d** wurde das Produkt nach 8 h Reaktionszeit extrahiert, abfiltriert und mit einer Lösung aus Hexan/Dichlormethan (1:1) gewaschen. Produkt **2d** wurde als gelber Feststoff (293 mg, 88 %) mit Smp. = 272 – 273 °C.

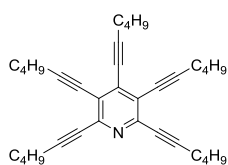
Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnte kein geeignetes NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 2973 (w), 2831 (w), 2720 (m), 2489 (w), 2210 (w), 1601 (m), 1508 (s), 1399 (m), 1233 (s), 1152 (s), 828 (s), 526 (m), 389 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 669 (M^+ , 100), 668 (13), 648 (4), 573 (6), 323 (6), 286 (5). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{20}\text{N}_1\text{F}_5$ 669.15104, found 669.149077.

2,3,4,5,6-Pentakis(thien-3-ylethinyl)pyridin (2e):

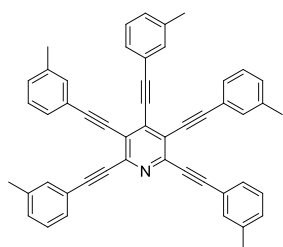
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch bei 90 °C Reaktionstemperatur, konnte Verbindung **2e** als gelber Feststoff (216 mg, 71 %) mit Smp. = 245 – 246 °C.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 – 7.20 (m, 5H, CH), 7.24 – 7.26 (m, 2H, CH), 7.27 – 7.30 (m, 3H, CH), 7.54 – 7.55 (m, 2H, CH), 7.59 – 7.61 (m, 3H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 84.9, 85.2, 87.4, 90.6, 96.2, 98.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.3, 121.5, 121.9, 122.4 (C_{Heter}), 125.7, 126.0, 126.1, 129.7, 129.9, 130.0, 130.9, 131.0 (CH), 135.2, 143.0 (C_{Heter}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3001 (w), 2212 (m), 1528 (w), 1490 (m), 1429 (w), 1367 (m), 1076 (w), 970 (w), 847 (m), 771 (s), 669 (m), 620 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 609 (M^+ , 44), 575 (4), 207 (15), 169 (5), 129 (5), 119 (10), 97 (10). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{15}\text{N}_1\text{S}_5$ 608.98025, found 608.978759.

2,3,4,5,6-Pentakis(4-tert-butylphenyl)ethinyl)pyridin (2f):

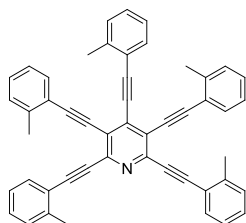
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch bei 90 °C Reaktionstemperatur für 20 h, konnte Verbindung **2f** als braunes Öl (138 mg, 58 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 – 0.96 (m, 15H, CH_3), 1.42 – 1.66 (m, 20H, CH_2), 2.42 – 2.54 (m, 10H, CH_2). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.6, 13.6 (CH_3), 19.3, 19.6, 21.8, 21.9, 21.9, 30.3, 30.4, 30.6 (CH_2), 76.7, 77.2, 79.4, 95.6, 101.0, 103.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.7, 136.1, 143.0 (C_{Heter}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2957 (s), 2931 (s), 2871 (m), 2227 (m), 1720 (w), 1505 (m), 1459 (m), 1397 (s), 1103 (m), 802 (w), 734 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 479 (M^+ , 12), 433 (6), 282 (100), 236 (71), 213 (46), 185 (33), 157 (71). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{N}$ 479.35465, found 479.354870.

2,3,4,5,6-Pentakis(*m*-tolylethynyl)pyridin (2g):

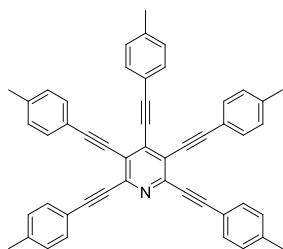
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **2g** als oranger Feststoff (235 mg, 73 %) mit Smp. = 152 – 153 °C.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.40 (s, 12H, CH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3), 7.26 – 7.36 (m, 10H, CH), 7.52 – 7.57 (m, 10H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (CH_3), 85.3, 87.6, 95.3, 101.3, 102.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.0 (C_{Ar}), 122.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 122.6 (C_{Ar}), 122.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.4, 128.5, 128.5, 128.9, 129.3, 129.4, 130.2, 130.4, 130.7, 132.6, 132.9, 133.0 (CH), 135.2 (C_{Hetar}) 138.1, 138.2, 138.3 (C_{Ar}), 143.6 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2916 (w), 2221 (m), 1598 (w), 1577 (w), 1485 (m), 1389 (m), 1220 (w), 1088 (w), 868 (w), 774 (s), 681 (s), 459 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 649 (M^+ , 100), 618 (6), 293 (8), 250 (7), 237 (5), 207 (5). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 650.2842, found 650.2841. Anal. Calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{N}$ (649.82): C, 92.42; H, 5.43; N, 2.16. Found: C: 92.11; H: 5.463; N: 1.927.

2,3,4,5,6-Pentakis(*o*-tolylethynyl)pyridin (2h):

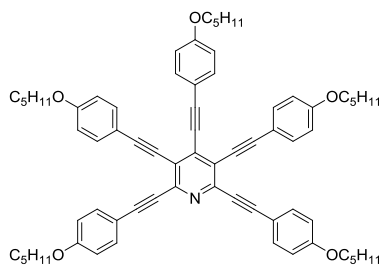
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **2h** als roter Feststoff (216 mg, 67 %) mit Smp. = 86 – 87 °C.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.51 (s, 3H, CH_3), 2.53 (s, 6H, CH_3), 2.59 (s, 6H, CH_3), 7.20 – 7.38 (m, 15H, CH), 7.59 – 7.62 (m, 3H, CH), 7.68 -7.71 (dd, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 20.7, 20.7, 20.8 (CH_3), 89.1, 89.2, 91.5, 93.9, 99.9, 101.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.9 (C_{Ar}), 121.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 122.4 (C_{Ar}), 122.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 125.5, 125.5, 129.1, 129.3, 129.4, 129.5, 129.5, 132.2, 132.5, 132.7 (CH), 135.6 (C_{Hetar}) 140.7, 141.0, 141.1 (C_{Ar}), 143.4 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3057 (w), 3019 (w), 2917 (w), 2854 (w), 2199 (m), 1486 (m), 1392 (m), 1214 (w), 1035 (w), 753 (s), 711 (s), 456 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 649 (M^+ , 100), 634 (7), 558 (11), 542 (7), 466 (4), 301 (4), 270 (7), 263 (7). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 650.2842, found 650.2842.

2,3,4,5,6-Pentakis(*p*-tolylethynyl)pyridin (2i):

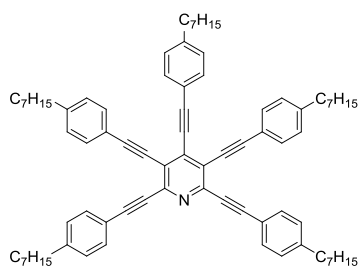
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **2i** als gelber Feststoff (258 mg, 80 %) mit Smp. = 259 – 260 °C.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.39 (s, 6H, CH_3), 2.41 (m, 9H, CH_3), 7.17 – 7.22 (m, 10H, CH), 7.52 – 7.57 (m, 10H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.7 (CH_3), 85.2, 85.3, 87.5, 95.3, 101.2, 102.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.3, 119.4, 119.9 (C_{Ar}), 129.3, 129.4, 129.4, 131.7, 132.1, 132.2 (CH), 139.5, 139.7, 140.1 (C_{Ar}), 143.2 (C_{Heter}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2947 (w), 21990 (m), 1508 (m), 1380 (m), 1204 (s), 1038 (w), 971 (w), 808 (s), 526 (s), 434 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 649 (M^+ , 100), 634 (7), 390 (8), 294 (5), 281 (6), 207 (19), 202 (23). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 650.2842, found 650.2837.

2,3,4,5,6-Pentakis((4-(pentyloxy)phenyl)ethynyl)pyridin (2k):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **2k** als oranger Feststoff (266 mg, 53 %) mit Smp. = 114 – 115 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 – 0.97 (m, 15H, CH_3), 1.35 – 1.50 (m, 20H, CH_2), 1.75 – 1.85 (m, 10H, CH_2), 3.97 – 4.01 (m, 10H, OCH_2), 6.85 – 6.91 (m, 10H, CH), 7.53 – 7.58 (m, 10H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.4, 28.1, 28.8, 28.9 (CH_2), 68.1, 68.1 (OCH_2), 84.8, 85.0, 87.2, 95.1, 100.9, 102.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.1, 114.3 (C_{Ar}), 114.6, 114.7, 114.7 (CH), 114.9 (C_{Ar}), 122.2 (C_{Heter}), 133.3, 133.7, 133.8 (CH), 134.9, 142.9 (C_{Heter}), 159.8, 160.0, 160.2 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2929 (m), 2886 (m), 2201 (m), 1602 (m), 1567 (w), 1509 (s), 1397 (m), 1245 (s), 1167 (s), 1016 (m), 824 (s), 532 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1010 (M^+ , 1), 307 (2), 277 (17), 233 (6), 207 (94), 173 (14), 149 (9). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{70}\text{H}_{75}\text{NO}_5$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 1010.5718, found 1010.5732.

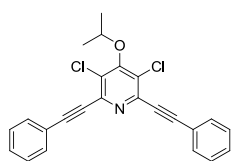
2,3,4,5,6-Pentakis((4-heptylphenyl)ethynyl)pyridin (21):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **21** als brauner Feststoff (212 mg, 40 %) mit Smp. = 79 – 80 °C isoliert werden.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 – 0.90 (m, 15H, CH_3), 1.28 – 1.33 (m, 40H, CH_2), 1.61 – 1.63 (m, 10H, CH_2), 2.60 – 2.65 (m, 10H, CH_2), 7.15 – 7.19 (m, 10H, CH), 7.54 – 7.58 (m, 10H, CH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.6, 29.1, 29.2, 31.2, 31.2, 31.2, 31.8, 36.0 (CH_2), 85.2, 85.3, 87.6, 95.2, 101.2, 102.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.4, 119.6, 120.1 (C_{Ar}), 122.6 (C_{Heter}), 128.5, 128.6, 128.6, 131.7, 132.1, 132.2 (CH), 135.2, 143.1 (C_{Heter}), 144.3, 144.6, 144.9 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3030 (w), 2923 (s), 2852 (s), 2204 (m), 1605 (w), 1510 (s), 1463 (m), 1398 (m), 1176 (w), 1119 (w), 807 (s), 727 (m), 528 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1070 (M^+ , 1), 374 (2), 277 (12), 209 (11), 208 (17), 207 (90), 191 (7). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{80}\text{H}_{95}\text{N}$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 1070.7537, found 1070.7529.

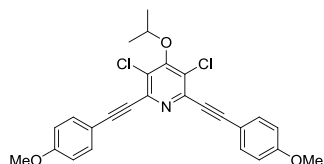
Synthese von 3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-dialkinylnpyridinen (AAV2)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,025 mmol (5 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 0,025 mmol (5 mol%) CuI , 0,5 mmol 4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrachlorpyridin (**4**) gegeben, gefolgt von 5 ml trockenem 1,4-Dioxan und 2 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (2,4 Äq., 1,2 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 90 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (5a):

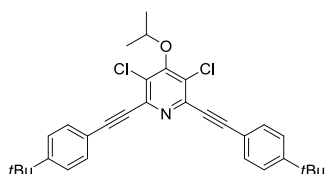
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **5a** als gelber Feststoff (129 mg, 64 %) mit Smp. = 126 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (d, 6H, 3J = 6.2 Hz, CH_3), 4.80 (sept, 1H, 3J = 6.2 Hz, CH), 7.27 – 7.36 (m, 6H, CH), 7.53 – 7.59 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.6 (CH_3), 78.6 (CH), 85.3, 95.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.7 (C_{Heter}), 128.4 (CH), 128.6 (C_{Ar}), 129.5, 132.2 (CH), 141.7, 158.0 (C_{Heter}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2976 (w), 2927 (w), 2218 (m), 1519 (s), 1488 (m), 1383 (s), 1221 (m), 1173 (m), 1088 (m), 1038 (s), 903 (m), 749 (s), 681 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (M^+ , 29), 363 (100), 264 (16), 237 (4), 209 (4), 181 (5). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$ 405.06817, found 405.068228. Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$ (406.30): C, 70.95; H, 4.22; N, 3.32. Found: C: 70.95; H: 4.39; N: 3.32.

3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-bis((4-methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (5b):

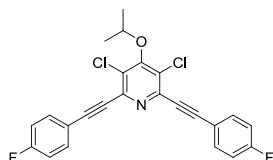
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **5b** als brauner Feststoff (166 mg, 72 %) mit Smp. = 125 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.35 (d, 6H, 3J = 6.2 Hz, CH_3), 3.76 (s, 6H, OMe), 4.78 (sept, 1H, 3J = 6.2 Hz, CH), 6.80 – 6.85 (m, 4H, CH), 7.47 – 7.54 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.6 (CH_3), 55.3 (OMe), 78.5 (CH), 84.6, 95.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 113.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 114.1 (CH), 127.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 133.9 (CH), 141.9, 157.8, 160.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2983 (w), 2936 (w), 2834 (w), 2209 (m), 1603 (m), 1568 (w), 1519 (s), 1385 (m), 1291 (m), 1247 (s), 1169 (s), 1036 (s), 903 (m), 825 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 465 (M^+ , 48), 423 (100), 408 (17), 336 (5), 281 (6), 212 (30), 207 (29). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ 465.08930, found 465.089386. Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (466.36): C, 66.96; H, 4.54; N, 3.00. Found: C: 66.90; H: 4.80; N: 2.85.

3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-bis((4-tert-butylphenyl)ethynyl)pyridin (5c):

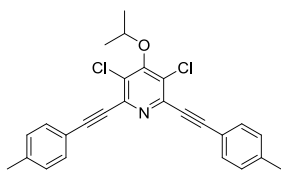
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **5c** als gelber Feststoff (174 mg, 67 %) mit Smp. = 130 – 132 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1,25 (s, 18H, CH_3), 1.35 (d, 6H, 3J = 6.0 Hz, CH_3), 4.79 (sept, 1H, 3J = 6.2 Hz, CH), 7.30 – 7.35 (m, 4H, CH), 7.48 – 7.52 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.6, 31.1 (CH_3), 34.9 (C), 78.5 (CH), 84.9, 85.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 118.7 (C_{Heter}), 125.5 (CH), 128.3(C_{Ar}), 132.0 (CH), 141.8, 153.0, 157.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2962 (m), 2867 (w), 2220 (m), 1520 (s), 1462 (w), 1382 (s), 1334 (m), 1261 (s), 1090 (s), 1034 (s), 902 (m), 797 (s), 562 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 517 (M^+ , 86), 502 (13), 475 (44), 460 (100), 444 (23), 432 (12), 404 (8). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NO}$ 434.1073, found 434.10787.

3,5Dichlor-2,6-bis((4-fluorphenyl)ethynyl)-4-isopropoxy-pyridin (5d):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **5d** als gelber Feststoff (172 mg, 78 %) mit Smp. = 101 – 103 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.35 (d, 6H, 3J = 6.2 Hz, CH_3), 4.79 (sept, 1H, 3J = 6.2 Hz, CH), 6.96 – 7.04 (m, 4H, CH), 7.51 – 7.58 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.6 (CH_3), 78.7 (CH), 85.0, 94.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 115.9 (d, 2J = 21.9 Hz, CH_{Ar}) 117.7 (d, 4J = 3.9 Hz, C_{Ar}) 128.6 (C_{Hetar}), 134.3 (d, 3J = 8.4 Hz, CH_{Ar}), 141.6 (C_{Hetar}), 159.8 (d, 1J = 268.4 Hz, C_{Ar}), 164.9 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2981 (w), 2933 (w), 2215 (m), 1598 (m), 1504 (s), 1371 (m), 1226 (s), 1154 (m), 1090 (m), 904 (w), 831 (s), 772 (s), 529 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 441 (M^+ , 23), 399 (100), 370 (7), 300 (17), 227 (4), 190 (8). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{NO}$ 441.04933, found 441.049215. Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{NO}$ (442.28): C, 65.17; H, 3.42; N, 3.17. Found: C: 65.25; H: 3.521; N: 2.95.

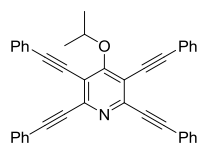
3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (5e):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **5e** als gelber Feststoff (127 mg, 59 %) mit Smp. = 141 – 143 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.34 (d, 6H, 3J = 6.2 Hz, CH_3), 2.30 (s, 6H, CH_3), 4.78 (sept, 1H, 3J = 6.2 Hz, CH), 7.08 – 7.11 (m, 4H, CH), 7.44 – 7.46 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.6, 22.5 (CH_3), 78.5 (CH), 84.9, 95.8, ($\text{C}\equiv\text{C}$), 118.6 (C_{Hetar}), 128.2 (C_{Ar}), 129.2, 132.1 (CH), 139.9, 141.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 157.9 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2979 (w), 2921 (w), 2213 (m), 1518 (s), 1384 (m), 1340 (m), 1224 (w), 1177 (w), 1088 (m), 1031 (s), 902 (m), 811 (s), 527 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 433 (M^+ , 33), 391 (100), 362 (6), 277 (4), 195 (7), 151 (8). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NO}$ 434.1073, found 434.10787. Anal. Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}$ (434.36): C, 71.89; H, 4.87; N, 3.22. Found: C: 71.81; H: 4.93; N: 2.91.

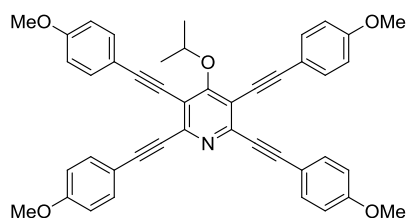
Synthese von 4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetraalkinylpyridinen (AAV3)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,01 mmol (4 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,02 mmol (8 mol%) des X-Phos Liganden, 0,0075 mmol (3 mol%) CuI , 0,25 mmol 4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrachlorpyridin (**4**) gegeben, gefolgt von 3,5 ml trockenem 1,4-Dioxan und 2 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (5,5 Äq., 1,375 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 90 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrakis(phenylethynyl)pyridin (6a):

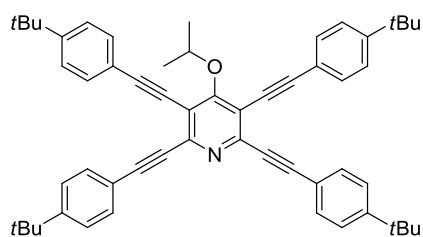
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **6a** als gelb-oranger Feststoff (110 mg, 82 %) mit Smp. = 162 – 164 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.44 (d, 6H, 3J = 6.2 Hz, CH_3), 5.23 (sept, 3J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.24 – 7.33 (m, 12H, CH), 7.49 – 7.57 (m, 8H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 23.0 (CH_3), 77.8 (CH), 83.0, 87.8, 94.8, 101.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 116.5, 122.1, 122.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.4, 128.5, 129.0, 129.3, 131.5, 132.2 (CH), 145.3, 165.9 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2958 (m), 2158 (m), 1592 (w), 1487 (m), 1444 (m), 1244 (m), 1102 (w), 876 (m), 836 (s), 754 (s), 641 (m), 496 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 537 (M^+ , 100), 522 (37), 495 (45), 466 (46), 390 (12), 339 (14), 232 (9). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{NO}$ 538.21654, found 538.21603.

4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrakis-(4-methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (6b):

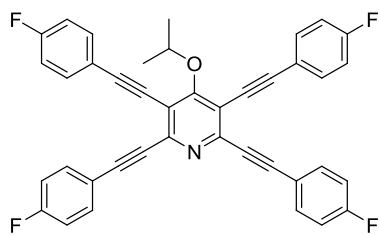
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **6b** als oranger Feststoff (114 mg, 70 %) mit Smp. = 199 – 201 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.42 (d, 6H, 3J = 6.2 Hz, CH_3), 3.76, 3.77 (s, 6H, OMe), 5.19 (sept, 1H, 3J = 6.1 Hz, CH), 6.78 – 6.86 (m, 8H, CH), 7.42 – 7.53 (m, 8H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 23.1 (CH_3), 55.4, 55.4 (OMe), 77.6 (CH), 82.2, 87.2, 95.0, 100.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.2, 114.2 (CH), 114.4, 115.2, 116.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 133.3, 133.9 (CH), 145.1 (C_{Hetar}), 160.2, 160.4 (C_{Ar}), 165.5 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2972 (w), 2835 (w), 2200 (m), 1736 (w), 1601 (m), 1508 (s), 1400 (w), 1290 (m), 1245 (s), 1168 (s), 1026 (s), 824 (s), 529 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 657 (M^+ , 55), 642 (21), 600 (7), 572 (9), 512 (9), 227 (10), 168 (33). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{NO}_5$ 658.2588, found 658.25965. Anal. Calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{NO}_5$ (657.75): C, 80.34; H, 5.36; N, 2.13. Found: C: 80.03; H: 5.432; N: 2.031.

4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrakis((4-tert-butylphenyl)ethynyl)pyridin (6c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **6c** als oranger Feststoff (140 mg, 74 %) mit Smp. = 111 – 113 °C isoliert werden.

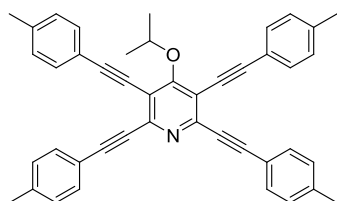
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25, 1.26 (s, 36H, CH_3), 1.42 (d, 6H, $^3J = 6.2$ Hz, CH_3), 5.21 (sept, 1H, $^3J = 6.1$ Hz, CH), 7.28 – 7.34 (m, 8H, CH), 7.44 – 7.52 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 23.0 (CH_3), 31.1, 31.1 (CH_3), 34.9 ($\text{C}_{t\text{Bu}}$), 77.6 (CH), 82.6, 87.5, 95.0, 101.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 116.5, 119.2, 120.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 125.4, 125.5, 131.3, 132.0 (CH), 145.2, 152.3, 152.6, 165.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2961 (m), 2904 (w), 2867 (w), 2210 (w), 1504 (m), 1492 (m), 1405 (m), 1267 (w), 1102 (m), 1040 (s), 905 (w), 836 (s), 562 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 762 (M^+ , 63), 761 (100), 746 (30), 704 (21), 690 (18), 648 (48), 632 (13), 576 (12), 345 (9). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{NO}$ 762.46694, found 762.46754. Anal. Calcd. for $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{NO}$ (762.07): C, 88.26; H, 7.80; N, 1.84. Found: C: 88.28; H: 7.61; N: 1.64.

4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrakis(4-fluorophenylethynyl)pyridin (6d):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **6d** als oranger Feststoff (146 mg, 96 %) mit Smp. = 231 – 233 °C isoliert werden.

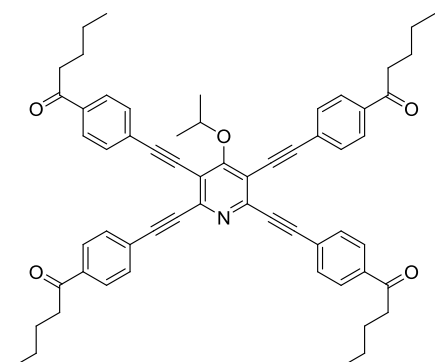
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.50 (d, 3J = 6.2 Hz, 6H, CH_3), 5.28 (sept, 3J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.02 – 7.12 (m, 8H, CH), 7.51 – 7.62 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 23.0 (CH_3), 77.9 (CH), 82.6 (d, 5J = 1.3 Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 87.4 (d, 5J = 1.3 Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 93.8, 99.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 115.9 (d, 2J = 21.9 Hz, CH), 116.0 (d, 2J = 21.9 Hz, CH), 116.3 (C_{Pyr}), 118.2 (d, 4J = 3.9 Hz, C_{Ar}), 118.9 (d, 4J = 3.9 Hz, C_{Ar}), 133.4 (d, 3J = 8.4 Hz, CH), 134.1 (d, 3J = 8.4 Hz, CH), 145.2 (C_{Pyr}), 163.0 (d, 1J = 271.7 Hz, C_{Ar}), 163.2 (d, 1J = 271.7 Hz, C_{Ar}), 165.9 (C_{Pyr}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2978 (w), 2210 (w), 1888 (w), 1598 (m), 1503 (s), 1222 (m), 1037 (m), 905 (w), 827 (s), 724 (w), 603 (w), 526 (s), 389 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 609 (M^+ , 100), 594 (42), 567 (33), 538 (61), 518 (10), 444 (15), 393 (23). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{NO}$ 610.17885, found 610.17849.

4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrakis-(*p*-tolylethynyl)pyridin (6e): Entsprechend der



allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **6e** als oranger Feststoff (130 mg, 88 %) mit Smp. = 187 – 189 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.41 (d, 6H, 3J = 6.2 Hz, CH_3), 2.28, 2.29 (s, 6H, CH_3), 5.19 (sept., 3J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.05 – 7.10 (m, 8H, CH), 7.38 – 7.46 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.5, 21.6, 23.0 (CH_3), 77.6 (CH), 82.5, 87.5, 95.0, 101.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 116.4 (C_{Heter}), 119.1, 119.9 (C_{Ar}), 129.1, 129.2, 131.4, 132.1 (CH), 139.2, 139.6 (C_{Ar}), 145.2, 165.7 (C_{Heter}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3049 (w), 2979 (w), 2924 (w), 2214 (m), 1737 (w), 1490 (m), 1403 (m), 1293 (w), 1099 (m), 1041 (m), 906 (m), 747 (s), 682 (s), 523 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 593 (M^+ , 100), 578 (44), 551 (21), 536 (10), 522 (24), 508 (20), 492 (12), 459 (5), 368 (15). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{O}_1\text{N}_1$ 593.27132, found 593.27226. Anal. Calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{NO}$ (593.75): C, 89.00; H, 5.94; N, 2.36. Found: C: 88.44; H: 5.48, N: 2.34.

4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetrakis(4-(pentan-1-on)phenylethynyl)pyridin (6f):

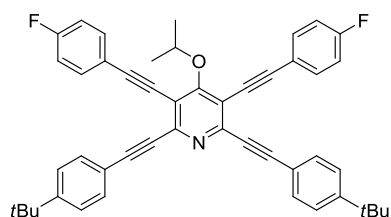
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **6f** als orange-brauner Feststoff (169 mg, 78 %) mit Smp. = 142 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 6H, $^3J = 7$ Hz, CH_3), 0.89 (t, 6H, $^3J = 7$ Hz, CH_3), 1.34 (sext., 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_2), 1.34 (sext., 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_2), 1.46 (d, 6H, $^3J = 6$ Hz, CH_3), 1.60 – 1.70 (m, 8H, CH_2), 2.90 (t, 4H, $^3J = 7$ Hz, CH_2), 2.90 (t, 4H, $^3J = 7$ Hz, CH_2), 5.25 (sept., 1H, $^3J = 6$ Hz, CH), 7.56 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH), 7.61 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH), 7.88 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH), 7.90 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.9 (CH_3), 22.4 (CH_2), 23.0 (CH_3), 26.2, 26.3, 38.4 (CH_2) 78.3 (CH), 85.5, 90.0, 94.1, 100.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 116.4 (C_{Heter}), 126.2, 126.9 (C_{Ar}), 128.1, 128.2, 131.5, 132.2 (CH), 136.9, 137.2 (C_{Ar}), 145.4, 166.2 (C_{Heter}), 199.5, 199.5 ($\text{C}=\text{O}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2954 (m), 2930 (m), 2865 (m), 2211 (w), 1679 (s), 1598 (s), 1553 (w), 1403 (m), 1200 (s), 1100 (m), 969 (m), 835 (m), 568 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 875 (M^+ , 3), 281 (5), 231 (16), 207 (33), 159 (6), 133 (7). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{NO}$ 874.4466, found 874.44697.

Synthese von 4-Isopropoxy-2,3,5,6-tetraalkinylpyridinen ausgehend von 3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-dialkinylpyridinen (AAV4)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,006 mmol (2 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,012 mmol (4 mol%) des X-Phos Liganden, 0,006 mmol (2 mol%) CuI , 0,3 mmol der entsprechenden 3,5-Dichlor-4-isopropoxy-2,6-dialkinylpyridinverbindung (**5**) gegeben, gefolgt von 4 ml trockenem 1,4-Dioxan und 2 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (2,4 Äq., 0,72 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 90 °C für 18 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

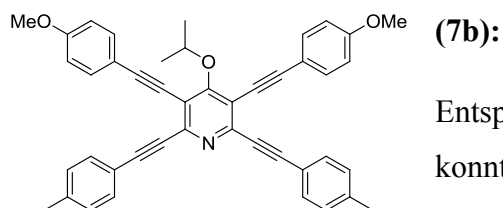
2,6-Bis-(2-(4-*tert*-butylphenyl)ethynyl)-3,5-bis(2-(4-fluorphenyl)ethynyl)-4-



isopropoxy-pyridin (7a):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **7a** als gelber Feststoff (183 mg, 89 %) mit Smp. = 210 – 212 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.34 (s, 18H, CH_3), 1.51 (d, 6H, $^3J = 6.0$ Hz, CH_3), 5.27 (hept, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, CH), 7.05 – 7.13 (m, 4H, CH), 7.37 – 7.41 (m, 4H, CH), 7.54 – 7.61 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 23.0 (CH_3), 31.1 (CH_3), 34.9 (C), 77.8 (CH) 82.8 (d, $^5J = 1.3$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 87.4, 95.3, 99.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 115.9 (d, $^2J = 21.9$ Hz, CH), 116.0 (C), 119.0 (d, $^4J = 3.2$ Hz C_{Ar}), 119.0 (C), 125.5, 131.9 (CH), 133.5 (d, $^3J = 8.4$ Hz, CH), 145.5 (C_{Pyr}), 152.9 (C), 162.9 (d, $^1J = 250.4$ Hz, C), 165.8 (C_{Pyr}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2960 (m), 2206 (m), 1598 (w), 1503 (s), 1398 (m), 1297 (w), 1230 (m), 1095 (m), 1042 (w), 831 (s), 660 (w), 561 (m), 529 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 685 (M^+ , 100), 670 (29), 643 (19), 612 (14), 600 (10), 570 (11). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{NO}$ 686.3229, found 686.32339. Anal. Calcd. for $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{F}_2\text{NO}$ (685.84): C, 84.06; H, 6.03; N, 2.04. Found: C: 84.27; H: 6.21; N: 1.71.

4-Isopropoxy-3,5-bis(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)-2,6-bis(3-*p*-tolylethynyl)pyridin

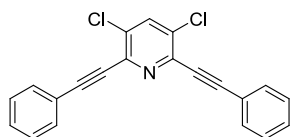
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **7b** als oranger Feststoff (178 mg, 95 %) mit Smp. = 183 – 185 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.50 (d, 6H, 3J = 6.0 Hz, CH_3), 2.38 (s, 6H, CH_3), 3.85 (s, 6H, OCH_3), 5.27 (hept, 1H, 3J = 6.0 Hz, CH), 6.88 – 6.93 (m, 4H, CH), 7.17 (d, 4H, 3J = 7.9 Hz, CH), 7.50 – 7.54 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.6, 23.0 (CH_3), 55.3 (OCH_3), 77.6 (CH), 82.0, 87.5, 94.8, 101.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.2 (CH), 115.1, 116.6, 119.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 129.2, 132.1, 133.1 (CH), 139.6, 144.9, 160.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2968 (w), 2923 (w), 2203 (m), 1602 (m), 1508 (m), 1302 (w), 1249 (m), 1030 (m), 903 (w), 812 (s), 732 (w), 528 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 625 (M^+ , 100), 610 (39), 583 (21), 568 (12), 540 (13), 524 (9). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{NO}_3$ 626.26897, found 626.26939. Anal. Calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{NO}_3$ (628.75): C, 84.45; H, 5.64; N, 2.24. Found: C: 84.63; H: 5.753; N: 2.031.

Synthese von 3,5-Dichlor-2,6-dialkynylpyridinen (AAV5)

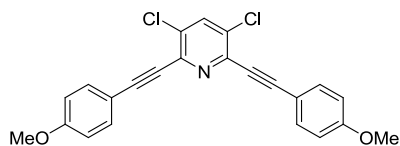
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,025 mmol (5 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 0,025 mmol (5 mol%) CuI , 0,5 mmol Tetrachlorpyridin (**8**) gegeben, gefolgt von 4 ml trockenem 1,4-Dioxan und 1 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (2,4 Äq., 1,2 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 90 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

3,5-Dichlor-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (9a): Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **9a** als gelber Feststoff (129 mg, 75 %) mit Smp. = 112 – 114 °C isoliert werden.



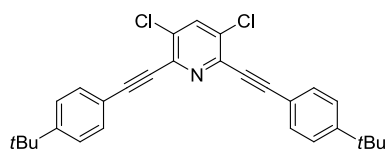
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.24 – 7.34 (m, 6H, CH), 7.51 – 7.57 (m, 4H, CH), 7.72 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 84.9, 95.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.5 (C_{Pyr}), 128.4, 129.6, 132.2 (CH), 132.8 (C_{Ph}), 136.8 (C_{Pyr}), 140.3 (CH_{Pyr}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3055 (w), 2214 (m), 1525 (m), 1490 (m), 1408 (s), 1210 (m), 1156 (m), 1076 (m), 895 (m), 753 (s), 688 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 347 (M^+ , 100), 311 (5), 275 (14), 250 (4), 173 (8), 160 (4). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_1$ 348.03413, found 348.03388.

3,5-Dichlor-2,6-bis((4-methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (9b):



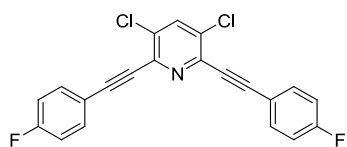
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch mit angepassten Bedingungen für 1,0 mmol Edukt, konnte Verbindung **9b** als gelblicher Feststoff (318 mg, 78 %) mit Smp. = 116 – 119 °C isoliert werden

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.73 (s, 6H, OMe), 6.79 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 4H, CH), 7.47 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, CH), 7.69 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (OMe), 84.1, 96.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 113.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Pyr}}$), 114.2 (CH), 132.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Pyr}}$), 133.9 (CH), 136.7, 140.5 (CH_{Pyr}), 160.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Pyr}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2932 (w), 2833 (w), 2214 (m), 1605 (m), 1510 (s), 1411 (m), 1294 (m), 1245 (s), 1155 (s), 1075 (m), 1018 (m), 822 (s), 747 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 407 (M^+ , 100), 392 (25), 364 (3), 320 (4), 286 (4), 251 (6). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ 407.04744, found 407.047169. Anal. Calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (408.28): C, 67.66; H, 3.70; N, 3.43. Found: C: 67.88; H: 3.728; N: 3.870.

3,5-Dichlor-2,6-bis((4-tert-butylphenyl)ethynyl)pyridin (9c):

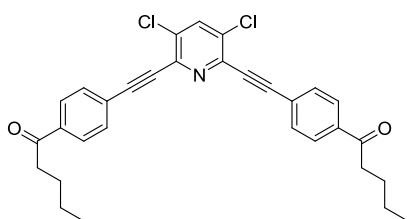
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **9c** als oranger Feststoff (146 mg, 64 %) mit Smp. = 144 – 146 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1,23 (s, 18H, CH_3), 7.31 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz, CH), 7.48 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz, CH), 7.72 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.1 (CH_3), 34.9 (C), 84.5, 86.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 118.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Pyr}}$), 125.5 (CH), 132.0 (CH), 132.6, 136.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Pyr}}$), 140.5 (CH_{Pyr}), 153.1 ($\text{C}_{\text{Ar/Pyr}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2958 (m), 2902 (w), 2865 (w), 2215 (m), 1505 (m), 1408 (s), 1267 (w), 1214 (m), 1105 (m), 1076 (s), 832 (s), 560 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 459 (M^+ , 63), 444 (100), 428 (12), 414 (5), 388 (6), 214 (14). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}$ 459.15151, found 459.15127.

3,5-Dichlor-2,6-bis((4-fluorphenyl)ethynyl)pyridin (9d):

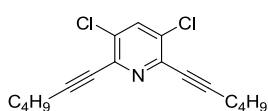
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **9d** als gelblicher Feststoff (129 mg, 68 %) mit Smp. = 156 – 157 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.94 – 7.02 (m, 4H, CH), 7.48 – 7.55 (m, 4H, CH), 7.73 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 84.6 (d, $^5J = 1.3$ Hz, ($\text{C}\equiv\text{C}$), 94.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 115.9 (d, $^2J = 21.8$ Hz, CH_{Ar}), 117.6 (d, $^4J = 3.2$ Hz, C_{Ar}), 132.8 (C_{Pyr}), 134.3 (d, $^3J = 8.4$ Hz, CH_{Ar}), 136.9 (C_{Pyr}), 140.2 (CH_{Pyr}), 163.3 (d, $^1J = 251.7$ Hz, (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3058 (w), 2217 (m), 1598 (w), 1505 (s), 1411 (m), 1219 (s), 1151 (s), 1079 (s), 899 (w), 831 (s), 598 (w), 529 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 383 (M^+ , 100), 313 (13), 191 (9), 178 (7), 168 (31), 145 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}$ 383.00746, found 383.007316. Anal. Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}$ (384.21): C, 65.65; H, 2.36; N, 3.65. Found: C: 65.56; H: 2.300; N: 3.702.

3,5-Dichlor-2,6-bis(4-(pentan-1-on)phenylethynyl)pyridin (9e):

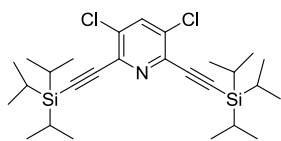
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch mit angepassten Bedingungen für 1,0 mmol Edukt, konnte Verbindung **9e** als gelber Feststoff (357 mg, 70 %) mit Smp. = 125 – 127 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 6H, 3J = 7.2 Hz, CH_3), 1.310 (sext, 4H, 3J = 7.3 Hz, CH_2), 1.62 (quint, 4H, 3J = 7.3 Hz, CH_2), 2.87 (t, 4H, 3J = 7.5 Hz, CH_2), 7.61 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.78 (s, 1H, CH_{PYR}), 7.87 (d, 4H, 3J = 8.3 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.9 (CH_3), 22.4, 26.3, 38.4 (CH_2), 87.1, 94.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 125.9 (C_{HETAR}), 128.0, 132.4 (CH), 133.6, 137.1, 137.3 ($\text{C}_{\text{AR/HETAR}}$), 140.0 (CH_{PYR}), 199.6 ($\text{C}=\text{O}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 3053 (w), 2954 (m), 2867 (m), 2215 (w), 1678 (s), 1599 (s), 1404 (s), 1268 (m), 1203 (s), 1076 (m), 977 (m), 843 (s), 796 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 515 (M^+ , 49), 473 (89), 458 (100), 431 (82), 416 (40), 373 (40), 275 (33). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ 516.14916, found 516.14908.

3,5-Dichlor-2,6-di(hex-1-ynyl)pyridin (9f):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **9f** als oranges Öl (119 mg, 78 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.80 (t, 6H, 3J = 7.3 Hz, CH_3), 1.36 (sext, 4H, 3J = 7.0 Hz, CH_2), 1.45 – 1.53 (m, 4H, CH_2), 2.35 (t, 4H, 3J = 7.1 Hz, CH_2), 7.58 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.5 (CH_3), 19.2, 21.9, 30.0 (CH_2), 76.7, 98.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 131.9, 136.4 (C_{PYR}), 140.3 (CH_{PYR}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2957 (m), 2931 (m), 2871 (w), 2233 (m), 1524 (w), 1409 (s), 1229 (w), 1080 (s), 892 (m), 752 (m), 664 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 307 (M^+ , 100), 292 (16), 278 (50), 272 (21), 265 (71), 235 (14). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}$ 307.08891, found 307.088823. Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}$ (308.25): C, 66.24; H, 6.21; N, 4.54. Found: C: 66.14; H: 6.283; N: 4.578.

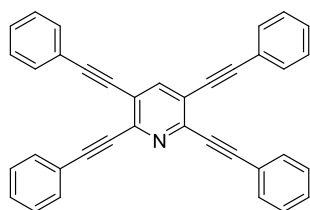
3,5-Dichlor-2,6-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pyridin (9g):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **9g** als farbloses Öl (135 mg, 54 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02 - 1.07$ (m, 42H, CH / CH_3), 7.67 (s, 1H, CH).
 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.2$ (CH), 18.6 (CH_3), 100.0, 101.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 133.6 (C_{Pyr}), 136.6 (C_{Pyr}), 140.0 (CH_{Pyr}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2943 (m), 2891 (w), 2865 (m), 1516 (w), 1462 (m), 1398 (s), 1341 (w), 1223 (w), 1080 (m), 996 (m), 881 (s), 763 (s), 662 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 507 (M^+ , 5), 466 (100), 436 (26), 394 (2), 352 (4), 310 (3). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NSi}_2$ 508.23839, found 508.23953. Anal. Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_1\text{Si}_2$ (508.71): C, 63.75; H, 8.52; N, 2.75. Found: C: 63.70; H: 8.555; N: 2.918.

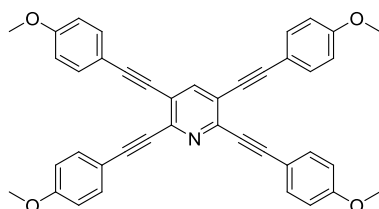
Synthese von 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridinen (AAV6)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,01 mmol (4 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,02 mmol (8 mol%) des X-Phos Liganden, 0,0075 mmol (3 mol%) CuI, 0,25 mmol 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**8**) gegeben, gefolgt von 3,5 ml trockenem 1,4-Dioxan und 1 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (5,0 Äq., 1,25 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 90 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

2,3,5,6-Tetrakis(phenylethynyl)pyridin (10a):

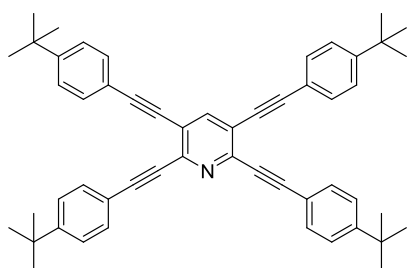
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10a** als gelber Feststoff (115 mg, 96 %) mit Smp. = 167 – 170 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.24 – 7.34 (m, 12H, CH), 7.47 – 7.59 (m, 8H, CH), 7.91 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 85.4, 87.6, 95.2, 97.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.5, 122.1, 122.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.4, 128.5, 129.2, 129.4, 131.7, 132.2 (CH), 141.1 (CH_{Pyr}) 143.5 (C_{Hetar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3053 (w), 2925 (w), 2204 (w), 1744 (w), 1490 (m), 1413 (m), 1260 (w), 1066 (w), 908 (m), 745 (s), 680 (s), 528 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 479 (M^+ , 100), 450 (4), 401 (7), 350 (3), 238 (18), 226 (20). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{N}$ 480.17468, found 480.17455.

2,3,5,6-Tetrakis-(4-methoxyphenylethynyl)pyridin (10b):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10b** als gelber Feststoff (277 mg, 93 %) mit Smp. = 202 – 204 °C isoliert werden.

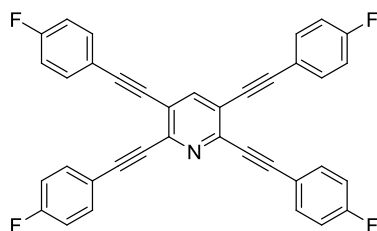
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.73, 3.75 (s, 12H, OMe), 6.76 – 6.83 (m, 8H, CH), 7.39 – 7.51 (m, 8H, CH), 7.82 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (OMe), 77.2, 84.5, 86.7, 97.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.1, 114.2 (CH), 114.6, 121.2, ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 133.3, 133.9 (CH), 140.8 (CH_{Pyr}), 142.9 (C_{Hetar}), 160.3, 160.5 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2932 (w), 2835 (w), 2200 (m), 1602 (m), 1508 (s), 1292 (m), 1245 (s), 1024 (m), 923 (w), 826 (s), 532 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 599 (M^+ , 100), 584 (4), 426 (1), 329 (4), 300 (4), 213 (2). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{N}_1\text{O}_4$ 599.20911, found 599.20907.

2,3,5,6-Tetrakis((4-*tert*-butylphenyl)ethynyl)pyridin (10c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10c** als oranger Feststoff (271 mg, 77 %) mit Smp. = 276 – 278 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25, 1.26 (s, 36H, CH_3), 7.28 – 7.33 (m, 8H, CH), 7.43 – 7.51 (m, 8H,

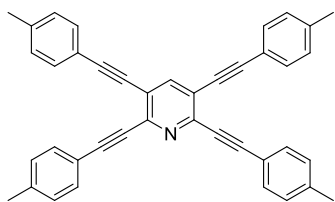
CH), 7.88 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.1 (CH_3), 34.9 ($\text{C}_{t\text{Bu}}$), 85.1, 87.3, 95.3, 97.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.2, 119.5, 121.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 125.4, 125.5, 131.5, 132.0 (CH), 141.1 (CH_{Pyr}), 143.4, 152.5, 152.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2957 (m), 2903 (w), 2865 (w), 2204 (m), 1604 (w), 1504 (m), 1416 (m), 1362 (m), 1266 (m), 1104 (m), 1016 (w), 829 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 703 (M^+ , 100), 688 (13), 632 (5), 616 (4), 560 (3), 337 (7), 119 (2). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{N}_1$ 704.42508, found 704.42574.

2,3,5,6-Tetrakis((4-fluorophenyl)ethynyl)pyridin (10d):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10d** als gelblicher Feststoff (178 mg, 65 %) mit Smp. = 270 °C isoliert werden.

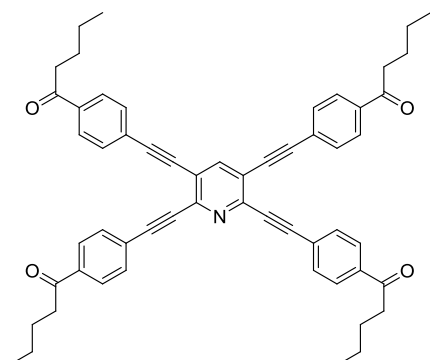
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.04 – 7.12 (m, 8H, CH), 7.53 – 7.62 (m, 8H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnte kein geeignetes ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 3060 (w), 2225 (w), 2209 (m), 1600 (m), 1505 (s), 11416 (m), 1219 (s), 1152 (s), 1016 (w), 909 (w), 828 (s), 767 (m), 526 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 551 (M^+ , 100), 530 (3), 455 (3), 404 (2), 276 (5), 262 (13). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{37}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}$ 552.13699, found 552.13752. Anal. Calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{17}\text{F}_4\text{N}$ (551.53): C, 80.57; H, 3.11; N, 2.54. Found: C: 79.92; H: 2.982; N: 2.753.

2,3,5,6-Tetrakis-(*p*-tolylethynyl)pyridin (10e):

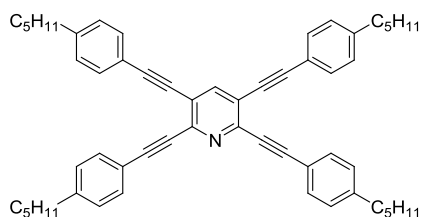
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10e** als oranger Feststoff (183 mg, 69 %) mit Smp. = 279 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.28, 2.29 (s, 12H, CH_3), 7.06 – 7.10 (m, 8H, CH), 7.36 – 7.46 (m, 8H, CH), 7.85 (s, 1H, CH_{Pyr}).
 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.6, 21.6 (CH_3), 85.0, 87.3, 95.4, 97.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.1, 119.4, 121.4 ($\text{C}_{\text{Ar/HetAr}}$), 129.2, 129.3, 131.6, 132.1 (CH), 139.4, 139.7 ($\text{C}_{\text{Ar/HetAr}}$), 140.9 (CH_{Pyr}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2199 (w), 1508 (w), 1409 (w), 1040 (s), 969 (w), 806 (m), 527 (m), 441 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 535 (M^+ , 100), 520 (4), 504 (8), 489 (1), 268 (2), 252 (4). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}$ 536.23728, found 536.23679.

2,3,5,6-Tetrakis(4-(pentan-1-on)phenylethynyl)pyridin (10f):

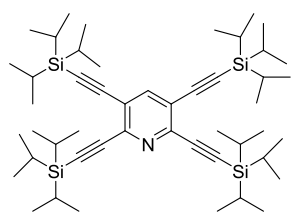
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10f** als gelb-brauner Feststoff (209 mg, 52 %) mit Smp. = 171 – 173 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, 12H, 3J = 7.3 Hz, CH_3), 1.30 (sext, 8H, 3J = 7.3 Hz, CH_2), 1.54 – 1.65 (m, 8H, CH_2), 2.81 (t, 4H, 3J = 7.4 Hz, CH_2), 2.82 (t, 4H, 3J = 7.3 Hz, CH_2), 7.44 (d, 4H, 3J = 8.7 Hz, CH), 7.50 (d, 4H, 3J = 8.6 Hz, CH), 7.7 – 7.80 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.8 (CH_3), 22.3 (CH_2), 26.1 (CH_2), 38.3 (CH_2), 87.7, 89.8, 94.2, 97.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.4 (C_{Pyr}), 126.0, 126.3 (C_{Ar}), 127.9, 128.0, 131.7, 132.1 (CH), 136.8, 137.0 (C_{Ar}), 141.2 (CH_{Pyr}), 143.3 (C_{Pyr}), 199.1, 199.1 ($\text{C}=\text{O}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2953 (m), 2930 (m), 2867 (m), 2204 (w), 1682 (s), 1598 (s), 1554 (w), 1413 (s), 1343 (m), 1251 (m), 1202 (s), 1109 (m), 969 (m), 853 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 815 (M^+ , 3), 457 (33), 289 (5), 207 (12), 169 (22), 154 (31). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{N}_1\text{O}_4$ 816.40474, found 816.40363. Anal. Calcd. for $\text{C}_{57}\text{H}_{53}\text{NO}_4$ (816.04): C, 83.89; H, 6.55; N, 1.72. Found: C: 83.79; H: 6.428; N: 1.827.

2,3,5,6-Tetrakis((4-pentylphenyl)ethynyl)pyridin (10g):

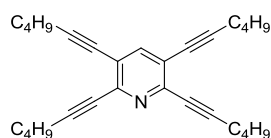
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10g** als brauner Feststoff (323 mg, 85 %) mit Smp. = 99 – 100 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 (t, 12H, 3J = 6.3 Hz, CH_3), 1.16 – 1.30 (m, 16H, CH_2), 1.49 – 1.60 (m, 8H, CH_2), 2.51 – 2.57 (m, 8H, CH_2), 7.08 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.10 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.41 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.47 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.5, 30.8, 30.8, 31.4, 35.9, 36.0 (CH_2), 85.1, 87.4, 95.3, 97.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.4, 119.7, 121.4 ($\text{C}_{\text{Ar/HetAr}}$), 128.5, 128.6, 131.7, 132.2 (CH), 140.8 (CH_{Pyr}), 143.5, 144.4, 144.6 ($\text{C}_{\text{Ar/HetAr}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2955 (m), 2926 (s), 2854 (s), 2207 (m), 1908 (w), 1605 (w), 1510 (s), 1465 (m), 1414 (s), 1263 (w), 1223 (w), 1158 (m), 1115 (m), 1018 (m), 911 (s), 827 (s), 729 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 759 (M+, 100), 702 (3), 646 (12), 546 (3), 380 (4), 267 (6). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{57}\text{H}_{62}\text{N}$ 760.48768, found 760.48643.

2,3,5,6-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)pyridin (10h):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10h** als leicht gelber Feststoff (337 mg, 85 %) mit Smp. = 237 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.00 – 1.07 (m, 84H, CH, CH_3), 7.63 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.3, 11.4 (CH), 18.7, 18.7 (CH_3), 97.6, 100.5, 102.3, 104.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.0 (C_{Pyr}), 142.7 (CH), 144.8 (C_{Pyr}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2942 (s), 2890 (m), 2864 (s), 2148 (w), 1461 (m), 1404 (s), 1226 (w), 1175 (w), 11072 (w), 996 (m), 919 (m), 880 (s), 773 (m), 676 (s), 659 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 800 (M+, 11), 756 (79), 714 (100), 686 (4), 672 (3), 630 (2). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{49}\text{H}_{86}\text{N}_1\text{Si}_4$ 800.58318, found 800.58267.

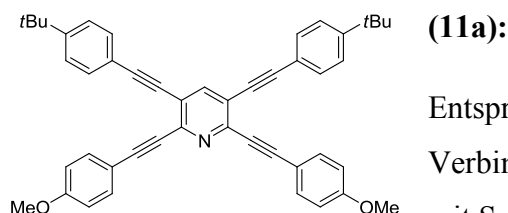
2,3,5,6-Tetrakis(hex-1-ynyl)pyridin (10i):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **10i** als braunes Öl (122 mg, 62 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 0.84 (t, 6H, 3J = 7.2 Hz, CH_3), 1.33 – 1.55 (m, 16H, CH_2), 3.35 (t, 4H, 3J = 6.8 Hz, CH_2), 2.36 (t, 4H, 3J = 6.9 Hz, CH_2), 7.51 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.6 (CH_3), 19.3, 19.4, 21.9, 22.0, 30.3, 30.5 (CH_2), 76.9, 79.2, 96.0, 98.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.2 (C_{Pyr}), 141.6 (CH), 143.2 (C_{Pyr}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2956 (m), 2930 (m), 2870 (m), 2229 (m), 1498 (w), 1416 (s), 1322 (w), 1200 (w), 1105 (s), 915 (m), 774 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 399 (M^+ , 100), 370 (24), 356 (48), 342 (23), 328 (18), 315 (11), 284 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{N}$ 399.29205, found 399.29209.

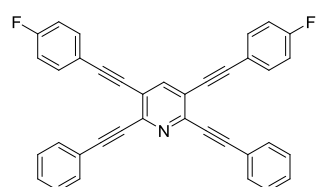
Synthese von 2,3,5,6-Tetraalkinylpyridinen ausgehend von 3,5-Dichlor-2,6-dialkylpyridinen (AAV7)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,01 mmol (4 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,02 mmol (8 mol%) des X-Phos Liganden, 0,0075 mmol (3 mol%) CuI , 0,25 mmol der entsprechenden 3,5-Dichlor-2,6-dialkylpyridinverbindung (**9**) gegeben, gefolgt von 3,5 ml trockenem 1,4-Dioxan und 1 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (2,4 Äq., 0,6 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

3,5-Bis((4-tert-butylphenyl)ethynyl)-2,6-bis((4-methoxyphenyl)ethynyl)pyridin

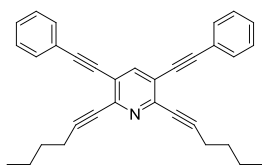
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **11a** als brauner Feststoff (136 mg, 84 %) mit Smp. = 212–214 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (s, 18H, CH_3), 3.74 (s, 6H, OCH_3), 6.79 (d, 3J = 9.0 Hz, 4H, CH), 7.30 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H, CH), 7.43 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H, CH), 7.49 (d, 3J = 9.0 Hz, 4H, CH), 7.85 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.1 (CH_3), 34.9 (C), 55.3 (OCH_3), 85.1, 87.0, 95.3, 97.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.1 (CH), 114.3, 119.6, 121.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 125.5, 131.5, 133.8 (CH), 141.0 (CH_{Pyr}), 143.5, 152.4, 160.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 2956 (m), 2865 (w), 2204 (m), 1603 (m), 1509 (s), 1460 (m), 1410 (m), 1291 (m), 1248 (s), 1157 (m), 1106 (m), 1022 (m), 829 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 651 (M^+ , 43), 367 (2), 318 (2), 281 (2), 231 (2), 181 (4). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{N}_1\text{O}_2$ 652.32101, found 652.32166.

3,5-Bis((4-fluorphenyl)ethynyl)-2,6-bis(phenylethynyl)pyridin (11b):

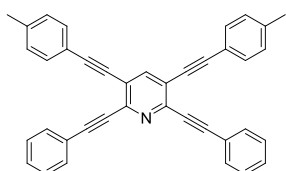
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **11b** als gelber Feststoff (125 mg, 81 %) mit Smp. = 196 – 197 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.04 – 7.11 (m, 4H, CH), 7.33 – 7.43 (m, 6H, CH), 7.54 – 7.64 (m, 8H, CH), 7.96 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 85.1 (d, 5J = 1.9 Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 87.5, 95.3, 96.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 116.0 (d, 2J = 21.9 Hz, CH), 118.5 (d, 4J = 3.2 Hz, C_{Ar}), 121.3, 122.0 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.5, 129.5, 132.2 (CH_{Ph}), 133.7 (d, 3J = 8.4 Hz, CH), 141.0 (CH_{Pyr}), 143.5 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 163.0 (d, 1J = 253.0 Hz, C-F). IR (ATR, cm^{-1}): = 3049 (w), 2202 (w), 1599 (w), 1504 (s), 1415 (m), 1224 (m), 1089 (w), 910 (w), 828 (s), 749 (s), 685 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 515 (M^+ , 100), 419 (2), 256 (4), 244 (6), 193 (2), 127 (2). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{N}$ 515.14801, found 515.14807.

2,6-Di(hex-1-ynyl)-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (11c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **11c** als brauner Feststoff (102 mg, 78 %) mit Smp. = 80 – 81 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 6H, 3J = 7.2 Hz, CH_3), 1.46 - 1.56 (m, 4H, CH_2), 1.59 – 1.68 (m, 4H, CH_2), 2.53 (t, 4H, 3J = 7.0 Hz, CH_2), 7.35 – 7.39 (m, 6H, CH), 7.51 – 7.57 (m, 4H, CH), 7.89 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.6 (CH_3), 19.4, 22.0, 30.3 (CH_2), 79.2, 85.5, 96.5, 97.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 120.6, 122.6 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.4, 128.9, 131.7 (CH), 141.2 (CH_{Pyr}), 143.8 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 3055 (w), 2953 (m), 2929 (m), 2866 (m), 2228 (m), 1596 (w), 1490 (m), 1417 (s), 1247 (w), 913 (m), 755 (s), 687 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 439 (M^+ , 100), 410 (9), 397 (7), 380 (9), 365 (10), 352 (16). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}$ 439.22945, found 439.22939.

2,6-Bis(phenylethynyl)-3,5-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (11d):

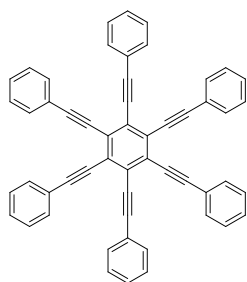
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **11d** als oranger Feststoff (91 mg, 72 %) mit Smp. = 164 – 166 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.40 (s, 6H, CH_3), 7.19 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H, CH), 7.34 – 7.42 (m, 6H, CH), 7.48 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H, CH), 7.64 – 7.66 (m, 4H, CH), 7.97 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.6 (CH_3), 84.9, 87.7, 95.0, 98.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.4, 121.7, 122.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.4, 129.3, 131.7, 132.2 (CH), 139.5 (C_{Ar}), 141.0 (CH_{Pyr}), 143.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 3028 (w), 2917 (w), 2859 (w), 2203 (m), 1595 (w), 1490 (m), 1412 (s), 1219 (m), 1157 (m), 1021 (w), 908 (m), 812 (s), 752 (s), 687 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 507 (M^+ , 100), 491 (5), 384 (19), 262 (62), 239 (6), 199 (20). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}$ 508.20598, found 508.20698.

Synthese der Hexaalkinylbenzene (AAV8)

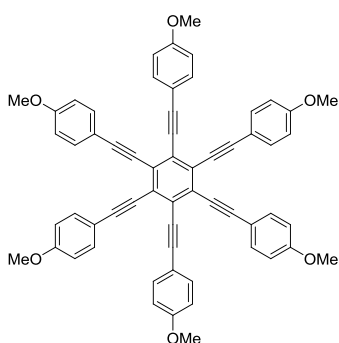
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,025 mmol (5 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,05 mmol (10 mol%) des X-Phos Liganden, 0,015 mmol (3 mol%) CuI , 0,5 mmol Hexachlorbenzen (**12**) gegeben, gefolgt von 7 ml trockenem 1,4-Dioxan und 4 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (8 Äq., 4,0 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

Hexakis(phenylethynyl)benzen (**13a**):



Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **13a** als gelber Feststoff (313 mg, 93 %) mit Smp. = 316 – 317 °C isoliert werden.

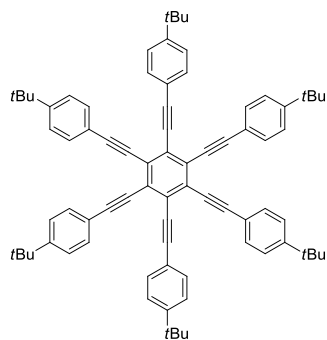
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.30 – 7.33 (m, 18H, CH), 7.57 – 7.60 (m, 12H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 87.3, 99.5 (C \equiv C), 123.1 (C_{Ar}), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 131.9 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): = 2198 (m), 1594 (w), 1571 (w), 1492 (m), 1413 (m), 1067 (w), 1023 (w), 915 (m), 752 (s), 683 (s), 530 (s), 464 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 679 (M^+ , 100), 599 (16), 391 (6), 330 (4), 299 (9), 202 (24). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{30}$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 679.242, found 679.2424. Anal. Calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{30}$ (678.82): C, 95.55; H, 4.45. Found: C: 94.93; H: 4.49.

1,2,3,4,5,6-Hexakis((4-methoxyphenyl)ethynyl)benzen (13b):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **13b** als oranger Feststoff (231 mg, 54 %); mp > 375 °C. isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.78 (s, 18H, OMe), 6.81 – 6.84 (m, 12H, CH), 7.48 – 7.51 (m, 12H, CH).

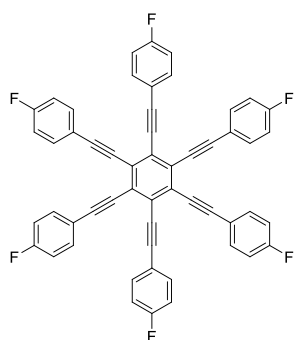
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.4 (OCH₃), 86.7, 99.0 (C≡C), 114.2 (CH), 115.6 (C_{Ar}), 133.4 (CH), 160.1 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3004 (w), 2954 (w), 2836 (w), 2198 (m), 1603 (m), 1509 (s), 1247 (s), 1168 (s), 1026 (s), 825 (s), 627 (m), 531 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 858 (M⁺, 7), 390 (27), 344 (9), 207 (44), 200 (17), 147 (6), 133 (5). HRMS (EI, 70 eV): calcd for C₆₀H₄₂O₆ 858.29759, found 858.300692. Anal. Calcd. for C₆₀H₄₂O₆ (858.97): C, 83.90; H, 4.93. Found: C: 83.48; H: 4.93.

Hexakis(4-*tert*-butylphenylethynyl)benzen (13c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **13c** als oranger Feststoff (408 mg, 81 %) mit Smp. >375 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.29 (s, 54H, CH₃), 7.30 – 7.34 (m, 12H, CH), 7.49 – 7.53 (m, 12H, CH).

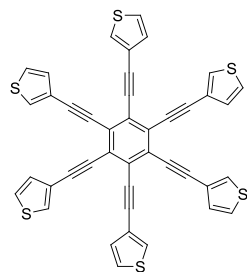
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.3 (CH₃), 34.9 (C), 87.1, 99.4 (C≡C), 120.4 (C_{Ar}), 125.5 (CH), 127.4 (C_{Ar}), 131.7 (CH), 152.1 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2951 (s), 2902 (m), 2719 (m), 2488 (w), 2208 (w), 1567 (w), 1505 (m), 1398 (m), 1268 (m), 1105 (m), 830 (s), 560 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1015 (M⁺, 1), 390 (37), 344 (11), 207 (47), 202 (100), 191 (5). HRMS (ESI): calcd for C₇₈H₇₈ ([M⁺H]⁺) 1015.6176, found 1015.6183.

1,2,3,4,5,6-Hexakis((4-fluorphenyl)ethynyl)benzen (13d):

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes **13d** wurde das Produkt nach der Extraktion abfiltriert und mit einer Lösung aus Hexan/Dichlormethan (1:1) gewaschen. Produkt **13d** wurde als gelber Feststoff (350 mg, 89 %) mit Smp. >375 °C isoliert.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten keine geeigneten NMR-Spektren aufgenommen werden.

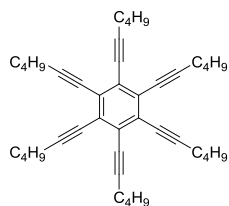
IR (ATR, cm^{-1}): = 2207 (w), 1891 (w), 1600 (m), 1506 (s), 1233 (s), 1151 (m), 1089 (m), 826 (s), 632 (m), 524 (s), 391 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 786 (M^+ , 100), 690 (14), 668 (7), 390 (8), 344 (12), 334 (11). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $C_{54}H_{24}F_6$ 786.17767, found 786.178752. Anal. Calcd. for $C_{54}H_{24}F_6$ (786.97): C, 83.90; H, 4.93. Found: C: 83.48; H: 4.93.

1,2,3,4,5,6-Hexakis(thien-3-ylethynyl)benzen (13e):

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes **13e** wurde das Produkt nach der Extraktion abfiltriert und mit einer Lösung aus Hexan/Dichlormethan (1:1) gewaschen. Produkt **13e** wurde als brauner Feststoff (260 mg, 73 %) mit Smp. >375 °C isoliert.

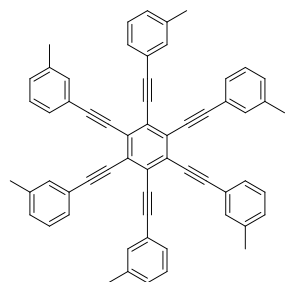
Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten keine geeigneten NMR-Spektren aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 3104 (w), 2204 (m), 1521 (w), 1433 (w), 1373 (m), 1209 (w), 1076 (w), 973 (m), 876 (w), 776 (s), 690 (m), 622 (s), 461 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 714 (M^+ , 100), 680 (6), 646 (5), 598 (4), 317 (5), 207 (25), 135 (11). HRMS (ESI): calcd for $C_{42}H_{19}S_6$ ($[M^+H]^+$) 714.9806, found 714.9808.

Hexakis(hex-1-ynyl)benzen (13f):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **13f** als braunes Öl (37 mg, 14 %) isoliert werden.

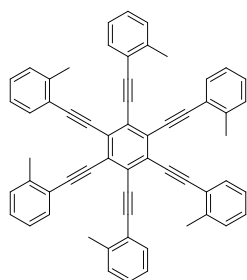
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 18H, CH_3), 1.47 – 1.66 (m, 24H, CH_2), 2.47 – 2.52 (m, 12H, CH_2).
 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.7$ (CH_3), 18.6, 20.9, 29.8 (CH_2), 77.7, 97.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 126.5 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2959 (m), 2870 (w), 2227 (w), 1714 (w), 1260 (s), 1090 (s), 1019 (s), 799 (s), 683 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 558 (M^+ , 100), 431 (18), 355 (8), 342 (35), 327 (20), 299 (32), 291 (12), 285 (53). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{54}$ 558.42200, found 558.422763.

Hexakis(*m*-tolylethinyl)benzen (13g): Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift

konnte Verbindung **13g** als orangen Feststoff (231 mg, 61 %) mit Smp. 234 – 235 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.27$ (s, 18H, CH_3), 7.11 – 7.22 (m, 12H, CH), 7.40 – 7.44 (m, 12H, CH).
 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.3$ (CH_3), 87.2, 99.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 123.1, 127.5 (C_{Ar}), 128.4, 128.9, 129.8, 132.6 (CH), 138.1 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2915 (w), 2199 (m), 1589 (w), 1486 (m), 1398 (w), 1253 (w), 1087 (w), 1041 (w), 905 (w), 868 (m), 777 (s), 685 (s), 454 (s), 421 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 762 (M^+ , 24), 254 (6), 221 (4), 207 (100), 191 (7), 135 (15), 119 (18). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{30}$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 763.3359, found 763.3354. Anal. Calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{24}$ (762.98): C, 94.45; H, 5.55. Found: C, 94.35; H, 5.950.

1,2,3,4,5,6-Hexakis(*o*-tolylethynyl)benzen (13h): Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **13h** als gelber Feststoff (339 mg, 87 %) mit Smp. = 210 – 212 °C isoliert werden.

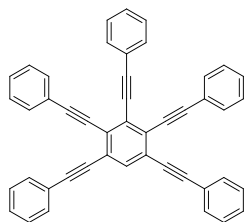


$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.44 (s, 18H, CH_3), 7.10 – 7.28 (m, 18H, CH), 7.51 – 7.54 (m, 6H, CH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 20.8 (CH_3), 91.0, 98.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.8 (C_{Ar}), 125.4 (CH), 127.6 (C_{Ar}), 128.8, 129.4, 132.3 (CH), 140.7 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2919 (w), 2204 (m), 1917 (w), 1597 (w), 1487 (m), 1454 (m), 1261 (w), 1110 (w), 1034 (w), 750 (s), 713 (s), 451 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 762 (M^+ , 100), 655 (6), 648 (5), 563 (6), 551 (3), 381 (5), 312 (4), 207 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{42}$ 762.32810, found 762.327235.

Synthese der 1,2,3,4,5-Pentaalkinylbenzene (AAV9)

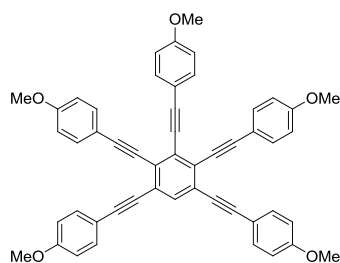
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,03 mmol (6 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,06 mmol (12 mol%) des X-Phos Liganden, 0,025 mmol (5 mol%) CuI , 0,5 mmol Pentachlorbenzen (**14**) gegeben, gefolgt von 7 ml trockenem 1,4-Dioxan und 4 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (7 Äq., 3,5 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

1,2,3,4,5-Pentakis(phenylethynyl)benzen (15a): Entsprechend der allgemeinen

Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **15a** als oranger Feststoff (217 mg, 75 %) mit Smp. = 154 – 155 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 – 7.32 (m, 15H, CH), 7.50 – 7.59 (m, 10H, CH), 7.65 (s, 1H, CH).

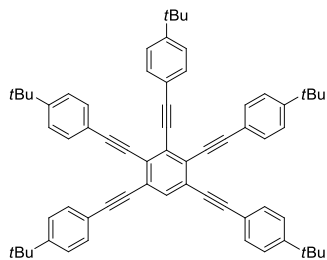
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 87.1, 87.4, 87.5, 95.6, 98.4, 99.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.9, 123.3, 125.4, 127.6 (C_{Ar}), 128.5, 128.9, 131.8 (CH), 133.9 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3048 (w), 2205 (w), 1595 (w), 1491 (m), 1440 (m), 1067 (w), 1024 (w), 909 (w) 778 (s), 684 (s), 527 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 578 (M^+ , 100), 574 (12), 500 (17), 498 (16), 306 (13), 285 (14), 281 (40), 207 (89). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{26}$ 578.20290, found 578.203292.

1,2,3,4,5-Pentakis((4-methoxyphenyl)ethynyl)benzen (15b):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **15b** als brauner Feststoff (266 mg, 73 %) mit Smp. = 173 – 174 °C isoliert werden.

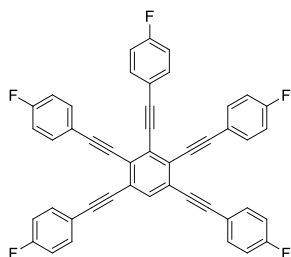
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.83, 3.83, 3.84 (s, 15H, OCH_3), 6.86 – 6.90 (m, 10H, CH), 7.51 – 7.59 (m, 10H,

CH), 7.60 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.4 (OCH_3), 86.6, 86.8, 86.8, 95.3, 98.2, 99.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.0 (CH), 115.2, 115.5, 124.9, 127.0, 128.3, (C_{Ar}), 133.0, 133.2, 133.2, 133.2 (CH), 159.9, 159.9 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2932 (w), 2836 (w), 2203 (m), 1603 (s), 1567 (m), 1509 (s), 1244 (s), 1165 (s), 1024 (s), 827 (s), 533 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 728 (M^+ , 14), 281 (11), 267 (4), 207 (100), 191 (10), 177 (4), 133 (7). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{O}_5$ 728.25573, found 728.252998.

1,2,3,4,5-Pentakis((4-*tert*-butylphenyl)ethynyl)benzen (15c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **15c** als oranger Feststoff (382 mg, 89 %) mit Smp. = 252 – 253 °C isoliert werden.

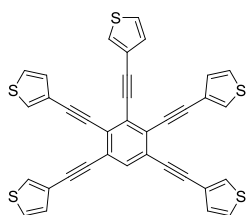
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25, 1.26, 1.26 (s, 45H, CH_3), 7.26 – 7.30 (m, 10H, CH), 7.42 – 7.49 (m, 10H, CH), 7.58 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.3 (CH_3), 34.9 (C), 86.9, 87.2, 87.3, 95.5, 98.4, 99.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 120.2, 120.5, 125.3 (C_{Ar}), 125.5, 125.5 (CH), 127.5, 128.7 (C_{Ar}), 131.6, 131.7 (CH), 133.8, 152.0, 152.0, 152.0 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2954 (m), 2903 (m), 2866 (m), 2205 (w), 1505 (m), 1461 (w), 1267 (m), 1106 (m), 1017 (m), 829 (s), 558 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 858 (M^+ , 98), 843 (7), 281 (11), 207 (100), 191 (10), 147 (3), 119 (6). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{66}$ 858.51590, found 858.518247.

1,2,3,4,5-Pentakis((4-fluorophenyl)ethynyl)benzen (15d):

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes **15d** wurde das Produkt nach der Extraktion abfiltriert und mit einer Lösung aus Hexan/Dichlormethan (2:1) gewaschen. Produkt **15d** wurde als grauer Feststoff (244 mg, 73 %) mit Smp. = 250 – 251 °C isoliert.

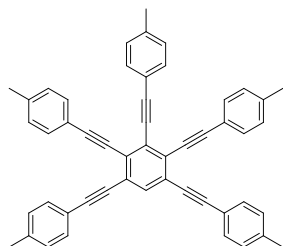
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.04 – 7.11 (m, 10H, CH), 7.52 – 7.61 (m, 10H, CH), 7.68 (s, 1H, CH). Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnte kein geeignetes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 2209 (w), 1600 (m), 1506 (s), 1219 (s), 1551 (s), 1089 (m), 882 (w), 827 (m), 807 (s), 526 (s), 389 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 668 (M^+ , 100), 646 (7), 572 (14), 570 (9), 552 (5), 207 (48), 191 (6). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{21}\text{F}_5$ 668.15579, found 668.153560.

1,2,3,4,5-Pentakis(thien-3-ylethinyl)benzen (15e):

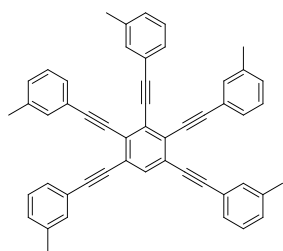
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **15e** als brauner Feststoff (206 mg, 68 %) mit Smp. = 202 – 203 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.21 – 7.25 (m, 5H, CH), 7.32 – 7.35 (m, 5H, CH), 7.57 – 7.59 (m, 5H, CH), 7.64 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 86.6, 86.9, 87.0, 90.6, 93.3, 94.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.1, 122.4, 125.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 125.7, 125.7 (CH), 127.3, 128.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 129.4, 129.5, 129.9, 129.9, 133.5 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): = 3097 (w), 2212 (w), 1525 (w), 1525 (w), 1449 (w), 1076 (w), 965 (w), 844 (m), 771 (s), 685 (m), 619 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 608 (M^+ , 100), 574 (13), 563 (5), 529 (8), 484 (3), 281 (13), 207 (71). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{S}_5$ 607.98501, found 607.983500.

1,2,3,4,5-Pentakis(*p*-tolylethinyl)benzen (15f):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **15f** als oranger Feststoff (286 mg, 89 %) mit Smp. = 258 – 259 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.39 (s, 15H, CH_3), 7.16 – 7.19 (m, 10H, CH), 7.48 – 7.55 (m, 10H, CH), 7.67 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 21.6 (CH_3), 86.7, 87.0, 87.1, 95.5, 98.4, 99.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 120.0, 120.3, 125.2, 127.4, 128.6 (C_{Ar}), 129.2, 131.7, 131.7, 131.7 (CH), 133.5, 139.0 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2914 (w), 2202 (m), 1603 (w), 1510 (m), 1433 (m), 1163 (w), 1037 (w), 888 (w), 811 (s), 527 (s), 454 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 648 (M^+ , 100), 632 (5), 618 (4), 542 (3), 525 (2), 309 (2), 301 (2). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{36}$ 648.28115, found 648.280085.

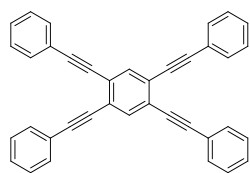
1,2,3,4,5-Pentakis(*m*-tolylethynyl)benzen (15g):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **15g** als oranger Feststoff (223 mg, 69 %) mit Smp. = 143 – 145 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.30, 2.32, 2.33 (s, 15H, CH_3), 7.15 – 7.26 (m, 10H, CH), 7.38 – 7.48 (m, 10H, CH), 7.65 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 19.9, 20.0 (CH_3), 85.8, 86.0, 86.1, 94.4, 97.2, 98.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.6, 121.9, 124.1, 126.4 (C_{Ar}), 127.0 (CH), 127.4 (C_{Ar}), 127.6, 127.6, 128.4, 131.2, 131.3, 132.3 (CH) 136.8, 136.8 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2919 (m), 2202 (w), 1598 (w), 1485 (m), 1273 (w), 1041 (w), 896 (m), 871 (m), 773 (s), 681 (s), 458 (m), 428 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 648 (M^+ , 100), 618 (6), 542 (5), 301 (3), 293 (4), 262 (3). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{36}$ 648.28115, found 648.283092.

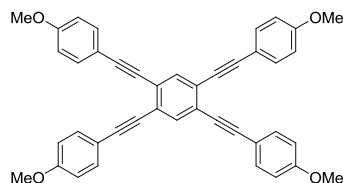
Synthese der 1,2,4,5-Tetraalkinylbenzene (AAV10)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,02 mmol (5 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,04 mmol (10 mol%) des X-Phos Liganden, 0,02 mmol (5 mol%) CuI , 0,5 mmol Tetrachlorbenzen (**16**) gegeben, gefolgt von 4 ml trockenem 1,4-Dioxan und 2 ml Diisopropylamin. Die gelbliche Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entsprechende Alkin (8 Äq., 3,2 mmol) hinzugefügt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

1,2,4,5-Tetrakis-(phenylethynyl)pyridin (17a): Entsprechend der allgemeinen

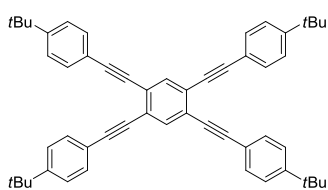
Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **17a** als orangefarbender Feststoff (196 mg, 82 %) mit Smp. = 194 – 196 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.35 – 7.40 (m, 12H, CH), 7.56 – 7.61 (m, 8H, CH), 7.78 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 87.5, 95.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 123.0, 125.3 (C_{Ar}), 128.4, 128.7, 131.7, 134.9 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): = 3047 (w), 2201 (w), 1594 (w), 1492 (m), 1440 (m), 1257 (w), 1068 (w), 889 (m), 752 (s), 686 (s), 526 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 478 (M^+ , 100), 474 (14), 448 (2), 400 (8), 299 (7), 237 (22), 225 (4). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{22}$ 478.17160, found 478.17259.

1,2,4,5-Tetrakis(4-methoxyphenylethynyl)pyridin (17b):

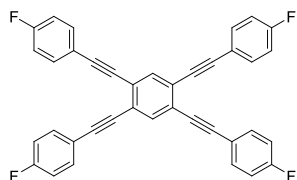
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **17b** als gelb-brauner Feststoff (298 mg, 99 %) mit Smp. = 242 – 243 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.84 (s, 12H, OCH_3), 6.89 (d, 8H, $^3J = 9.0$ Hz, CH), 7.51 (d, 8H, $^3J = 9.0$ Hz, CH), 7.70 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (OCH_3), 86.6, 95.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.1 (CH), 115.2, 125.1 (C), 133.2, 134.4 (CH), 159.9 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2961 (w), 2203 (w), 1601 (m), 1567 (w), 1509 (s), 1439 (m), 1289 (m), 1244 (s), 1172 (s), 1024 (s), 898 (m), 828 (s), 532 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 598 (M^+ , 100), 583 (10), 568 (2), 437 (2), 424 (4), 299 (33). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_4$ 598.21386, found 598.21565.

1,2,4,5-Tetrakis(4-tert-phenylethynyl)pyridin (17c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **17c** als gelber Feststoff (244 mg, 70 %) mit Smp. = 286 °C isoliert werden.

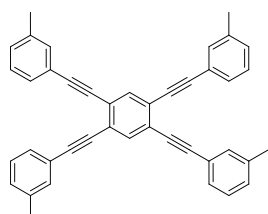
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (s, 36H, CH_3), 7.40 (d, 8H, $^3J = 8.7$ Hz, CH), 7.53 (d, 8H, $^3J = 8.7$ Hz, CH), 7.76 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.2 (CH_3), 34.9 (C) 87.1, 95.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 120.1, 125.2 (C), 125.4, 131.5, 134.9 (CH), 151.1 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2948 (m), 2902 (w), 2865 (w), 2203 (w), 1518 (m), 1364 (w), 1264 (m), 1103 (m), 895 (m), 827 (s), 736 (w), 557 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 702 (M^+ , 100), 687 (8), 615 (2), 351 (2), 336 (10), 221 (3). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{54}$ 702.42200, found 702.42088.

1,2,4,5-Tetrakis((4-fluorphenyl)ethynyl)pyridin (17d):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **17d** als brauner Feststoff (118 mg, 72%) mit einem Smp. = 196 °C isoliert werden.

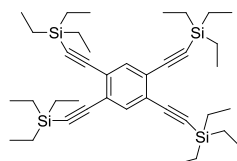
Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes konnten keine geeigneten NMR-Spektren aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 2921 (m), 2851 (m), 2209 (w), 1891 (w), 1599 (m), 1505 (s), 1217 (s), 1153 (s), 1092 (m), 1012 (w), 892 (w), 811 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 550 (M^+ , 100), 528 (3), 454 (4), 409 (4), 275 (8), 264 (5). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{F}_4$ 550.13391, found 550.13390.

1,2,4,5-Tetrakis-(*m*-tolylethynyl)pyridin (17e):

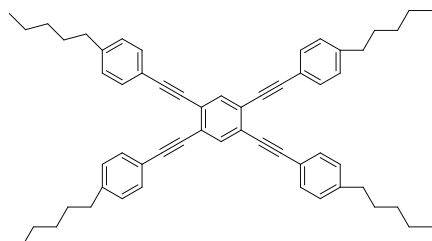
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **17e** als oranger Feststoff (180 mg, 85 %) mit einem Smp. = 157 – 159 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.34 (s, 12H, CH_3), 7.17 – 7.19 (m, 4H, CH), 7.26 (m, 4H, CH), 7.39 – 7.43 (m, 8H, CH), 7.74 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.2 (CH_3), 87.4, 95.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.8, 125.4 (C_{Ar}), 128.3, 128.8, 129.6, 132.2, 134.6 (CH), 138.1 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3030 (w), 2918m (w), 2850 (w), 1599 (w), 1495 (m), 1451 (w), 1261 (w), 1036 (w), 896 (m), 782 (s), 684 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 534 (M^+ , 100), 517 (2), 503 (2), 454 (3), 427 (2), 329 (2), 267 (4). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{30}$ 534.23420, found 534.23430.

1,2,4,5-Tetrakis((triethylsilyl)ethynyl)pyridin (17f):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **17f** als gelber Feststoff (186 mg, 74%) mit einem Smp. = 156 – 157 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.69 (q, 24H, $^3J = 7.9$ Hz, CH_2), 1.06 (t, 36H, $^3J = 7.9$ Hz, CH_3), 7.55 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 4.3 (CH_2), 7.6 (CH_3), 98.2, 103.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 125.2 (CH), 137.0 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2954 (m), 2910 (m), 2874 (m), 2160 (w), 1477 (m), 1375 (w), 1234 (w), 1183 (m), 1005 (m), 865 (s), 777 (s), 713 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 630 (M^+ , 100), 573 (28), 517 (5), 489 (6), 461 (4), 373 (4), 345 (5). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{Si}_4$ 630.39231, found 630.39227.

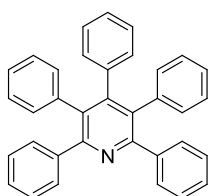
1,2,4,5-Tetrakis((4-pentylphenyl)ethynyl)pyridin (17g):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **17g** als rot-brauner, wachsartiger Feststoff (333 mg, 99 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.94 (t, 12H, 3J = 6.8 Hz, CH_3), 1.30 – 1.44 (m, 16H, CH_2), 1.61 – 1.71 (m, 8H, CH_2), 2.66 (t, 8H, 3J = 6.8 Hz, CH_2), 7.20 (d, 8H, 3J = 8.0 Hz, CH), 7.53 (d, 8H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.76 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.4 (CH_2), 30.9 (CH_2), 31.5 (CH_2), 35.9 (CH_2), 87.2, 95.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 120.2, 125.2 (C), 128.5, 131.7, 134.7 (CH), 143.9 (C_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 3024 (w), 2955 (m), 2925 (s), 2854 (s), 2201 (w), 1689 (w), 1606 (w), 1510 (s), 1464 (m), 1264 (w), 1114 (w), 1019 (w), 895 (m), 825 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 758 (M^+ , 100), 701 (5), 645 (14), 516 (7), 266 (11), 129 (13). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{62}$ 758.48460, found 758.48409.

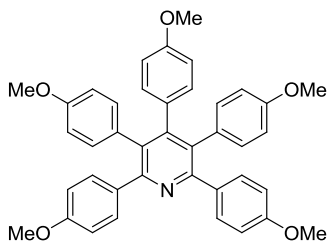
Synthese der 2,3,4,5,6-Pentaarylpriidinen (AAV11)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,015 mmol (5 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,03 mmol (10 mol%) des S-Phos Liganden, 0,3 mmol Pentachlorpyridin (**1**), 3 mmol (10 Äq.) K_3PO_4 sowie 3 mmol (10 Äq.) der entsprechenden Boronsäure gegeben, gefolgt von 12 ml trockenem Toluol. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

2,3,4,5,6-Pentaphenylpyridin (18a):

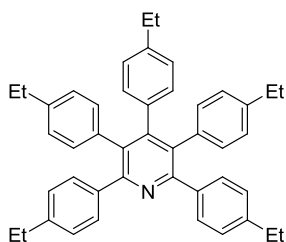
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **18a** als farbloser Feststoff (137 mg, 99 %) mit Smp. = 245 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.77 – 6.80 (m, 2H, CH), 6.90 – 6.94 (m, 7H, CH), 7.00 – 7.01 (m, 6H, CH), 7.17 – 7.20 (m, 6H, CH), 7.40 – 7.43 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 126.2, 126.2, 126.9, 127.4, 127.5, 130.2, 130.4, 131.3 (CH), 133.8, 138.1, 138.3, 140.6, 150.4, 156.3 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3054 (w), 3030 (w), 1532 (w), 1486 (w), 1441 (w), 1394 (w), 1075 (w), 1025 (w), 759 (m), 696 (s), 652 (m), 542 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 458 (M^+ , 100), 380 (6), 352 (2), 307 (3), 276 (3), 221 (3), 201 (3). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 460.20598, found 460.20591.

2,3,4,5,6-Pentakis(4-methoxyphenyl)pyridin (18b):

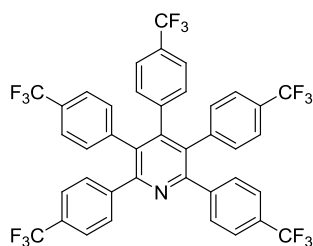
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch mit angepassten Bedingungen für 0,2 mmol Edukt, konnte Verbindung **18b** als gelblicher Feststoff (124 mg, 99 %) mit Smp. = 240 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.66 (s, 3H, OCH_3), 3.70, 3.74 (s, 6H, OCH_3), 6.49 (d, 2H, 3J = 8.9 Hz, CH), 6.58 (d, 4H, 3J = 8.9 Hz, CH), 6.66 (d, 2H, 3J = 8.7 Hz, CH), 6.72 (d, 4H, 3J = 8.8 Hz, CH), 6.80 (d, 4H, 3J = 8.7 Hz, CH), 7.36 (d, 4H, 3J = 8.9 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 54.9, 54.9, 55.1 (OCH_3), 112.5, 112.9, 112.9 (CH), 130.8, 131.2 (C), 131.4, 131.5, 132.3 (CH), 132.7, 133.8, 150.2, 155.7, 157.4, 157.6, 158.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2960 (w), 2935 (w), 2836 (w), 1607 (m), 1514 (m), 1388 (m), 1286 (m), 1242 (s), 1030 (s), 830 (s), 542 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 609 (M^+ , 100), 564 (4), 550 (2), 262 (2), 238 (3), 223 (8), 195 (4). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{N}_1\text{O}_5$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 610.2588, found 610.25978.

2,3,4,5,6-Pentakis(4-ethylphenyl)pyridin (18c):

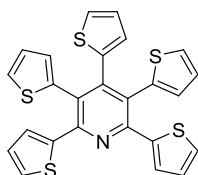
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch mit angepassten Bedingungen für 0,2 mmol Edukt, konnte Verbindung **18c** als farbloser Feststoff (84 mg, 71 %) mit Smp. = 166 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.06 (t, 3H, 3J = 7.6 Hz, CH_3), 1.12 (t, 6H, 3J = 7.6 Hz, CH_3), 1.20 (t, 6H, 3J = 7.6 Hz, CH_3), 2.44 (q, 2H, 3J = 7.6 Hz, CH_2), 2.50 (q, 4H, 3J = 7.6 Hz, CH_2), 2.60 (q, 4H, 3J = 7.6 Hz, CH_2), 6.65 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz, CH), 6.74 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz, CH), 6.79 – 6.85 (m, 8H, CH), 7.01 (d, 4H, 3J = 8.4 Hz, CH), 7.35 (d, 4H, 3J = 8.3 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.4, 15.5, 15.6 (CH_3), 28.5, 28.5, 28.6 (CH_2), 126.3, 126.8, 126.9, 130.3, 130.5, 131.3 (CH), 133.4, 135.8, 136.1, 138.7, 141.8, 141.9, 143.1, 150.5, 156.0 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3024 (w), 2962 (s), 2928 (m), 1531 (m), 1501 (m), 1454 (m), 1388 (m), 1185 (m), 1116 (m), 1020 (m), 847 (s), 825 (s), 746 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 599 (M^+ , 76), 598 (100), 582 (5), 570 (4), 535 (2), 287 (11). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 600.36248, found 600.36294. Anal. Calcd. for $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}$ (599.85): C, 90.10; H, 7.56; N, 2.34. Found: C: 89.90; H: 7.55; N: 2.44.

2,3,4,5,6-Pentakis(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin (18d):

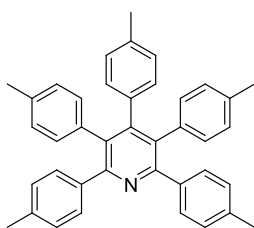
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch mit angepassten Bedingungen für 0,25 mmol Edukt konnte Verbindung **18d** als farbloser Feststoff (154 mg, 77 %) mit Smp. = 282 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.89 (d, 4H, 3J = 7.9 Hz, CH), 7.02 (d, 2H, 3J = 8.0 Hz, CH), 7.28 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz, CH), 7.35 (d, 4H, 3J = 8.3 Hz, CH), 7.45 – 7.52 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 123.6 (q, 1J = 272 Hz, CF_3), 123.7 (q, 1J = 272 Hz, CF_3), 124.0 (q, 1J = 124.0 CF_3), 124.7 (q, 4J = 3.7 Hz, CH), 125.0 (q, 4J = 3.7 Hz, CH), 125.1 (q, 4J = 3.7 Hz, CH), 129.7 (q, 2J = 33.4 Hz, C_{Ar}), 129.7 (q, 2J = 32.9 Hz, C_{Ar}), 130.4, 130.4, 131.3 (CH), 133.0, 140.4, 140.7, 143.0 149.3, 156.0 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 1617 (w), 1535 (w), 1407 (w), 1320 (s), 1160 (m), 1120 (s), 1106 (s), 1064 (s), 1017 (m), 846 (m), 829 (m), 609 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 798 (M^+ , 100), 780 (6), 688 (4), 111 (2), 97 (2). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_{15}\text{N}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 800.1429, found 800.14218. Anal. Calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_{15}\text{N}$ (799.57): C, 60.23; H, 2.52; N, 1.75. Found: C: 60.23; H: 2.379; N: 1.914.

2,3,4,5,6-Penta(thiophen-2-yl)pyridin (18e):

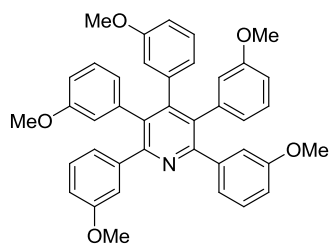
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **18e** als dunkel-gelber Feststoff (116 mg, 79 %) mit Smp. = 300 - 302 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.60 (dd, 1H, 3J = 3.6 Hz, 4J = 1.3 Hz, CH), 6.63 (dd, 2H, 3J = 3.9 Hz, 4J = 1.2 Hz, CH), 6.70 (dd, 1H, 3J = 5.2 Hz, 3J = 3.6 Hz, CH), 6.87 – 6.89 (m, 4H, CH), 6.96 (dd, 2H, 3J = 5.1 Hz, 3J = 3.4 Hz, CH), 7.11 (dd, 1H, 3J = 4.9 Hz, 4J = 1.2 Hz, CH), 7.33 (dd, 2H, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.2 Hz, CH), 7.35 (dd, 2H, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.2 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 124.5 (C), 125.8, 126.6, 127.1, 127.3, 127.7, 128.4, 128.9, 129.2, 129.4 (CH), 137.1, 138.2, 144.3, 147.9, 151.0 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3097 (w), 3067 (w), 1509 (m), 1426 (m), 1381 (m), 1215 (m), 1108 (m), 1063 (m), 1037 (m), 846 (m), 755 (m), 696 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 489 (M⁺, 100), 456 (12), 444 (4), 422 (4), 411 (3), 371 (2), 228 (3), 205 (3), 190 (5). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_1\text{S}_5$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 489.988, found 489.989. Anal. Calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_1\text{S}_5$ (489.72): C, 61.31; H, 3.09; N, 2.86; S, 32.74. Found: C: 60.89; H: 3.127; N: 2.817; S: 32.93.

2,3,4,5,6-Pentakis(4-tolyl)pyridine (18f):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **18f** als weißer Feststoff (158 mg, 99 %) mit Smp. = 253 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3), 2.28 (s, 6H, CH_3), 6.63 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz, CH), 6.72 – 6.83 (m, 10H, CH), 6.98 (d, 4H, 3J = 7.9 Hz, CH), 7.30 (d, 4H, 3J = 7.9 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.1, 21.2, 21.2 (CH_3), 127.6, 128.1, 128.1, 130.1, 130.3, 131.1 (CH), 133.4, 135.3, 135.3, 135.4, 135.6, 136.8, 156.0 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3025 (w), 2918 (w), 2863 (w), 1531 (w), 1501 (w), 1387 (m), 1183 (w), 1112 (w), 1021 (w), 913 (w), 813 (s), 735 (s), 652 (w), 554 (m), 526 (s), 491 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 528 (M⁺, 100), 420 (2), 406 (2), 265 (2), 235 (3), 226 (3). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 530.28423, found 530.28469.

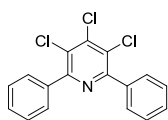
2,3,4,5,6-Pentakis(3-methoxyphenyl)pyridin (18g):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch mit angepassten Bedingungen für 0,4 mmol des Eduktes, konnte Verbindung **18g** als gelbes Öl (129 mg, 60 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.48 (s, 3H, OCH_3), 3.50 (s, 6H, OCH_3), 3.60 (s, 6H, OCH_3), 6.38 – 6.61 (m, 9H, CH), 6.75 – 6.79 (m, 2H, CH), 6.85 – 6.98 (m, 5H, CH), 7.06 – 7.15 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.1, 55.1 (OCH_3), 112.8, 114.1, 114.9, 115.6, 116.3, 122.7, 123.0, 123.8, 128.0, 128.4, 128.5 (CH), 133.4, 139.2, 139.6, 141.9, 149.9, 156.0, 158.4, 158.7, 158.8 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2936 (w), 2832 (w), 1577 (s), 1531 (m), 1423 (m), 1385 (m), 1284 (m), 1236 (s), 1160 (m), 1040 (s), 858 (m), 735 (s), 701 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 609 (M^+ , 79), 608 (100), 592 (5), 578 (4), 564 (2), 536 (7), 502 (3). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_1$ 609.25097, found 609.250275.

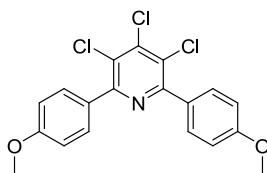
Synthese der 3,4,5-Trichlor-2,6-diarylbenzene (AAV12)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,025 mmol (5 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 0,5 mmol Pentachlorpyridin (**1**), 1,5 mmol (3,0 Äq.) der Boronsäure und 1,75 mmol (3,5 Äq.) K_3PO_4 gegeben, gefolgt von 3,5 ml trockenem Acetonitril. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 80 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

3,4,5-Trichlor-2,6-diphenylpyridin (19a):

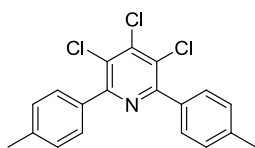
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **19a** als farbloser Feststoff (98 mg, 59 %) mit Smp. = 169 – 170 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 – 7.52 (m, 6H, CH), 7.73 – 7.78 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 128.1 (CH), 128.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 129.3, 129.4 (CH), 137.8, 143.0, 155.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): = 1487 (m), 1369 (m), 1269 (m), 1201 (m), 1049 (m), 959 (w), 816 (m), 751 (m), 689 (s), 597 (m), 542 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 333 (M^+ , 64), 298 (100), 263 (14), 227 (34), 200 (5). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 333.99516, found 333.99499.

3,4,5-Trichlor-2,6-(4-methoxyphenyl)pyridin (19b):

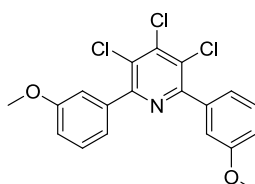
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **19b** als farbloser Feststoff (115 mg, 59 %) mit Smp. = 195 – 196 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.84 (s, 6H, OCH_3), 6.95 (d, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 7.47 (d, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (OCH_3), 114.1, 127.6 (CH), 129.5, 133.3, 144.6, 146.3, 158.6 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2957 (w), 2914 (w), 2839 (w), 1604 (m), 1498 (m), 1326 (w), 1274 (m), 1245 (m), 1039 (m), 820 (s), 681 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 393 (M^+ , 100), 358 (12), 343 (12), 315 (4), 308 (5), 272 (4). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_1\text{O}_2$ 393.00846, found 393.007989.

3,4,5-Trichlor-2,6-(*p*-tolyl)pyridin (19c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **19c** als farbloser Feststoff (133 mg, 74 %) mit Smp. = 139 – 141 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.42 (s, 6H, CH_3), 7.26 – 7.29 (m, 4H, CH), 7.65 (d, 4H, $^3J = 8.1$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (CH_3), 127.7 (C), 128.8, 129.4 (CH), 135.0, 139.3, 142.8, 155.1 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3033 (w), 2919 (m), 2854 (m), 1612 (m), 1493 (s), 1368 (s), 1300 (m), 1272 (m), 1184 (m), 1089 (m), 1019 (m), 958 (m), 880 (m), 819 (s), 776 (s), 674 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 361 (M^+ , 100), 326 (78), 291 (9), 275 (3), 255 (8), 240 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_1$ 361.01863, found 361.018050. Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_1$ (362.68): C, 62.92; H, 3.89; N, 3.86. Found: C: 62.97; H: 3.943; N: 3.705.

3,4,5-Trichlor-2,6-(3-methoxyphenyl)pyridin (19d):

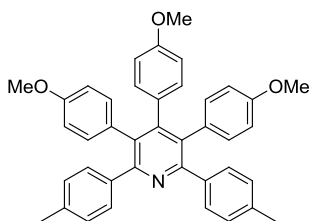
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **19d** als farbloser Feststoff (140 mg, 71 %) mit Smp. = 122 – 123 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.75 (s, 6H, OCH_3), 6.90 (ddd, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, CH), 7.16 (dd, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, CH), 7.21 (ddd, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, CH), 7.29 (dd, 2H, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (CH_3), 114.9, 115.0, 121.8 (CH), 128.3 (C), 129.1 (CH), 138.9, 143.0, 155.0, 159.2 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3060 (w), 3004 (w), 2936 (w), 2834 (w), 1596 (m), 1529 (w), 1486 (m), 1374 (m), 1310 (m), 1232 (s), 1031 (s), 774 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 393 (M^+ , 67), 365 (28), 334 (3), 321 (3), 284 (4), 272 (4). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_1\text{O}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 394.01629, found 394.01641.

Synthese der 2,3,4,5,6-Pentaarylpyridine ausgehend von 3,4,5-Trichlor-2,6-diarylpyridinen (AAV13)

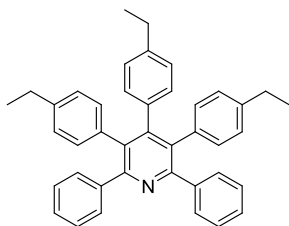
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,0125 mmol (5 mol%) PdCl₂(CH₃CN)₂, 0,025 mmol (10 mol%) des S-Phos Liganden, 0,25 mmol der entsprechenden Diarylpyridins (**19**), 2,0 mmol (4,0 Äq.) Boronsäure und 2,0 mmol (4,0 Äq.) K₃PO₄ gegeben, gefolgt von 4 ml trockenem Toluol. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

3,4,5-Tris(4-methoxyphenyl)-2,6-di(*p*-tolyl)pyridin (**20a**):



Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **20a** als weiß-gelblicher Feststoff (122 mg, 85 %) mit Smp. = 203 °C isoliert werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (s, 6H, CH₃), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 3.70 (s, 6H, OCH₃), 6.50 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz, CH), 6.57 (d, 4H, ³J = 8.9 Hz, CH), 6.66 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz, CH), 6.80 (d, 4H, ³J = 8.9 Hz, CH), 7.00 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz, CH), 7.30 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz, CH). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.2 (CH₃), 54.9, 55.0 (OCH₃), 112.5, 112.9, 128.2, 130.1 (CH), 130.8, 131.1 (C), 131.6, 132.3 (CH), 133.1, 136.8, 150.2, 156.1, 157.5, 157.7 (C). IR (ATR, cm⁻¹): = 2917 (w), 2835 (w), 1608 (m), 1514 (m), 1386 (m), 1287 (m), 1244 (s), 1174 (s), 1032 (m), 826 (m), 809 (m), 756 (m), 728 (m), 558 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 577 (M⁺, 85), 576 (100), 532 (6), 489 (2), 337 (2), 289 (4). HRMS (ESI): calcd for C₄₀H₃₆N₁O₃ ([M+H]⁺) 578.26897, found 578.26951.

3,4,5-Tris(*p*-tolyl)-2,6-phenylpyridin (20b):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **20b** als farbloser Feststoff (90 mg, 67 %) mit Smp. = 184 – 185 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.07 (t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz, CH_3), 1.12 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz, CH_3), 2.41 – 2.54 (m, 6H, CH_2), 6.67 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, CH) 6.75 – 6.85 (m, 10H, CH), 7.16 – 7.21 (m, 6H, CH), 7.42 – 7.45 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.4, 15.5 (CH_3), 28.4 (CH_2), 126.3, 126.7, 127.1, 127.4, 130.2, 130.4, 131.2 (CH), 133.8, 135.5, 135.7, 141.1, 141.8, 142.0, 150.6, 156.1 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2958 (m), 2922 (m), 2852 (m), 1491 (w), 1446 (w), 1389 (m), 1183 (w), 1115 (w), 1059 (w), 1021 (w), 914 (w), 825 (m), 775 (m), 694 (s), 659 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 543 (M^+ , 69), 542 (100), 526 (6), 514 (6), 484 (2). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 544.29988, found 544.3002.

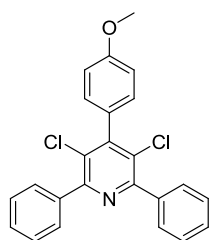
Synthese der 3-Chlor-2,4,5,6-tetraarylpyridine (AAV14)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,02 mmol (5 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,04 mmol (10 mol%) des S-Phos Liganden, 0,4 mmol des Pentachlorpyridins (**1**), 1,8 mmol (4,5 Äq.) Boronsäure und 2,6 mmol (6,5 Äq.) K_3PO_4 gegeben, gefolgt von 7 ml trockenem Toluol. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan). Es wurde eine Mischung aus 3-Chlor-2,4,5,6-Tetraarylpyridin als Hauptprodukt und 4-Chlor-2,3,5,6-Tetraarylpyridin erhalten, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

Synthese der 3,5-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diarylpyridine (AAV15)

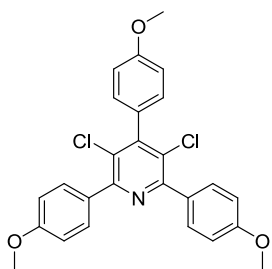
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,025 mmol (5 mol%) Pd(PPh₃)₄, 0,5 mmol 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(4-Methoxyphenyl)pyridin (**21**), 1,5 mmol (3,0 Äq.) der Boronsäure und 1,5 mmol (3,0 Äq.) K₃PO₄ gegeben, gefolgt von 3,5 ml trockenem Toluol. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

3,5-Dichlor-2,6-bis(4-(trifluormethyl)phenyl)-4-(4-methoxyphenyl)pyridin (**24a**):



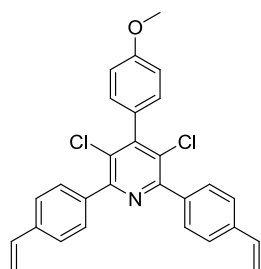
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **24a** als farbloser Feststoff (114 mg, 71 %) mit Smp. = 164 – 166 °C isoliert werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.90 (s, 3H, OCH₃), 7.07 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz, CH), 7.31 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz, CH), 7.43 – 7.51 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.78 – 7.81 (m, 4H, CH). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 55.2 (OCH₃), 113.9, 128.6 (CH), 128.6 (C), 128.8 (CH), 129.1 (C), 129.6, 130.1 (CH), 138.3, 149.1, 154.8, 159.7 (C). IR (ATR, cm⁻¹): = 3026 (w), 2918 (w), 2836 (w), 1613 (w), 1514 (m), 1358 (m), 1250 (m), 1027 (m), 892 (m), 762 (m), 692 (s), 569 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (M⁺, 100), 390 (8), 370 (61), 355 (5), 327 (13), 291 (12). HRMS (EI, 70 eV): calcd for C₂₄H₁₇Cl₂N₁O₁ 405.06817, found 405.06800. Anal. Calcd. for C₂₄H₁₇Cl₂N₁O₁ (406.30): C, 70.95; H, 4.22; N, 3.45. Found: C: 71.02; H: 4.123; N: 3.467.

3,5-Dichlor-2,4,6-(4-methoxyphenyl)pyridin (24b):

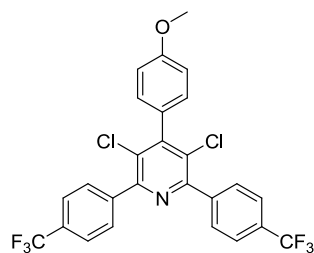
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **24b** als farbloser Feststoff (127 mg, 69 %) mit Smp. = 136 – 138 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.86 (s, 6H, OCH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 6.99 (d, 4H, $^3J = 8.8$ Hz, CH), 7.06 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, CH), 7.28 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, CH), 7.78 (d, 4H, $^3J = 8.8$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.2, 55.3 (OCH_3), 113.3, 113.9 (CH), 128.3, 128.9 (C), 130.1 (CH), 130.8 (C), 131.7 (CH), 149.1, 154.2, 159.6, 160.1 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2930 (w), 2835 (w), 1606 (m), 1502 (s), 1457 (m), 1364 (m), 1290 (m), 1247 (s), 1173 (s), 1028 (s), 826 (s), 783 (m), 551 (m), 535 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 465 (M^+ , 100), 430 (10), 414 (6), 387 (3), 372 (2), 262 (3). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_1\text{O}_3$ 465.08930, found 465.08910. Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_1\text{O}_3$ (466.36): C, 66.96; H, 4.54; N, 3.00. Found: C: 67.02; H: 4.503; N: 3.107.

3,5-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-bis(4-vinylphenyl)pyridin (24c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **24c** als farbloser Feststoff (81 mg, 45 %) mit Smp. = 95 – 97 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.90 (s, 3H, OCH_3), 5.33 (dd, 2H, $^2J = 0.9$ Hz, $^3J = 10.9$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.84 (dd, 2H, $^2J = 0.8$ Hz, $^3J = 17.6$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.79 (dd, 2H, $^3J = 17.6$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 7.07 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, CH), 7.30 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, CH), 7.52 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH), 7.80 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.2, (OCH_3), 113.9 (CH_{vinyl}), 114.8 (CH_2), 125.8 (CH), 128.6, 128.9 (C), 129.9, 130.1, 136.4 (CH), 137.6, 138.1, 149.2, 154.3, 159.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2954 (w), 2917 (w), 2834 (w), 1607 (m), 1500 (s), 1361 (s), 1246 (s), 1177 (m), 1039 (m), 987 (m), 907 (m), 830 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 447 (M+, 100), 422 (28), 407 (4), 379 (7), 343 (4), 315 (3). HRMS (ESI): calcd for ($[\text{M}+\text{H}]^+$) $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_1\text{O}_1$ 458.1073, found 458.10801. Anal. Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_1\text{O}_1$ (458.38): C, 73.37; H, 4.62; N, 3.06. Found: C: 72.99; H: 4.807; N: 2.935.

3,5-Dichlor-2,6-(4-(trifluormethyl)phenyl)-4-(4-methoxyphenyl)pyridin (24d):

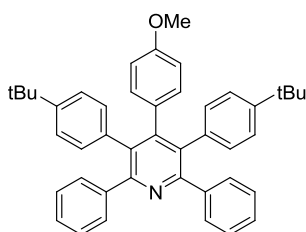
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **24d** als farbloser Feststoff (93 mg, 40 %) mit Smp. = 119 – 121 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.90 (s, 3H, OCH_3), 7.08 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, CH), 7.30 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, CH), 7.74 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH), 7.90 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (OCH_3), 114.1 (CH), 124.0 (q, $^1J = 272.3$ Hz, CF_3), 125.1 (q, $^3J = 3.7$ Hz CH), 127.9, 129.9 (C), 130.0, 130.1 (CH), 131.0 (q, $^2J = 32.9$ Hz, $\text{C}-\text{CF}_3$), 141.4, 149.8, 153.7, 160.0 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2918 (w), 1611 (m), 1506 (m), 1366 (m), 1322 (s), 1252 (m), 1163 (m), 1106 (s), 1065 (s), 1016 (s), 829 (m), 705 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 541 (M+, 100), 526 (8), 522 (8), 506 (40), 463 (12), 428 (5). HRMS (ESI): calcd for ($[\text{M}+\text{H}]^+$) $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_1\text{O}_1$ 542.05077, found 542.05092.

Synthese der 2,3,5,6-Tetraaryl-4-(4-methoxyphenyl)pyridine ausgehend von 3,5-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diarylpyridinen (AAV16)

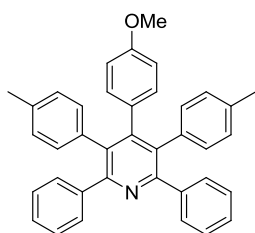
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,0125 mmol (5 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,025 mmol (10 mol%) des S-Phos Liganden, 0,25 mmol 3,5-Dichlor-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diarylpyridinen (**22**), 1,0 mmol (4,0 Äq.) Boronsäure und 1,0 mmol (4,0 Äq.) K_3PO_4 gegeben, gefolgt von 4 ml trockenem Toluol. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

3,5-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diphenylpyridin (**25a**):



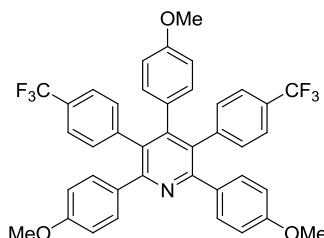
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **25a** als farbloser Feststoff (128 mg, 85 %) mit Smp. = 231 – 232 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22 (s, 18H, CH_3), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 6.47 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.67 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.82 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH), 7.04 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH), 7.15 – 7.20 (m, 6H, CH), 7.40 – 7.44 (m, 4H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.2 (CH_3), 34.3 (C_{tBu}), 55.0 (OCH_3), 112.3, 124.2, 127.1, 127.3, 130.2 (CH), 130.6 (C), 130.9, 131.7 (CH), 133.9, 135.5, 141.1, 149.0, 150.0, 156.2, 157.6 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2956 (m), 2903 (w), 2864 (w), 2832 (w), 1610 (m), 1510 (m), 1387 (m), 1248 (s), 1172 (m), 1107 (m), 1022 (w), 828 (m), 779 (m), 699 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 601 (M^+ , 91), 600 (100), 586 (9), 544 (11), 530 (6), 488 (6). HRMS (ESI): calcd for ($[\text{M}+\text{H}]^+$) $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_1\text{O}_1$ 602.34174, found 602.34224. Anal. Calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_1\text{O}_1$ (601.82): C, 87.81; H, 7.20; N, 2.33. Found: C: 87.47; H: 7.082; N: 2.279.

4-(4-Methoxyphenyl)-2,6-diphenyl-3,5-di-*p*-tolylpyridin (25b):

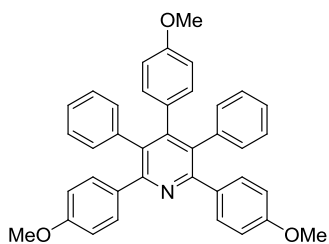
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **25b** als farbloser Feststoff (108 mg, 84 %) mit Smp. = 238 – 239 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.17 (s, 6H, CH_3), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 6.47 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.66 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.74 – 6.81 (m, 8H, CH), 7.15 – 7.17 (m, 6H, CH), 7.37 – 7.40 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.1 (CH_3), 54.0 (OCH_3), 112.4, 127.1, 127.4, 128.1, 130.2 (CH), 130.6 (C), 131.1, 131.5 (CH), 133.9, 135.5, 135.5, 141.1, 150.0, 156.3, 157.6 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2919 (m), 2850 (w), 1606 (w), 1508 (m), 1389 (m), 1288 (m), 1243 (m), 1172 (m), 1028 (m), 915 (w), 816 (m), 776 (m), 695 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 517 (M^+ , 73), 516 (100), 472 (7), 408 (1), 259 (1), 220 (7). HRMS (ESI): calcd for ($[\text{M}+\text{H}]^+$) $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_1\text{O}_1$ 518.24784, found 518.24876.

3,5-Bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)-2,4,6-tris(4-methoxyphenyl)pyridin (25c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **25c** als farbloser Feststoff (134 mg, 79 %) mit Smp. = 203 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.66 (s, 3H, OCH_3), 3.77 (s, 6H, OCH_3), 6.50 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.60 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.73 (d, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 7.03 (d, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 7.28 – 7.35 (m, 8H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.0, 55.1 (OCH_3), 112.9, 113.1 (CH), 124.1 (d, $^1J = 272$ Hz, CF_3), 124.5 (d, $^3J = 4.2$ Hz, CH), 128.3 (d, $^2J = 32.2$ Hz, C- CF_3), 129.3 (C), 131.3, 131.5, 131.6 (CH), 131.9, 132.6, 142.7, 149.8, 156.3, 158.1, 159.2 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 1606 (w), 1503 (w), 1321 (s), 1248 (m), 1160 (m), 1106 (s), 1065 (s), 1016 (m), 833 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 685 (M^+ , 95), 684 (100), 666 (4), 640 (8), 597 (2), 343 (3), 276 (2). HRMS (ESI): calcd for ($[\text{M}+\text{H}]^+$) $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_1\text{O}_3$ 686.21244, found 686.21244.

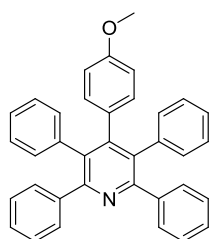
2,4,6-Tris(4-methoxyphenyl)-3,5-diphenylpyridin (25d):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **25d** als farbloser Feststoff (124 mg, 91 %) mit Smp. = 92 – 94 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.62 (s, 3H, OCH_3), 3.76 (s, 6H, OCH_3), 6.47 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.66 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.72 (d, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.91 – 6.94 (m, 4H, CH), 7.03 – 7.05 (m, 6H, CH), 7.37 (d, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 54.9, 55.1 (OCH_3), 112.4, 112.9, 126.0, 127.5 (CH), 130.5 (C), 131.3, 131.5 (CH), 133.1, 133.4, 138.9, 150.0, 155.6, 157.6, 158.8 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2932 (w), 2834 (w), 1604 (m), 1503 (m), 1389 (m), 1290 (m), 1241 (s), 1173 (s), 1027 (m), 907 (w), 832 (m), 764 (m), 698 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 549 (M^+ , 77), 548 (100), 504 (7), 461 (2), 354 (2), 275 (11), 251 (10), 239 (10). HRMS (ESI): calcd for $([\text{M}+\text{H}]^+)$ $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_1\text{O}_3$ 550.23767, found 550.23797.

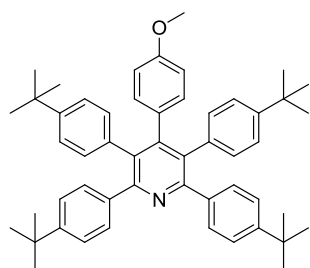
Synthese der 2,3,5,6-Tetraaryl-4-(4-methoxyphenyl)pyridin ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(4-methoxyphenyl)pyridin (AAV17)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,015 mmol (5 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0,03 mmol (10 mol%) des S-Phos-Liganden, 0,3 mmol 2,3,5,6-Tetrachlor-4-methoxyphenylpyridin (**21**), 2,4 mmol (8,0 Äq.) Boronsäure und 2,4 mmol (8,0 Äq.) K_3PO_4 gegeben, gefolgt von 9 ml trockenem Toluol. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

4-(4-Methoxyphenyl)-2,3,5,6-tetraphenylpyridin (26a):

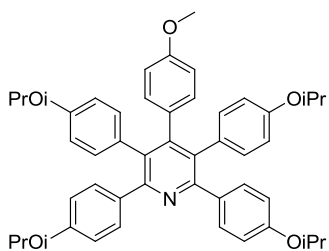
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **26a** als farbloser Feststoff (96 mg, 66 %) mit Smp. = 221 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.64 (s, 3H, OCH_3), 6.45 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.69 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.91 – 6.94 (m, 4H, CH), 7.01 – 7.06 (m, 6H, CH), 7.17 – 7.21 (m, 6H, CH), 7.39 – 7.43 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 54.9 (OCH_3), 112.5, 126.1, 127.2, 127.4, 127.4, 130.2 (CH), 130.3 (C), 131.3, 131.5 (CH), 134.0, 138.5, 140.8, 150.0, 156.4, 157.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3056 (w), 2917 (m), 2869 (m), 1608 (w), 1510 (m), 1392 (m), 1290 (w), 1244 (s), 1179 (m), 1107 (s), 1029 (m), 756 (m), 697 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 489 (M^+ , 66), 488 (100), 444 (13), 365 (3), 245 (2), 228 (2). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_1\text{O}_1$ 488.20089, found 488.20078.

2,3,5,6-Tetrakis(4-tert-butylphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)pyridin (26b):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **26b** als farbloser Feststoff (133 mg, 62 %) mit Smp. = 266 – 267 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22 (s, 18H, CH_3), 1.26 (s, 18H, CH_3), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 6.47 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.69 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz, CH), 6.80 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH), 7.02 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, CH), 7.16 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz, CH), 7.31 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.2, 31.2 (CH_3), 34.3, 34.4 ($\text{C}_{t\text{Bu}}$), 55.0 (OCH_3), 112.3, 124.1, 124.2, 129.8, (CH), 130.8 (C), 131.0, 131.7 (CH), 133.6, 135.8, 138.2, 148.8, 149.7, 156.2, 157.5 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2953 (m), 2902 (m), 2866 (m), 1609 (w), 1984 (m), 1460 (m), 1388 (m), 1362 (m), 1241 (s), 1176 (s), 1109 (m), 1016 (m), 827 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 713 (M^+ , 100), 696 (5), 615 (27), 580 (42), 566 (5), 502 (4), 342 (5). HRMS (ESI): calcd for ($[\text{M}+\text{H}]^+$) $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_1\text{O}_1$ 714.46694, found 714.46724.

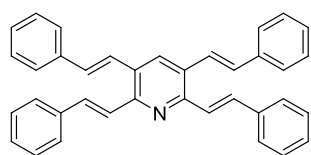
2,3,5,6-Tetrakis(4-isopropoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)pyridin (26c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **26c** als farbloser Feststoff (200 mg, 93 %) mit Smp. = 181 – 183 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (d, 12H, 3J = 6.1 Hz, CH_3), 1.30 (d, 12H, 3J = 6.1 Hz, CH_3), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 4.42 (sept, 2H, 3J = 6.1 Hz, CH-CH_3), 4.50 (sept, 2H, 3J = 6.1 Hz, CH-CH_3), 6.48 (d, 2H, 3J = 8.8 Hz, CH), 6.57 (d, 4H, 3J = 8.5 Hz, CH), 6.65 (d, 2H, 3J = 8.8 Hz, CH), 6.69 (d, 4H, 3J = 8.8 Hz, CH), 6.76 (d, 4H, 3J = 8.8 Hz, CH), 7.34 (d, 4H, 3J = 8.8 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.9, 22.0 (CH_3), 54.9 (OCH_3), 69.6, 69.8 (OCH), 112.4, 114.7, 115.4, (CH), 130.9, 131.2 (C), 131.5, 131.6 (CH), 131.6 (C), 132.4 (CH), 132.9, 155.6, 155.9, 157.1, 157.5 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2974 (m), 2931 (w), 2836 (w), 1605 (m), 1510 (m), 1383 (m), 1284 (m), 1239 (s), 1179 (s), 1105 (s), 953 (s), 832 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 721 (M^+ , 100), 678 (17), 636 (10), 617 (11), 552 (20), 508 (3). HRMS (ESI): calcd for ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_1\text{O}_5\text{Na}_1$ 744.36594, found 744.36595.

Synthese der 2,3,5,6-Tetraalkenylpyridinen (AAV18)

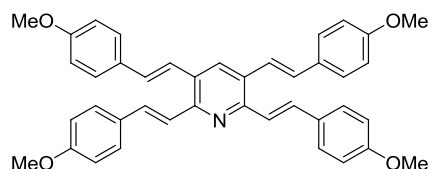
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,015 mmol (5 mol%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 0,03 mmol (10 mol%) des cataCXium A Liganden, 0,3 mmol 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (**8**), 2,25 mmol (7,5 Äq.) Alkenylboronsäure bzw. des entsprechenden Bornsäurepinakolesters und 2,1 mmol (7,0 Äq.) K_3PO_4 gegeben, gefolgt von 4 ml trockenem 1,4-Dioxan. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

2,3,5,6-Tetrastyrilpyridin (27a):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **27a** als gelber Feststoff (139 mg, 95 %) mit Smp. = 250 – 251 °C isoliert werden.

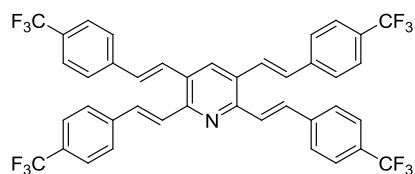
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.12 (d, 2H, 3J = 16.2 Hz, CH), 7.31 – 7.44 (m, 13H, CH), 7.51 (d, 3H, 3J = 16.2 Hz, CH), 7.60 (d, 4H, 3J = 7.4 Hz, CH), 7.67 (d, 4H, 3J = 7.4 Hz, CH), 7.97 (d, 2H, 3J = 15.4 Hz, CH), 8.03 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte kein geeignetes ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 3023 (w), 1626 (w), 1594 (w), 11573 (w), 1491 (m), 1447 (m), 1411 (m), 1329 (w), 1193 (w), 1072 (w), 953 (s), 864 (w), 747 (s), 689 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 487 (M⁺, 100), 410 (91), 396 (21), 384 (20), 319 (15), 306 (6). HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_1$ 488.23728, found 488.23692.

2,3,5,6-Tetrakis(4-methoxystyryl)pyridin (27b):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **27b** als gelber Feststoff (188 mg, 99 %) mit Smp. = 196 – 198 °C isoliert werden.

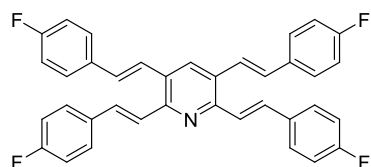
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.86 (s, 6H, OCH_3), 3.86 (s, 6H, OCH_3), 6.93 (d, 8H, 3J = 8.9 Hz, CH), 6.98 (d, 2H, 3J = 15.5 Hz, CH), 7.29 (d, 2H, 3J = 15.4 Hz, CH), 7.35 (d, 2H, 3J = 15.5 Hz, CH), 7.49 (d, 4H, 3J = 8.9 Hz, CH), 7.57 (d, 4H, 3J = 8.9 Hz, CH), 7.86 (s, 1H, CH), 7.87 (d, 2H, 3J = 15.4 Hz, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3, 55.3 (OCH_3), 114.0, 114.1, 122.1, 122.2, 127.9, 128.6 (CH), 129.6, 130.1, 130.1 (C), 131.0 (CH_{Py}), 131.0, 133.5 (CH), 150.5, 159.5, 159.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2996 (w), 2930 (w), 2833 (w), 1602 (m), 1509 (s), 1421 (m), 1285 (m), 1247 (s), 1171 (s), 1024 (m), 949 (m), 801 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 607 (M⁺, 100), 500 (67), 486 (13), 475 (40), 368 (30), 354 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}_1\text{O}_4$ 607.27171, found 607.271109.

2,3,5,6-Tetrakis(4-trifluormethylstyryl)pyridin (27c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **27c** als gelber Feststoff (225 mg, 99 %) mit Smp. = 291 – 292 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 (d, 2H, 3J = 16.1 Hz, CH), 7.58 (d, 2H, 3J = 15.5 Hz, CH), 7.59 (d, 2H, 3J = 15.5 Hz, CH), 7.66 (d, 4H, 3J = 8.5 Hz, CH), 7.69 (s, 8H, CH), 7.76 (d, 4H, 3J = 8.5 Hz, CH), 8.00 (d, 2H, 3J = 15.8 Hz, CH), 8.06 (s, 1H, CH_{Pyr}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnte kein geeignetes ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

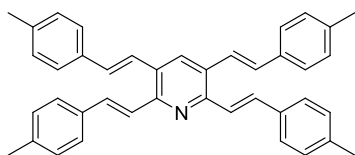
IR (ATR, cm^{-1}): = 1612 (w), 1426 (w), 1324 (s), 1163 (m), 1106 (s), 1066 (s), 949 (m), 814 (m), 744 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 759 (M^+ , 100), 740 (8), 614 (70), 600 (13), 588 (15), 455 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{F}_{12}\text{N}_1$ 759.17899, found 759.178068.

2,3,5,6-Tetrakis(4-fluorstyryl)pyridin (27d):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **27d** als gelber Feststoff (146 mg, 88 %) mit Smp. = 236 – 238 °C isoliert werden.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes konnten keine geeigneten NMR-Spektren aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 3043 (w), 1701 (w), 1598 (m), 1507 (s), 1421 (w), 1225 (s), 1156 (s), 1094 (w), 961 (m), 817 (s), 726 (m), 523 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 559 (M^+ , 100), 464 (87), 450 (15), 438 (12), 355 (12), 342 (6). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_1\text{F}_4$ 559.19176, found 559.191142.

2,3,5,6-Tetrakis(4-methylstyryl)pyridin (27e):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **27e** als gelber Feststoff (163 mg, 99 %) mit Smp. = 245 °C isoliert werden.

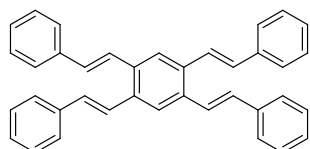
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.41 (s, 12H, CH_3), 7.06 (d, 2H, 3J = 16.3 Hz, CH), 7.22 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.23 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.44 (d, 2H, 3J = 16.6 Hz, CH), 7.48 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.48 (d, 2H, 3J = 15.4 Hz, CH), 7.56 (d, 4H, 3J = 8.1 Hz, CH), 7.93 (d, 2H, 3J = 15.4 Hz, CH), 7.96 (s, 1H, CH_{Pyr}).
 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.3, 21.4 (CH_3), 123.2, 123.4, 126.6, 127.3, 129.4, 129.5 (CH), 129.9 (C), 131.5, 131.9, 134.3 (CH), 134.4, 134.5, 138.0, 138.2, 150.8 (C).
 IR (ATR, cm^{-1}): = 2913 (w), 1694 (w), 1621 (w), 1503 (m), 1419 (m), 1306 (w), 1178 (m), 1107 (w), 960 (s), 798 (s), 521 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 543 (M^+ , 100), 452 (69), 438 (19), 426 (12), 347 (11), 334 (6). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}_1$ 543.29205, found 543.291351.

Synthese der 1,2,4,5-Tetraalkenylbenzen (AAV19)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,015 mmol (5 mol%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 0,03 mmol (10 mol%) des cataCXium A Liganden, 0,3 mmol 2,3,5,6-Tetrachlobenzen (**16**), 2,55 mmol (8,5 Äq.) Alkenylboronsäure bzw. des entsprechenden Bornsäurepinakolesters und 2,4 mmol (8,0 Äq.) K_3PO_4 gegeben, gefolgt von 5 ml trockenem 1,4-Dioxan. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

1,2,4,5-Tetrakis(styryl)benzen (**28a**):

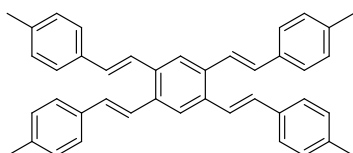


Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **28a** als gelber Feststoff (132 mg, 91 %) mit Smp. = 268 – 269 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.12 (d, 4H, 3J = 16.1 Hz, CH), 7.23 – 7.32 (m, 6H, CH), 7.37 – 7.43 (m, 9H, CH), 7.50 (d, 4H, 3J = 16.1 Hz, CH), 7.55 – 7.59 (m, 5H, CH), 7.82 (s, 2H, CH). Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnte kein geeignetes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

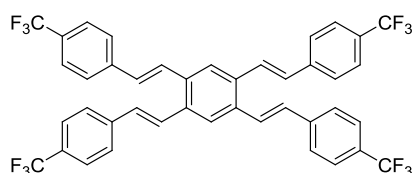
IR (ATR, cm^{-1}): = 3022 (w), 1687 (w), 1594 (w), 1492 (m), 1446 (m), 1042 (w), 1026 (w), 954 (s), 900 (w), 747 (s), 689 (s), 513 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 486 (M⁺, 66), 395 (56), 357 (28), 338 (14), 317 (24), 306 (39). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ 486.23420, found 486.23353.

1,2,4,5-Tetrakis(4-methylstyryl)benzen (**28b**):



Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **28b** als gelber Feststoff (163 mg, 89 %) mit Smp. = 235 – 236 °C isoliert werden.

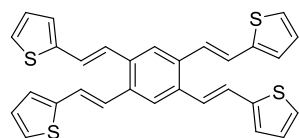
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.39 (s, 12H, CH_3), 7.07 (d, 4H, 3J = 16.1 Hz, CH), 7.20 (d, 8H, 3J = 7.8 Hz, CH), 7.44 (d, 4H, 3J = 15.9 Hz, CH), 7.46 (d, 8H, 3J = 7.8 Hz, CH), 7.79 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.3, (CH_3), 124.6, 125.4, 126.6, 129.5, 131.1 (CH), 134.8, 135.4, 137.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2921 (w), 2849 (w), 1685 (w), 1625 (w), 1460 (w), 1377 (w), 1299 (w), 1151 (w), 1080 (w), 955 (m), 769 (s), 623 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 542 (M⁺, 100), 437 (79), 345 (17), 332 (47), 319 (5), 195 (47). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{38}$ 542.29680, found 542.29652.

1,2,4,5-Tetrakis(4-trifluormethylstyryl)benzen (28c):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **28c** als gelber Feststoff (230 mg, 99 %) mit Smp. = 291 – 292 °C isoliert werden.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten keine geeigneten NMR-Spektren aufgenommen werden.

IR (ATR, cm^{-1}): = 1612 (m), 1415 (s), 1322 (s), 1160 (m), 1105 (s), 1065 (s), 1014 (m), 949 (s), 813 (s), 595 (m), 516 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 759 (M⁺, 100), 740 (8), 614 (70), 600 (13), 588 (15), 455 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{F}_{12}\text{N}_1$ 759.17899, found 759.178068.

1,2,4,5-Tetrakis(2-thiophenstyryl)benzen (28d):

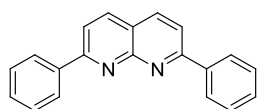
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **28d** als brauner Feststoff (96 mg, 63 %), der bei 290 °C beginnt sich zu zersetzen, isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (d, 4H, 3J = 16.1 Hz, CH), 7.29 – 7.40 (m, 16H, CH), 7.71 (s, 2H, CH_{Ar}). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 122.7 (CH), 124.4 (CH_{Ar}), 125.0, 125.3, 126.1, 126.3 (CH), 135.1, 140.3 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2956 (m), 2917 (m), 2849 (m), 1726 (w), 1603 (w), 1511 (w), 1460 (w), 1260 (m), 1090 (m), 1018 (m), 957 (m), 798 (s), 520 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 510 (M⁺, 100), 497 (12), 440 (11), 425 (8), 413 (55), 379 (10), 329 (17), 316 (34), 303 (11).

Synthese der 2,6-Diaryl-1,8-naphthyridine (AAV20)

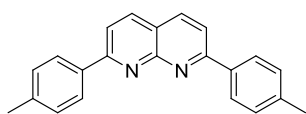
In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,01 mmol (2,5 mol%) Pd₂(dba)₃, 0,04 mmol (10 mol%) des S-Phos Liganden, 0,4 mmol 2,6-Dichlor-1,8-naphthyridin (**32**), 1,2 mmol (3,0 Äq.) Boronsäure und 1,2 mmol (3,0 Äq.) K₃PO₄ gegeben, gefolgt von 3 ml trockenem 1,4-Dioxan. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 100 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan und Dichlormethan).

2,7-Diphenyl-1,8-naphthyridin (**33a**):



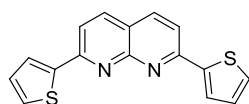
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **33a** als farbloser Feststoff (101 mg, 90 %) mit Smp. = 195 – 197 °C isoliert werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 – 7.47 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.86 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 8.15 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 8.21 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 4H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 119.6 (CH_{Ar/Hetar}), 120.6 (C_{Ar/Hetar}), 128.1, 128.7 (CH_{Ar}), 130.0, 137.4 (CH_{Ar/Hetar}), 138.7, 156.1, 160.9 (C_{Ar/Hetar}). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3045 (w), 1583 (m), 1537 (m), 1463 (m), 1305 (m), 1141 (m), 1117 (m), 922 (m), 849 (s), 781 (s), 611 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 282 (M⁺, 100), 253 (2), 205 (4), 203 (4), 177 (4), 151 (4), 140 (8), 127 (4). HRMS (EI, 70 eV): calcd for C₂₀H₁₄N₂ 282.11515, found 282.114786.

2,7-Di(*p*-tolyl)-1,8-naphthyridin (33b):

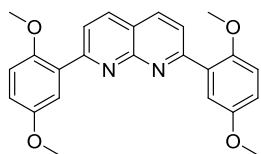
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **33b** als farbloser Feststoff (114 mg, 92 %) mit Smp. = 244 – 247 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.34 (s, 6H, CH_3), 7.24 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.83 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, CH_{Hetar}), 8.10 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, CH_{Hetar}), 8.12 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.4 (CH_3), 119.2 (CH_{Hetar}), 120.4 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 128.0, 129.5 (CH_{Ar}), 135.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 137.3 (CH_{Hetar}), 140.2, 156.1, 160.7 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2914 (w), 1598 (s), 1495 (m), 1435 (m), 1307 (m), 1182 (m), 1140 (w), 1117 (w), 827 (m), 804 (s), 723 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 310 (M^+ , 100), 295 (36), 279 (2), 218 (2), 190 (4), 177 (2), 154 (8), 140 (3). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ 310.14645, found 310.146391. Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (310.39): C, 85.13; H, 5.85; N, 9.03. Found: C, 85.23; H, 5.92; N, 8.77.

2,7-Di(thiophen-2-yl)-1,8-naphthyridin (33c):

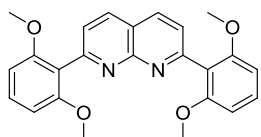
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **33c** als farbloser Feststoff (104 mg, 89 %) mit Smp. = 222 – 224 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.08 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^3J = 3.77$ Hz, 2H, CH), 7.43 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, CH), 7.71 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, CH), 7.78 (dd, $^3J = 3.77$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, CH), 8.01 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, CH). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 118.2 (CH), 120.6 (C), 127.4, 128.1, 129.9, 137.3 (CH), 144.3, 155.9 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3065 (m), 1595 (s), 1535 (m), 1494 (m), 1439 (m), 1341 (m), 1306 (m), 1271 (w), 1092 (w), 1050 (m), 976 (w), 839 (s), 803 (s), 724 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 (M^+ , 100), 261 (9), 250 (4), 211 (2), 147 (5), 125 (7), 108 (3). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 295.03582, found 295.03633.

2,7-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-1,8-naphthyridin (33d):

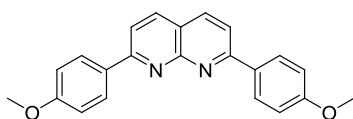
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **33d** als gelber Feststoff (134 mg, 84 %) mit Smp. = 250 – 253 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3,81 (s, 6H, OCH_3), 3.84 (s, 6H, OCH_3), 6.96 – 6.97 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.67 – 7.68 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.06 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, CH_{Naph}), 8.15 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, CH_{Naph}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 56.0, 56.5 (OCH_3), 113.3, 116.1, 117.3 (CH), 120.4 (C), 124.3 (CH), 129.6, (C) 135.6 (CH), 151.7, 154.1, 156.1, 158.9 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3002 (s), 2931 (s), 2829 (s), 1599 (m), 1489 (s), 1451 (m), 1303 (m), 1205 (s), 1042 (s), 1021 (s), 861 (m), 804 (s), 731 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 402 (M^+ , 17), 384 (100), 369 (40), 354 (13), 343 (14), 339 (15), 300 (6), 267 (4), 237 (5), 184 (9). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ 402.15741, found 402.156296. Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (402.44): C, 71.63; H, 5.51; N, 6.97. Found: C, 71.80; H, 5.44; N, 7.07.

2,7-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-naphthyridin (33e):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **33e** als gelber Feststoff (62 mg, 39 %) mit Smp. = 302 – 305 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3,69 (s, 12H, OCH_3), 6.63 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, CH) 7.30 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, CH), 7.49 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, CH_{Naph}), 8.17 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, CH_{Naph}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.9 (OCH_3), 104.0 (CH), 119.3 120.0 (C), 125.2, 129.8, 135.8 (CH), 156.2, 158.2, 158.3 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2998 (w), 2967 (w), 2935 (w), 2836 (w), 1578 (m), 1470 (m), 1430 (m), 1243 (s), 1098 (s), 1020 (s), 876 (m), 790 (m), 743 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 402 (M^+ , 49), 384 (29), 371 (13), 355 (9), 327 (7), 325 (4), 281 (7), 207 (4), 193 (5), 149 (5). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 403.1652, found 403.1651. Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (402.44): C, 71.63; H, 5.51; N, 6.96. Found: C, 71.24; H, 5.25; N, 6.81.

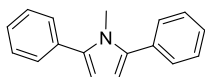
2,7-Bis(4-methoxyphenyl)-1,8-naphthyridin (33f):

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **33f** als gelblicher Feststoff (136 mg, 99 %) mit Smp. = 241 – 244 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.77 (s, 6H, OCH_3), 6.93 (d, 3J = 9.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.74 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 8.02 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 8.16 (d, 3J = 9.0 Hz, 4H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (OCH_3), 114.0 (CH_{Ar}), 118.6 (CH_{Hetar}), 119.9 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 129.4 (CH_{Ar}), 131.3 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$), 137.1 (CH_{Hetar}), 156.2, 160.2, 161.2 ($\text{C}_{\text{Ar/Hetar}}$). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2931 (w), 2840 (w), 1589 (s), 1511 (m), 1310 (m), 1248 (s), 1169 (s), 1023 (m), 917 (w), 808 (s), 676 (m), 522 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 342 (M^+ , 100), 327 (22), 256 (11), 229 (3), 171 (7), 149 (6), 127 (7). HRMS (EI, 70 eV): calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ 342.13628, found 342.136106.

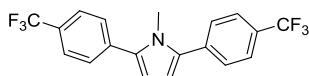
Synthese der N-Methyl-2,5-diarylpyrrole (AAV21)

In einem mit Argon gespültem Glasdruckrohr wurden 0,01 mmol (1,0 mol%) $\text{Pd}(\text{OPiv})_2$, 1,0 mmol N-Methylpyrrol (**34**), 3,0 mmol (3,0 Äq.) Arylhalogenid und 3,0 mmol (3,0 Äq.) CsOPiv gegeben, gefolgt von 1,5 g Tetrabutylammoniumacetat. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und die Reaktion wurde bei 140 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser und Ethylacetat verdünnt. Nach dreimaliger Extraktion mit Ethylacetat wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Natriumsulfat wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatografie gereinigt (Eluenten: Hexan/Dichlormethan oder Heptan/Ethylacetat).

N-Methyl-2,5-diphenylpyrrol (35a)

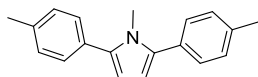
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35a** als gelblicher Feststoff (185 mg, 79 %) mit Smp. = 165 – 167 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.61 (s, 3H, CH_3), 6.32 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.27 – 7.47 (m, 10H, CH_{Ph}). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 34.3 (CH_3), 108.7 (CH_{Heter}), 126.8, 128.4, 128.7 (CH_{Ph}), 133.5, 136.9 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3058 (w), 2918 (w), 2850 (w), 1597 (w), 1464 (m), 1331 (w), 1076 (m), 918 (w), 750 (s), 697 (s), 506 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 233 (M^+ , 100), 232 (19), 219 (11), 217 (14), 115 (9). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_1$ 233.11990, gefunden 233.11997.

N-Methyl-2,5-di(4-trifluormethylphenyl)pyrrol (35b)

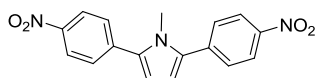
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35b** als farbloser Feststoff (306 mg, 82 %) mit Smp. = 155 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.66 (s, 3H, CH_3), 6.45 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.61 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ar}), 7.72 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ar}). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 34.5 (CH_3), 110.3 (CH_{Heter}), 124.3 (d, $^1J = 272$ Hz, CF_3), 125.5 (q, $^3J = 3$ Hz, CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 128.9 (d, $^2J = 32$ Hz, $\text{C}-\text{CF}_3$), 136.5, 136.6 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 1930 (w), 1609 (m), 1455 (w), 1320 (s), 1107 (s), 1067 (s), 750 (s), 1013 (m), 845 (s), 764 (m), 598 (m), 505 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 (M^+ , 100), 368 (15), 350 (9), 285 (4), 259 (2), 185 (3). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{F}_6$ 369.09467, gefunden 369.09442. Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{F}_6$ (369.29): C: 61.79; H: 3.55; N: 3.79, gefunden C: 61.94; H: 3.57; N: 3.64.

N-Methyl-2,5-di(4-tolyl)pyrrol (35c)

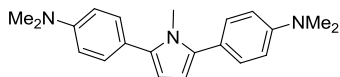
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35c** als gelblicher Feststoff (177 mg, 67 %) mit Smp. = 161 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 (s, 6H, CH_3), 3.49 (s, 3H, CH_3), 6.19 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.14 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ar}), 7.28 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.2 (CH_3), 34.2 (CH_3), 108.2 (CH_{Hetar}), 128.6, 129.1 (CH_{Ph}), 130.7, 136.5, 136.6 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3018 (w), 2915 (w), 2853 (w), 1914 (w), 1446 (m), 1326 (m), 1113 (m), 820 (s), 766 (s), 510 (s), 487 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 261 (M^+ , 100), 260 (14), 246 (10), 130 (5), 128 (5). HRMS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_1$ 261.15120, gefunden 261.15120. Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_1$ (261.35): C: 87.31; H: 7.33; N: 5.36, gefunden C: 87.41; H: 7.30; N: 5.08.

N-Methyl-2,5-di(4-nitrophenyl)pyrrol (35d)

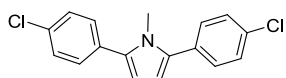
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35d** als orange-roter Feststoff (232 mg, 71 %) mit Smp. = 193 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.70 (s, 3H, CH_3), 6.52 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.62 (d, 4H, $^3J = 9$ Hz, CH_{Ar}), 8.29 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 35.1 (CH_3), 112.0 (CH_{Hetar}), 124.1, 128.5, (CH_{Ar}), 137.0, 138.9, 146.4 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3096 (w), 2929 (w), 1936 (w), 1589 (s), 1509 (s), 1332 (s), 1104 (m), 850 (s), 752 (s), 695 (m), 496 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 323 (M^+ , 100), 293 (10), 277 (9), 247 (10), 231 (22), 230 (17). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ 323.09006, gefunden 323.09005.

N-Methyl-2,5-di(4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl)pyrrol (35e)

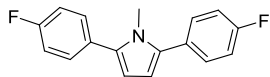
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35e** als gelber Feststoff (174 mg, 54 %) mit Smp. = 189 - 190 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.97 (s, 12H, NMe_2), 3.54 (s, 3H, CH_3), 6.18 (s, 2H, CH_{Hetar}), 6.77 (d, 4H, $^3J = 9$ Hz, CH_{Ar}), 7.33 (d, 4H, $^3J = 9$ Hz, CH_{Ar}). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 33.9 (CH_3), 40.6 (NMe_2), 107.1 (CH_{Hetar}), 112.3 (CH_{Ar}), 122.2 (C), 129.7 (CH_{Ar}), 136.2, 149.4 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2954 (m), 2927 (m), 2870 (m), 2792 (m), 1903 (w), 1610 (s), 1506 (s), 1442 (s), 1341 (s), 1226 (m), 1163 (s), 1060 (m), 945 (m), 820 (s), 756 (s), 532 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 319 (M^+ , 100), 304 (33), 303 (10), 288 (10), 160 (12), 152 (11). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3$ 319.20430, gefunden 319.20429.

N-Methyl-2,5-di(4-chlorophenyl)pyrrol (35f)

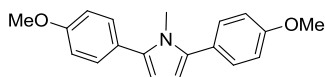
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35f** als gelber Feststoff (135 mg, 44 %) mit Smp. = 174 °C isoliert werden.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.56 (s, 3H, CH_3), 6.30 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.38 (s, 8H, CH_{Ph}). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 34.2 (CH_3), 109.1 (CH_{Hetar}), 128.7, 129.8 (CH_{Ar}), 131.7, 132.9, 136.0 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3915 (w), 1909 (w), 1672 (w), 1448 (m), 1405 (w), 1336 (w), 1092 (m), 1007 (m), 834 (s), 758 (s), 714 (m), 513 (s), 480 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (M^+ , 100), 303 (64), 304 (13), 305 (11), 300 (9), 286 (11), 251 (7), 151 (9). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{Cl}_2$ 301.04196, gefunden 301.04203. Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{Cl}_2$ (302.18): C: 67.57; H: 4.34; N: 4.63, gefunden C: 67.50; H: 4.45; N: 4.34.

N-Methyl-2,5-di(4-fluorophenyl)pyrrol (35g)

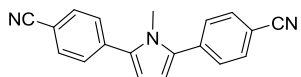
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35g** als farbloser Feststoff (167 mg, 62 %) mit Smp. = 194 - 196 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.53 (s, 3H, CH_3), 6.25 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.08 – 7.13 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.38 – 7.43 (m, 4H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 34.0 (CH_3), 108.6 (CH_{Heter}), 115.4 (d, 2J = 21 Hz, CH_{Ar}), 129.6 (d, 4J = 3 Hz, C_{Ar}), 130.4 (d, 3J = 8 Hz, CH_{Ar}), 135.7 (C_{Heter}), 162.0 (d, 2J = 246 Hz, C-F). IR (ATR, cm^{-1}): = 2950 (w), 1902 (w), 1665 (w), 1600 (w), 1548 (w), 1493 (s), 1329 (w), 1222 (s), 1156 (m), 1098 (m), 837 (s), 812 (s), 765 (s), 636 (m), 523 (s), 429 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 269 (M+, 100), 268 (17), 254 (19), 253 (13), 227 (6), 133 (8). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{F}_2$ 269.10106, gefunden 269.10098.

N-Methyl-2,5-di(4-methoxyphenyl)pyrrol (35h)

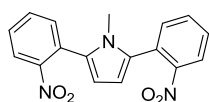
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35h** als gelber Feststoff (107 mg, 36 %) mit Smp. = 156 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.54 (s, 3H, CH_3), 3.84 (s, 6H, OMe), 6.22 (s, 2H, CH_{Heter}), 6.95 (d, 4H, 3J = 9 Hz, CH_{Ar}), 7.38 (d, 4H, 3J = 9 Hz, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 33.9 (CH_3), 55.3 (OMe), 107.7 (CH_{Heter}), 113.8 (CH_{Ar}), 126.4 (C), 130.0 (CH_{Ar}), 136.1, 158.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 3013 (w), 2954 (w), 2932 (w), 2836 (w), 1904 (w), 1677 (w), 1606 (m), 1572 (m), 1463 (m), 1242 (s), 1174 (s), 1112 (m), 1026 (s), 833 (s), 757 (s), 632 (m), 531 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 293 (M+, 100), 279 (15), 278 (75), 147 (11). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_1\text{O}_2$ 293.14103, gefunden 293.14116.

N-Methyl-2,5-di(4-cyanophenyl)pyrrol (35i)

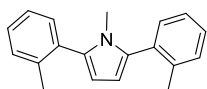
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35i** als gelber Feststoff (109 mg, 38 %) mit Smp. = 195 - 197 °C isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.63 (s, 3H, CH_3), 6.43 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.55 (d, 4H, $^3J = 9$ Hz, CH_{Ar}) 7.70 (d, 4H, $^3J = 9$ Hz, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 34.9 (CH_3), 110.2 (CH_{Heter}), 111.3, 118.8 (C), 128.6, 132.4 (CH_{Ar}), 136.9 (C_{Heter}), 137.1 (CN). IR (ATR, cm^{-1}): = 2960 (w), 2873 (w), 2224 (m), 1689 (w), 1603 (m), 1445 (m), 1246 (m), 840 (s), 768 (s), 730 (m), 546 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 283 (M^+ , 100), 282 (16), 268 (7), 267 (9). HRMS (EI, 70 eV): Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3$ 283.11040, gefunden 283.11005.

N-Methyl-2,5-bis(2-nitrophenyl)pyrrol (35k)

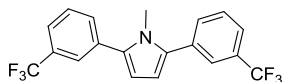
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35k** als wachsartiger Feststoff (85 mg, 26 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.20 (s, 3H, CH_3), 6.21 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.54 – 7.57 (m, 4H, CH_{Ar}) 7.63 – 7.66 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.96 – 7.99 (m, 2H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 32.4 (CH_3), 109.4 (CH_{Heter}), 124.2 (CH_{Ar}), 127.8 (C), 129.0 (CH_{Ar}), 129.2, 130.3 (C), 132.5, 133.7 (CH_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): = 2923 (w), 1607 (m), 1519 (s), 1341 (s), 1238 (m), 1085 (w), 852 (m), 750 (s), 511 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 323 (M^+ , 62), 234 (21), 218 (40), 202 (22), 189 (19), 163 (32), 147 (31). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_4$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 324.09788, found 324.09778.

N-Methyl-2,5-di(*o*-tolyl)pyrrol (35l)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35l** als wachsartiger Feststoff (133 mg, 51 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.34 (s, 6H, CH_3), 3.17 (s, 3H, CH_3), 6.23 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.28 – 7.42 (m, 8H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 20.0 (CH_3), 31.8 (CH_3), 107.7 (CH_{Hetar}), 125.5, 127.9, 129.9, 131.3 (CH_{Ar}), 133.5, 133.7, 138.1 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2920 (w), 1602 (w), 1438 (m), 1379 (m), 1315 (m), 1116 (w), 1032 (m), 944 (w), 754 (s), 729 (s), 451 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 261 (M^+ , 100), 246 (18), 230 (6), 215 (6), 202 (6), 170 (7). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_1$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 262.15903, found 262.15892. Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_1$ (261.36): C: 87.31; H: 7.33; N: 5.36, gefunden C: 87.43; H: 7.070; N: 5.136.

N-Methyl-2,5-bis(3-(trifluormethyl)phenyl)pyrrol (35m)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift konnte Verbindung **35m** als leicht gelbes Öl (109 mg, 30 %) isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.64 (s, 3H, CH_3), 6.41 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.54 – 7.63 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.66 – 7.69 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.75 – 7.75 (m, 2H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 34.3 (CH_3), 109.9 (CH_{Hetar}), 123.6 (q, $^3J = 4$ Hz, CH_{Ar}), 124.1 (q, $^1J = 273$ Hz, CF_3), 125.3 (q, $^3J = 4$ Hz, CH_{Ar}), 129.0 ($\text{CH}_{\text{Ar/Hetar}}$), 131.0 (q, $^2J = 32$ Hz, C-CF_3), 131.7 (CH_{Ar}), 133.9, 136.1 (C). IR (ATR, cm^{-1}): = 2924 (w), 1588 (w), 1459 (m), 1325 (s), 1238 (m), 1160 (s), 1116 (s), 1047 (s), 902 (m), 801 (m), 766 (s), 699 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 (M^+ , 100), 350 (8), 285 (3), 259 (3), 202 (2), 185 (5). HRMS (ESI): calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_1$ ($[\text{M}^+\text{H}]^+$) 370.1025, found 370.10242. Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_1$ (369.30): C: 61.79; H: 3.55; N: 3.79, gefunden C: 61.48; H: 3.641; N: 3.671.

Daten der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen

Crystal data and structure refinement for compound 2g.

Empirical formula	C ₆₀ H ₄₂	
Formula weight	762.94	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	trigonal	
Space group (H.-M.)	R -3	
Space group (Hall)	-R 3	
Unit cell dimensions	a = 18.675(12) Å	α = 90.00°.
	b = 18.675(12) Å	β = 90.00°.
	c = 10.611(9) Å	γ = 120.00°.
Volume	3204.8(4) Å ³	
Z	3	
Density (calculated)	1.186 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.067 mm ⁻¹	
F(000)	1206	
Crystal size	0.67 x 0.45 x 0.36 mm ³	
Θ range for data collection	4.364 to 69.683°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 25, -14 ≤ l ≤ 7	
Reflections collected	10847	

Independent reflections	2068 [R(int) = 0.0182]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9763 and 0.9565
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2068 / 0 / 93
Goodness-of-fit on F ²	1.091
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1269
R indices (all data)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1338

Crystal data and structure refinement for compound 13g.

Empirical formula	C ₅₀ H ₃₅ N	
Formula weight	649.79	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group (H.-M.)	P21/c	
Space group (Hall)	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 12.041(8) Å	α = 90.00°.
	b = 11.921(10) Å	β = 96.52(2)°.
	c = 25.282(2) Å	γ = 90.00°.
Volume	3605.4(5) Å ³	

Z	4
Density (calculated)	1.197 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.068 mm ⁻¹
F(000)	1368
Crystal size	0.90 x 0.16 x 0.05 mm ³
Θ range for data collection	4.711 to 53.074°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -32 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	32372
Independent reflections	8695 [R(int) = 0.0741]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9410 and 0.9966
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8695 / 0 / 466
Goodness-of-fit on F ²	0.907
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1097
R indices (all data)	R1 = 0.1610, wR2 = 0.1344

LITERATURVERZEICHNIS

1. *Transition Metals for Organic Synthesis I*; Beller, M., Bolm, C. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim **2004** S. 3.
2. Ertl, G. Gloyna, T. *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1207-1219.
3. *Catalysis*; Beller, M., Renken, A., van Santen, R. A. Eds; Wiley-VCH: Weinheim **2012**, S. 8f.
4. Busacca, C. A., Fandrick, D. R., Song, J. J., Senanayake, C. S. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1825-1864.
5. *Catalysis*; Beller, M., Renken, A., van Santen, R. A. Eds; Wiley-VCH: Weinheim **2012**, S. 11ff.
6. a) Schmidt, J., Hafner, W., Jira, R., Sedlmeier, J., Sieber, R. Ruttinger, R., Kojer, H. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176; b) Schmidt, J., Hafner, R. Jira, R., Sieber, R., Sedlmeier, J. Sabel, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 80.
7. Christmann, U., Vilar, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366-374.
8. Bolm, C. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2925-2928.
9. Zapf, A., Beller, M. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101-109.
10. a) Yamaguchi, S., Xu, C., Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13662-13663; b) Wu, Y.-J., Zhang, Y., Marcor, J. E., Thompson, L. A., Good, A. C., Burton, C. R., Toyn, J. H., Albright, C. F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 2654-2660; c) Wipf, P., Jung, J.-K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6319-6337; d) Wagaw, S., Yang, B. H., Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10251-10263; e) Tu, T., Feng, X., Wang, Z. Liu, X. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10598-10600.
11. a) Herrebout, W. A., Nagels, N., Verbeeck, S., van der Veecken, B. J., Maes, B. U. W. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3152-3158; b) Iwao, M.; Takeuchi, T.;

- Fujikawa, N., Fukuda, T., Ishibashi, F. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4443-4446; c) Solberg, J., Undheim, K. *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 62-68; d) Tung, S. T., Tuan, D. T., Rasool, N., Villinger, A., Reinke, H., Langer, P., Fischer, C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *10*, 1595-1609;
12. a) Schröter, S., Stock, C., Bach, T. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2245-2267; b) Fairlamb, I. J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1036-1045.
13. a) Schmid, R. *Chimia* **1996**, *50*, 110; b) Scalone, M., Vogt, P. EP Patent 385210 **1990**.
14. a) Ariafard, A., Lin, Z. Fairlamb, I. J. S. *Organometallics* **2006**, *25*, 5788-5794; b) Espino, G., Kurbangalieva, A. Brown, J. M. *Chem. Commun.* **2007**, 1742-1744.
15. Handy, S. T., Zhang, Y. *Chem. Commun.* **2006**, 299.
16. Garcia, Y., Schoenebeck, F., Legault, C. Y. Merlic, K.N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6632-6639.
17. a) Shul'pin, G. B. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4217-4228; b) Shilov, A. E., Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932; c) Lyons, T. W., Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147-1169; c) Cho, S. H., Kim, J. Y., Kwak, J., Chang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068-5083; d) Zhang, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2243-2270; e) Chen, X. Engle, K. M., Wang, D.-H., Yu, J. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094-5115.
18. Seregin, I. V., Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173-1193.
19. Littke, A. F., Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
20. a) Doucet, H., Hierso, J.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834-871; b) Chinchilla, R., Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
21. a) Kaspar, L.T.; Ackermann, L. *Tetrahedron Letters* **2005**, *61*, 11311-11316; b) Tang, Z.-Y., Hu, Q.-S. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *7-8*, 846-850.

22. López, S.; Fernández-Trillo, F.; Midón, P.; Castedo, L.; Saá, C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2802.
23. Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644.
24. a)Weder, C.; Sarwa, C.; Montali, A.; Bastiaansen, C.; Smith, P. *Science* **1998**, *279*, 835-837; b)Mangel, T.; Eberhardt, A.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F.; Müllen, K.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 571-580; c)Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T.P.; Jones II, L.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **1996**, *271*, 1705-1707; d)Yang, J.-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873; e)Samori, P.; Francke, V.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2312-2317; f)Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360-1363; g)Nelson, J. C.; Saven, J. G.; Moore J. S.; Wolynes, P. G. *Science* **1997**, *277*, 1793-1796.
25. a)Jenny, N. M.; Mayor, M.; Eaton, T. R., *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4965-4983; b)Bunz, U. H. F.; Rubin, Y.; Tobe, Y. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107-119; c)Marguet, S.; Germain, A.; Millie, P. *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 351-373; d)Pappenfus, T. M.; Mann, K. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3043-3046.
26. Diercks, R.; Armstrong, J. C.; Boese, R.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268-269.
27. a)Thomas, K. R. J.; Lin, J. T. *J. Organometallic Chem.* **2001**, *637-639*, 139-144; b)Tsou, C.-C.; Sun, S.-S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 387-390; c)Li, C.-H.; Chang, K.-C.; Tsou, C.-C.; Lan, Y.; Yang, H.-C.; Sun, S.-S. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5524-5530; d)Neeman, T. X.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2489-1496.
28. Ullah, F.; Dang, T. T.; Heinicke, J.; Villinger, A.; Langer, P. *Synlett* **2009**, 838-842.
29. a)Bunz, U. H. F.; Enkelmann V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1653-1655; b)Bunz, U. H. F.; Enkelmann V. *Organometallics*, **1994**, *13*, 3823-3833.
30. a)Bunz, U. H. F.; Roidl, G.; Altmann, M.; Enkelmann, V.; Shimizu, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10719-10726; b)Steffen, W., Laskosk, M. Morton, J. G. M., Bunz, U. H. F. *J. of Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 4345 – 4356.
31. a)Garcia, F.; Aparicio, F.; Marenchino, M.; Campos-Olivas, R.; Sánchez, L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4264-4267; b)Schmittel, M.; Mal, P. *Chem. Commun.* **2008**, 960-962; c)Kobayashi, K.; Kobayashi, N. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2487-2497;

- d)Chase, D. T.; Young, B. S.; Haley, M. M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4043-4051;
- e)Mongin, O.; Hoyler N.; Gossauer, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1193-1197;
- f)Sonoda, M.; Inaba, A.; Itahashi, K.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2419-1421.
32. a)Nakano, M.; Fujita, H.; Takahata, M.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9648-9655; b)Narita, T.; Takase, M.; Nishinaga, T.; Iyoda, M.; Kamada, K.; Ohta, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12108-12113; c)Kumar, S.; Lakshminarayanan, V. *Chem. Commun.* **2004**, 1600-1601; d)Kumar, S. Varshney, S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3140-3142; e)Traber, B. Wolff, J. J.; Rominger, F.; Oeser, T.; Gleiter, R.; Goebel, M.; Wortmann, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1227-12388; f)Piao, M. J.; Chajara, K.; Yoon, S. J.; Kim, H. M.; Jeon, S.-J.; Kim, T.-H.; Song, K.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Clays, K.; Cho, B. R. *J. Mater. Chem.* **2006**, *26*, 2273-2281; g)Lee, S.-L.; Lin, H.-A.; Lin, Y.-H.; Chen, H.-H.; Liao, C.-T.; Lin, T.-L.; Chu, Y.-C.; Hsu, H.-F.; Chen, C.-h.; Lee, J.-J.; Hung, W.-Y.; Liu, Q.-Y.; Wu, C. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 792-799; h)Baik, C.; Murphy, S. K.; Wang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8224-8227.
33. Miao, S.; Bangcuyo, C. G.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 661-665.
34. Miao, S.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 757-760.
35. a)Mitzel, F.; FitzGerald, S.; Beeby, A.; Faust, R. *Chem. Commun.*; **2001**, 2596-2597; b)Mitzel, F.; FitzGerald, S.; Beeby, A.; Faust, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1233-1241; c)Ott, S.; Faust, R. *Synlett* **2004**, 1509-1512; d)Faust, R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2571-2573.
36. Ohkita, M.; Kawano, M.; Suzuki, T.; Tsuji, T. *Chem. Commun.* **2002**, 3054-3055.
37. Malik, I.; Ahmed, Z.; Reimann, S.; Ali, I.; Villinger, A.; Langer, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2088-2093.
38. Engelhardt, V.; Garcia, J. G.; Hubaud, A. A.; Lyssenko, K. A.; Spyroudis, S.; Timofeeva, T. V.; Tongwa, P.; Vollhardt, K. P. C. *Synlett* **2011**, 280-284.
39. a)Yamaguchi, Y., Kobayashi, S., Wakamiya, T., Matsubara, Y., Yoshida, Z.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7040-7044, b)Kobayashi, N., Kijima, M. *J.*

- Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1037-1045, c)Bowles, D. M., Palmer, G. J., Landis, C. A., Scott, J. L., Anthony, J. E. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 3753-3760.
40. Nierle, J. Barth, D. Kuck, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 867-872.
41. a)Torborg, C., Huang, J., Schulz, T., Schäffner, B., Zapf, A., Spannenberg, A., Börner, A., Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1329-1336; b)Gelman, D., Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993-5996.
42. a)Sandford, G. Slater, R., Yufit, D. S., Howard, A.K., Vong, A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7208-7216; b)Schlosser, M., Ruzziconi, R. *Synthesis* **2010**, 2111-2123; c)Marti, C., Iurre, J., Alvarez-Larena, A., Piniella, J. F., Brillas, E., Fajará, L., Alemán, C., Juliá, L. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6200-6207; Schlosser, M. *Synlett* **2007**, *20*, 2096-3102.
43. Schmidt, A., Mordhorst, T. *Synthesis* **2005**, 781-786.
44. Brady, J. H., Wakefield, B. J. *Synthesis*, **1984**, 33-34.
45. a)Norman, M. H., Chen, N., Chen, Z., Fotsch, C., Hale, C., Han, N., Hurt, R., Jenkins, T., Kincaid, J., Liu, L., Lu, Y. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 4288-4312; b)Kim, C.-S., Russel, K.C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8229-8234; c)Boyer, A. Isono, N., Lackner, S. Lautens, M. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 6468-6482.
- d)Patent: US6642237 B1, **2003**; e)Patent: EP1012142 B1, **2004**; f)Patent: US5380861 A1, **1995**.
46. Kayser, B., Altman, J., Beck, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 754-758.
47. a)Praefcke, K., Kohne, B., Singer, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 177-179; b)Kumar, S., Varshney, S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3140-3142.
48. a)Piao, M. J., Chajara, K., Yoon, S. J., Kim, H. M., Jeon, S.-J., Kim, T.-H., Song, K., Asselberghs, I, Persoons, A., Clays, K., Cho, B. R. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2273-2281; b)Traber, B., Wolff, J. J., Rominger, F., Oeser, T., Gleiter, R., Goebel, M., Wortmann, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1227-1238; c)McDonagh, A. M., Humohrey, M. G., Samoc, M., Luther-Davis, B., Houbrechts, S., Wada, T., Sasabe, H., Persoons, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1405-1406.
49. a)Wan, W. B., Brand, S. C., Pak, J. J., Haley, M. M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2044-2052, b)Shetty, A. S., Zhang, J., Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*,

- 1019-1027, c)Haley, M. M., Brand, S. C., Pak, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 835-838.
50. a)Diederich, F. *Nature* **1994**, *369*, 199-207; b)Diederich, F., Rubin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101-1123.
51. a)Takashi, Y., Akiko, I., Motohiro, S., Kazukuni, T., Tobe, Y., Williams, R. V. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2933-2936; b)Tao, W., Nesbitt, S., Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1, 63-69; c)Huang, C.-C., Lin, Y.-C., Lin, P.-Y. Chen, Y.-J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *19*, 4510-4518.
52. a)Tobe, Y., Kubota, K., Naemura, K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3430-3431; b)Tovar, J. D., Jux, N., Jarrosson, T., Khan, S. I., Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3432-3433.
53. Nierle, J., Barth, D., Kuck, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 867-872.
54. Seechurn, C. C. C. J., Kitching, M. O., Colacot, T. J., Snieckus, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085.
55. a)Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25; b)Schmaltz, B., Weil, T., Müllen, K. *Adv. Mater.* **2000**, *21*, 1067-1078; c)Watson, M. D., Fechtenknöter, A., Müllen, K. *Chem. Rev.* **2001**, 1267-1300.
56. a)Jia, W.-J., Wang, R.-Y., Song, D., Ball, S. J., McLean, A. B., Wang, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 832-842; b)Wu, D., Pisula, W., Enkelmann, V., Feng, X., Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9620-9621; c)Sonar, P., Soh, M. S., Cheng, Y. H., Henssler, J. T., Sellinger, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3292-3295.
57. a)Hill, M. D. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12052-12062; b)Henry, G. D. *Tetrahedron*, 2004, *60*, 6043-6061.
58. Rossi, R., Bellina, F., Lessi, M. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1181-1255.
59. Knoevenagel, Weissgerber *Chem. Ber.* **1893**, *26* 441-446.
60. a)Frank, R. L., Seven, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2629-2633; b)Knoevenagel, Weissgerber *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 439; c)Weiss, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 200-202.
61. Dilthey, W., Schommer, W., Höschen, W., Dierichs, H. *Chem. Ber.* **1935**, *68*, 1159-1161.
62. a)Heller, B., Hapke, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085-1094; b)Bönnemann, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 505-515.

63. Bera, M. K.; Hommes, P.; Reissig, H.-U. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11838-11843.
64. a)Canon Kabushiki Kaisha, WO2004/20371 A1, **2004**; b)Wang, J.-L., Li, X., Lu, X., Hsieh, I-F., Cao, Y., Moorefield, C. N., Wesdemiotis, C., Cheng, S. Z., Newkome, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11450-11453.
65. a)Prinz, P.; Lansky, A.; Haumann, T.; Boese, R.; Noltemeyer, M.; Knieriem, B.; de Meijere, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1289-1292; b)Stulgies, B.; Prinz, P.; Magull, J.; Rauch, K.; Meindl, K.; Rühl, S.; de Meijere, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 308-320.
66. a)Lee, D.-H.; Jin, M.-J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 252-255; Tu, T.; b)Sun, Z.; Fang, W.; Xu, M.; Zhou, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4250-4253.
67. Ehlers, P.; Reimann, S.; Erfle, S.; Villinger, A.; Langer, P. *Synlett*, **2010**, *10*, 1528-1532.
68. Barder, T., E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696.
69. Yang, Y. W.; Corte, J. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3131-3134.
70. Benmansour, H.; Chambers, R. D.; Hoskin, P. R.; Sandford, G. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 133-137.
71. Hu, H.; Ge, C.; Zhang, A.; Ding, L. *Molecules* **2009**, *14*, 3153-3160.
72. Hull Jr., J. W.; Wang, C. *Heterocycles* **2004**, *63*, 411-417.
73. Cook, J. D.; Wakefield, B. J. *J. Chem. Soc. Sec. C: Organic* **1969**, 2376-2378.
74. a)He, J.; Crase, J. L.; Wadumethrige, S. H.; Thakur, K.; Dai, L. Zou, S.; Rathore; R.; Hartley, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13848-13857; b)Du, P.; Schneider, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 69-77; c)Jiménez-García, L.; Kaltbeitzel, A.; Pisula, W.; Gutmann, J. S.; Klapper, M.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951-9953; d)Qin, T.; Zhou, G.; Schreiber, H.; Bauer, R. E.; Baumgarten, M.; Anson, C. E.; List, E. J. W.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8292-8296.
75. a)Iyoda, M.; Yamakawa, J.; Rahman, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2-34; b)Hisaki, I.; Sonoda, M.; Tobe, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 833-847; c)Zhu, N.; Hu, W.; Han, S.; Wang, Q.; Zhao; D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4283-4286; d)Jenny, N. M.; Mayor, M.; Eaton, T. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4965-4983.

76. a)Zuccherro, A. J.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872-11881; b)Guen, F. R.; Caro, B.; Baudquin, C.; Barsella, A.; Achelle, S. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4087-4096; c)Meier, H.; Fetten, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1535-1538; d)Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428.
77. Ren, Y.; Xin, Q.; Tao, X.-T.; Wang, L.; Yu, X.-Q.; Yang, J.-X.; Jiang, M.-H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 253-258.
78. Chang, D. W.; Dai, L. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 364-371.
79. a)Tolosa, J.; Zuccherro, A. J.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6498-6506; b)Zuccherro, A. J., McGrier, P. L.; Bunz, U. H. F., Shiels, R. A., To, M. A., Jones, C. W. *Chem. Asien J.* **2009**, *4*, 262-269; McGrier, P. L., Solntsev, K. M., Miao, S., Tolbert, L. M., Bunz, U. H. F., Miranda, O. R., Rotello, V. M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4503-4510; Tolosa, J., Kub, C. Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4610-4612.
80. Stulgies, B.; Prinz, P.; Magull, J.; Rauch, K.; Meindl, K.; Rühl, S.; de Meijere, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 308-320.
81. Jeffery, T.; Galland, J.C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4103-4106.
82. Bräse, S.; Rümper, J.; Voigt, K.; Albecq, S.; Thureau, G.; Villard, R.; Waegell, B.; de Meijere, A. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 671-678.
83. Prinz, P.; Lansky, A.; Haumann, T.; Boese, R.; Noltemeyer, M.; Knieriem, B.; de Meijere, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1289-1292.
84. a)Hikishima, S., Minakawa, N., Kuramoto, K., Fujisawa, Y., Ogawa, M., Matsuda, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 596-598, b)Ligthart, G. B. W. L., Ohkawa, H., Sijbesma, R. P., Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 810-811; c)Corbin, P. S., Zimmermann, S. C., Thiessen, P. A., Hawryluk, N. A. Murray, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10475-10488; d)Nakanishi, W., Yoshioka, T.; Taka, H.; Xue, J. Y., Kita, H., Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5323-5326.
85. a)Tamaru, S.-i., Yamamoto, M., Shinkai, S., Khasanov, A. B., Bell, T. W. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 24, 5270-5276; b) Tanaka, K., Murakami, M., Jeon, J.-H., Chujo, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 90-95; c) Cywinski, P. J., Moro, A. J.; Ritschel, T., Hildebrandt, N., Löhmansröben, H.-G. *Anal. Bioanal. Chem.*

- 2011, 399, 1215-1222; d) Huang, J.-H., Wen, W.-H., Sun, Y.-Y., Chou, P.-T., Fang, J.-M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5827-5832; e) Fang, J.-M., Selvi, S., Liao, J.-H., Slanina, Z., Chen, C.-T., Chou, P.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3559-3559; f) Lu, S.-H., Selvi, S., Fang, J.-M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 117-122.
86. a)Nakatani, K., Hagihara, S., Goto, Y., Kobori, A., Hagihara, M., Hayashi, G., Kyo, M., Nomura, M., Mishima, M., Kojima, C. *Nature Chem. Bio.* **2005**, 1, 39-43; b)Patent: US5723413A; c)Patent: WO2011095196A1; d)Johnson, D. S., Choi, C., Fay, L. K., Favor, D. A., Repine, J. T., White, A. D., Akunne, H. C., Fitzgerald, L., Nicholls, K., Snyder, B. J., Whetzel, S. z., Zhang, L., Serpa, K. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, 21, 2621-2625.
87. Ferrarini, P. L., Mori, C., Manera, C., Martinelli, A., Mori, F., Sacconmanni, G., Barili, P. L., Betti, L., Giannaccini, G., Trincavelli, L., Lucacchini, A. *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 2814.2823.
88. Galatsis, P., Yamagata, K., Wendt, J. A., Connolly, C. J., Mickelson, J. W., Milbank, J. B. J., Bove, S. E., Knauer, J. W., Brooker, R. M., Augelli-Szafran, C. E., Schwarz, R. D., Kinsora, J. J., Kilgore, K. S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 6525-6528.
89. Newkome, G. R., Garbis, S. J., Majestic, V. K., Fronczek, F. R., Chiari, G. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 833-839.
90. Kuhl, N., Hopkinson, M. N., Wencel-Delord, J., Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10236-10254.
91. Fischmeister, C., Doucet, H. *Green Chem.* **2011**, 13, 741-753.
92. a)Fu, H. Y., Chen, L., Doucet, H. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 4473-4478; b)Pozgan, F., Roger, J., Doucet, H. *ChemSusChem* **2008**, 1, 404-407; c)Roger, J., Pozgan, F., Doucet, H. *Green Chem.* **2009**, 11, 425-432; d)Dong, J. J., Doucet, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 611-615; e)Chen, L., Bruneau, C., Dixneuf, P. H., Doucet, H. *Green Chem.* **2012**, 14, 1111-1124;
93. a)Liégaault, B., Petrov, I., Gorelsky, S. I., Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1047-1060; b)Stuart, D. R., Villemure, E., Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12072-12073; c)Gorelsky, S. I., Lapointe, D., Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 658-668; d)Lapointe, D., Markiewicz, T., Whipp, C. J., Toderian, A.,

- Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 749-759; e)Olivier, R., Fagnou, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2116-2119.
94. a)Liu, B., Wang, Z., Wu, Z., Wu, N., Li, M., You, J., Lan, J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1599-1603; b)Liégaault, B., Petrov, I., Gorelsky, S. I., Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1047-1060; c)Baghbanzadeh, M., Pilger, C., Kappe, C. O. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8138-8142; d)Nadres, E. T., Lazareva, A., Dauglulis, O. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 471-483.
95. a)Mohanakrishnan, A. K., Amaladas, P., Clement, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 539-544; b)Yanagisawa, S., Ueda, K., Sekizawa, H., Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14622-14623; c)Nakano, M., Tsurugi, H., Isatoh, T., Miura, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1851-1854.
96. Roger, J.; Doucet, H. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1977-1990.
97. Tung, D. T., Rasheed, A. Tuan, D. T., Reinke, H., Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1698-1700.
98. Wong, N.W. Y., Forgione, P. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2738-2741.
99. Boutadla, Y., Davies, D. L., Macgregor, S. A., Poblador-Bahamonde, A. I. *Dalton Trans.* **2009**, 5820-5831.
100. Vakuliuk, O., Koszanarna, B. Gryko, D. T. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 925-930.
101. a)De Vries, J. G. *Dalton Trans.* **2006**, 421-429; b)Ackermann, L., Vicente, R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4922-4925.
102. Reetz, M. T., e Vries, J. G. *Chem. Commun.* **2004**, 1559-1563.
103. Balanta, A., Godard, C., Claver, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973-4985.
104. a)Anton, D. R., Crabtree, R. H. *Organometallics* **1983**, *2*, 855-859; b)Widegren, J. A., Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317-341; c)Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1536-1554; "Hg-Poisoning"-Experimente sind nicht ohne Zweifel: d)Phan, M. T. S., van der Sluys, M., Jones, C. W., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609-679.
105. a)Bouquillon, S., d'Hardemare, A. du M., Averbuch-Pouchot, M.-T., Hénin, Françoise, Muzart, J. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3511-3516; b)Mieczynska, E., Trzeciak, A. M., *Molecules*, **2010**, *15*, 2166-2177.

106. Pryjomska-Ray, I., Gniewek, A., Trzeciak, A. M., Ziołkowski, J. J., Tylus, W. *Topics in Catal.* **2006**, *40*, 173.
107. Gniewek, A., Trzeciak, A. M., Ziołkowski, J. J., Kepiński, L., Wrzyszczyk, J., Tylus, W. *J. of Catal.* **2005**, *229*, 332-343.
108. Köhler, Klaus, Kleist, Wolfgang, Pröckl, S. S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1876-1883.
109. Fischer, M., Georges, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 115-118.
110. Meech, S. R., Phillips, D. J. *Photochem.* **1983**, *23*, 193-217.

PUBLIKATIONSLISTE

S. Reimann, **P. Ehlers**, M. Sharif, K. Wittler, A. Spannenberg, R. Ludwig, P. Langer *CatCom* **2012**, 25, 142-147. "Site selective Sonogashira reactions on 1,2-dibromo-3,5-difluorobenzene"

S.-M. T. Toguem, I. Knepper, **P. Ehlers**, T. T. Dang, T. Patonay, P. Langer *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1819-1826. "Synthesis Dibenzothiophenes and Carbazoles by sequential tetra-fold Heck/6 π -Electrocyclization/Dehydrogenation Reactions of Tetrabromothiophene and Tetrabromo-N-methylpyrrole"

P. Ehlers, A. Neubauer, A. Villinger, S. Lochbrunner, P. Langer *Org. Lett.* **2011**, 13, 7, 1618-1621. "Multiple Sonogashira Reactions of polychlorinated molecules. Synthesis and photophysical properties of the first pentaalkynylpyridines"

P. Ehlers, S. Reimann, S. Erfle, A. Villinger, P. Langer *Synlett* **2010**, 10, 1528-1523. "Synthesis of 2-Aryl-3,4,5,6-tetrachloropyridines and 2,6-Diaryl-3,4,5-trichloropyridines by Site-Selective Suzuki-Miyaura Reactions on Pentachloropyridine"

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Papendorf, OT Groß Stove, 30.10.2012