# Entwicklung neuer Zyklisierungsreaktionen zur Synthese von Dihydrodiindenothiophenen, Dibenzoacridinen und Benzothienonaphthobenzofuranen

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades

*doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

M. Sc. Erich Ammon

geb. am 03.09.1987 in Gorjatschij Kljutsch (Russland)

Rostock, 10.06.2022

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00004056

Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2018 bis September 2021 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Organische Chemie im Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Langer angefertigt.

**Erster Gutachter:** Prof. Dr. Peter Langer

Institut für Chemie

Abteilung für Organische Chemie

Universität Rostock

**Zweiter Gutachter:** Prof. Dr. Thomas J. J. Mueller

Lehrstuhl für Organische Chemie Institut für Organische Chemie und

Makromolekulare Chemie Heinrich-Heine-Universitaet Düsseldorf

40225 Düsseldorf

**Eingereicht am: 10.06.2022**

**Datum der Verteidigung**: **25.10.2022**

Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

Ich habe eine Dissertation zum Thema „Entwicklung neuer Zyklisierungsreaktionen zur Synthese von Dihydrodiindenothiophenen, Dibenzoacridinen und Benzothienonaphthobenzofuranen“ an der Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock angefertigt. Dabei wurde ich von Herrn Prof. Dr. Peter Langer betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/ Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

## Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Peter Langer für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Bereitstellung unterschiedlicher Projekte und die dafür benötigten Mittel, bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich für die Möglichkeit der Betreuung von internationalen Studenten, was eine sowohl charakterliche positive, als auch fachspezifische Entwicklung für mich ermöglichte.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Peter Ehlers für seine sehr gute Betreuung, hilfreichen Ratschläge und intensive Zusammenarbeit an Lösungsfindungen für Problemstellungen. Meinen Dank möchte ich auch an Dr. Feist aussprechen, der mir durch viele Gespräche über die Betreuung von Studenten und der allgemeinen Sicherheit half.

Außerdem möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für die freundliche Arbeitsatmoshäre bedanken. Ganz besonders bei Arpine Vardanyan, Jana Unger und Maximilian Quasdorf. Ebenfalls bedanke ich mich bei ehemaligen Arbeitskollegen für die Zeit im und außerhalb des Laboralltags.

Weiterer Dank geht auch an die analytische Abteilung des Instituts und Leibniz Instituts für Katalyse für die schnelle Vermessung meiner Proben und die Geduld und Hilfe bei Auswertungen.

Zuletzt gilt mein größter Dank meiner Familie und meinen Freunden, die stets an mich geglaubt haben und mich immer ünterstützen. Ohne sie wäre ich nicht so weit gekommen.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese von sauerstoff-, schwefel-und stickstoffhaltiger polykondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs). Ausgehend von kommerziellen, polyhalogenierten Ausgangstoffen wurden mittels regio- und chemoselektiven Kreuzkupplungsreaktionen und Oxidationen Startmaterialien hergestellt. Diese wurden anschließend mit Palladium-katalysierten, sowie Brønsted-und Lewis-Säuren vermittelten Zyklisierungen zu diversen PAKs umgesetzt. So konnten Zugänge zu einem breitgefächerten Produktkatalog wie Diindeno[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophene, Dibenzo[*c*,*h*]acridine, Dibenzo[*a*,*j*]acridine sowie Naphtho[2,1-*b*]benzofurane, Naphtho[2,1-*b*]benzofurane ermöglicht werden. Von ausgewählten Beispielen der Dibenzoacridine und Naphthobenzofurane wurden die optischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen sowie Zyklovoltammetrie-Messungen vorgenommen.

## Abstract

The present work deals with the synthesis of oxygen-, sulfur- and nitrogen-containing polycondensed aromatic hydrocarbons (PAHs). Starting from commercial polyhalogenated feedstocks, starting materials were prepared using regio- and chemoselective cross-coupling reactions and oxidations. These were subsequently employed in palladium-catalyzed, as well as Brønsted- and Lewis-acid-mediated cyclizations to give diverse PAHs. Thus, providing access to a broad product catalog such as diindeno[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophenes, dibenzo[*c*,*h*]acridines, dibenzo[*a*,*j*]acridines as well as naphtho[2,1-*b*]benzofurans, naphtho[2,1-*b*]benzofurans. Optical properties of selected examples of the dibenzoacridines and naphthobenzofurans were investigated. In addition, DFT calculations and cyclic voltammetry measurements were performed.

# Inhaltsverzeichnis


I. Abkürzungsverzeichnis ..... 8

II. Abbildungsverzeichnis ..... 10

III. Schemaverzeichnis ..... 11

IV. Tabellenverzeichnis ..... 12

1 Einleitung ..... 14

1.1 Vorkommen und Beudeutung relevanter PAHs ..... 14

1.2 Grundlagen ..... 17

1.2.1 Kupplungsreaktionen ..... 17

1.2.2 Alkinyl-Carbonyl-Metathese ..... 21

2 Zielsetzung ..... 22

3 Hauptteil ..... 23

3.1 Auto-Tandem Reaktion zur Herstellung von 10,11-substituierten Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivaten ..... 23

3.1.1 Einleitung ..... 23

3.1.2 Ergebnisse ..... 25

3.2 ACM: Synthese von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-& Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon) ..... 32

3.2.1 Einleitung ..... 32

3.2.2 Ergebnisse der Synthese von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(pheynlmethanon)-Derivaten ..... 34

3.2.3 Ergebnisse der Synthese von Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten ..... 46

3.3 „Von einem 1,2-Dion zu einem Furan“ ..... 54

3.3.1 Einleitung der Pd-katalysierten Zyklisierung zu tertiären *α*-Hydroxycarbonylen ..... 54

3.3.2 Ergebnisse ..... 57

3.3.3 Einleitung der Zyklisierung zu den Benzofuran-Derivaten ..... 79

3.3.4 Ergebnisse ..... 81

4 Fazit und Ausblick ..... 93

5 Anhang ..... 95

5.1 Literaturverzechnis ..... 95

5.2 Experimenteller Teil ..... 100

5.3 Synthesevorschriften und Produktcharakterisierungen ..... 101

5.3.1 Kapitel 3.1: Auto-Tandem-Reaktion ..... 101

5.3.2 Kapitel 3.2.2: Alkinyl-Carbonyl-Metathese zur Darstellung von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten ..... 109

5.3.3 Kapitel 3.2.3: Alkinyl-Carbonyl-Metathese zur Darstellung von Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten ..... 125
5.3.4 Kapitel 3.3.2: Pd-katalysierte Zykliserung ..... 131
5.3.5 Kapitel 3.3.4: Zykliserung zum Furan ..... 149
5.4 Daten der Röntgenkristallstrukturen ..... 154
5.5 DFT-Berechnungen ..... 156

# I. **Abkürzungsverzeichnis**

| | |
|---|---|
| ACM | Alkin-Carbonyl-Metathese |
| ANE2 | Referenzelektrode für CV (Ag/$AgNO_3$ 0,01 M in Acetonitril) |
| Äq. | Äquivalente |
| Ar | Aryl |
| ATR | abgeschwächte Totalreflexion |
| B3LYP | Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr Hybridfunktional |
| Bzw. | Beziehungsweise |
| CataCXium A | *n*-Butyldi-1-adamantylphosphin |
| CV | Zyklovoltammetrie |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCM | Dichlormethan |
| DFT | Dichtefuntionaltheorie |
| DIPA | Diisopropylamin |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| $E_{(0-0)}$ | optische Bandlücke |
| $E_{(S+/S)}$ | Oxidationspotential |
| $E_{HOMO\ (CV)}$ | Energie des HOMO-Orbitals bestimmt aus CV |
| $E_{HOMO\ (DFT)}$ | Energie des HOMO-Orbitals berechnet mit DFT |
| EI | Elektronenstoßionisation |
| ESI | Elektronensprayionisation |
| et.al. | et alii/aliae (und andere) |
| Fc | Ferrocen |
| GC | Gaschromatographie |
| HFIP | Hexafluoro*iso*propanol |
| IR | Infrarot |
| L | Ligand |
| Kat. | Katalysator |
| MeCN | Acetonitril |
| *m* | *meta* |
| (HR)MS | (Hochauflösende)Massenspektroskopie |

| | |
|---|---|
| MsOH | Methansulfonsäure |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (magnetische Kernresonanz) |
| $NEt_3$ | Triethylamin |
| *o* | *ortho* |
| OFET | Organischer Feldeffekttransistor |
| OLED | engl.: organic light emitting diode |
| OMe | Methoxy |
| ORTEP | engl.: oak ridge thermal ellipsoid plot |
| OTf | Trifluormethansulfonat (Triflat) |
| *p* | *para* |
| PAH | engl.: polyaromatic hydro carbons |
| Ph | Phenyl |
| *p*-TsOH | *para*-Toluolsulfonsäure |
| φ | Quantenausbeute |
| R | Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| SPhos | 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| TfOH | Trifluormethansulfonsäure |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TOF | Time of Flight |
| UV | Ultraviolett |
| VIS | visible (sichtbar) |
| XPhos | 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl |

## II. Abbildungsverzeichnis

**Abbildung 1:** Pharmakolgisch relevante Substanzen (**A**, **B**, **C**) und ein OLED (**D**). 15

**Abbildung 2:** Kommerziell erhältliche Medikamente die Pyridin enthalten. 15

**Abbildung 3:** Beispiele Furan-basierter Substanzen. 16

**Abbildung 4:** In dieser Disssertation hergestellte Substanzklassen. 23

**Abbildung 5:** Zu erwartende Produkte in der Optimerung. 27

**Abbildung 6:** Röntgenstrukturanalye von **6h**. 30

**Abbildung 7:** Röntgenkristallstruktur von **10a** (links) und **10h** (rechts). 42

**Abbildung 8:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **10a**, **10c** und **10d**. 43

**Abbildung 9:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **10a**, **10h**, **10i**, **10j** und **10k**. 44

**Abbildung 10:** HOMO links und LUMO rechts aus der DFT-Berechnung für das Derivat **10a**. 46

**Abbildung 11:** Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **10a** und **12a**. 52

**Abbildung 12:** HOMO links und LUMO rechts aus der DFT-Berechnung für das Derivat **12a**. 53

**Abbildung 13:** Pharmazeutische-und Naturprodukte die tertiäre $\alpha$-Hydroxycarbonyle beinhalten. 55

**Abbildung 14:** Kristallstruktur des Produkts **16a.** 61

**Abbildung 15:** Kristallstruktur der zweiten Spezies **17a**. 67

**Abbildung 16:** Struktur von Vialinin B. 80

**Abbildung 17:** Röntgenkristallstruktur von **24a**. 85

**Abbildung 18:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **23a**, **24a** und **29a**. 88

**Abbildung 19:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **23a**, **23b** und **23c**. 89

**Abbildung 20:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **24a**, **24b** und **24c**. 90

**Abbildung 21:** Zyklovoltammogramm der Verbindungen **23a** und **24a**. 92

## III. Schemaverzeichnis

**Schema 1:** Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion. 18

**Schema 2:** Katalysezyklus der Sonogashira-Kreuzkupplung. 19

**Schema 3:** Pd-katalysierte Auto-Tandem-Kaskade mit einem Tosylhydrazon am Beispiel der Synthese des Spirofluoren..[1] 21

**Schema 4:** [2+2]-Mechanismus der ACM nach Yamamoto.[2] 22

**Schema 5:** Synthesestrategie von 10,11-substituierten Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivaten. 25

**Schema 6:** Regioselektive Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion an 2,3,4,5-Tetrabromthiophen.[3] 26

**Schema 8:** Bereits literaturbekannte Synthesestrategien zu Dibenzoacridinen vs. in dieser Arbeit entiwckelte Syntheserouten. 33

**Schema 9:** Synthesestragie für Herstellung von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(pheynl-methanon)-Derivaten. 34

**Schema 10:** Herstellung von 2,3,5,6-Tetrabrompyridin.[4] 34

**Schema 11:** Ursprüngliche (oben) und angepasste (unten) Synthesestrategie zur Synthese von Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8diylbis(phenylmethanon)-Derivaten. 47

**Schema 12:** Herstellung von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin.[4] 48

**Schema 13:** Synthese von 2,2'-(3,5-Bis(phenylethinyl)pyridin-2,6-diyl)dibenzaldehyd. 49

**Schema 14:** Geplante Synthesestrategie der ACM-Reaktion an einem 1,2-Dion. 54

**Schema 15:** Angepasste Synthesestrategie. 55

**Schema 16:** Allgemeingültige Synthesestrategie für tertiäte *α*-Hydroxycarbonyle. 57

**Schema 17:** Synthese von 3-Brom-2-(phenylethinyl)thiophen (**13f**); a) Verunreinigtes Produkt. 58

**Schema 18:** Synthese von 1-(3-Bromthiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion (**14f**); a) Ausbeute über zwei Stufen. 59

**Schema 19:** Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung am 1,2-Dion **14a.** 60

**Schema 20:** Die geplante Sonogashira-Kreuzkupplung führte zu einem tertiären $\alpha$-Hydroxycarbonyl. 60

**Schema 21:** Postulierter Mechansimus der Palladium-katalysierten Zyklisierung. 68

**Schema 22:** Umlagerung von **16a** zu **17a**. 71

**Schema 23:** Syntheseroute zur Herstellung von (*R*/*S*)-10-Hydroxy-10-phenylphenanthren-9(10*H*)-on **20a**. 72

**Schema 24:** Synthesestrategie zu Darstellung von Benzofuran-Derivaten. 79

**Schema 25:** Nukleophile Substitution als Nebenreaktion.[5] 82

**Schema 26:** Nukleophile Substitution an **20c** durch das Lösungsmittel Toluol. 86

**Schema 27:** Postulierter Reaktionsmechanismus der Zyklisierung vermittelt durch $Sc(OTf)_3$. 87

## IV. Tabellenverzeichnis

**Tabelle 1:** Synthese der Tosylhydrazone **5a-h**.[a)] 26

**Tabelle 2:** Optimierung der Auto-Tandem Reaktion zur Synthese von **6a**. 27

**Tabelle 3:** Synthese der 10,11-substituierten Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-d]thiophen-Derivate **6a-h**. 29

**Tabelle 4:** Hydrierung der Derivate **6a**, **6b** und **6c**. 31

**Tabelle 5:** Synthese von 3,5-Dibrom-2,6-bis(arylethinyl)pyridinen **8a-g**.[a)] 35

**Tabelle 6:** Optimierungsdaten der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung an **8a**.[a)b)] 36

**Tabelle 7:** Synthese von 2,2'-(2,6-bis(arylethinyl)pyridin-3,5-diyl)diarylaldehyden **9a-l**.[a)] 37

**Tabelle 8:** Optimierungsdaten der Synthese von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis-(phenylmethanon) **10a**.[a)] 39

**Tabelle 9:** Synthese von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(arylmethanon)-Derivaten **10a-l**. 40

**Tabelle 10:** Spektroskopische Daten der Verbindungen **10a**, **10c**, **10d**, **10h**, **10i**, **10j** und **10k**. 45

**Tabelle 11:** Synthese von 2,6-Dichlor-3,5-bis(arylethinyl)pyridinen **11a-d**.[a)] 48

**Tabelle 12:** Optimerungsdaten zur Synthese von **12a**.[a)] 50

**Tabelle 13:** Synthese der Diaryl[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(arylmethanon)-Derivaten **12a-f**.[a)] 51

**Tabelle 14:** Spektroskopische Daten von **12a** im Vergleich zu **10a**. 53

**Tabelle 15:** Synthese von 3-Brom-2-(arylethinyl)benzo[*b*]thiophenen **13a-e**.[a)] 58

**Tabelle 16:** Synthese der 1,2-Dione **14a-e**.[a)] 59

**Tabelle 17:** Optimierung der Zyklisierung ausgehend des Suzuki-Produkts **15**.[a)] 62

**Tabelle 18:** Optimierung der Zyklisierung ausgehend des Oxidationsprodukts **14a**.[a)b)] 64

**Tabelle 19:** Optimierung der ,,One-Pot“-Synthese.[a)] 65

**Tabelle 20:** Synthese diverser tertiäre *α*-Hydroxycarbonyle.[a)] 70

**Tabelle 21:** Synthese von 1-Brom-2-(arylethinyl)benzenen **18a-c**.[a)] 73

**Tabelle 22:** Optimierung der Oxidation der Dreifachbindung an **18a**.[a)] 74

**Tabelle 23:** Syntese von 1-(2-Bromphenyl)-2-arylethan-1,2-dionen **19a-c**.[a)] 75

**Tabelle 24:** Optimierung der ,,One-Pot"-Synthese für **20a**.[a)] 76

**Tabelle 25:** Synthese von (*R*/*S*)-10-hydroxy-10-(*p*-aryl)phenanthren-9(10*H*)-onen **20a-c**.[a)] 78

**Tabelle 26:** Testreaktionen der Synthesen von **21a** und **22a** aus der Mischung **16a** und **17a**.[a)] 81

**Tabelle 27:** Optimierung der Synthese von **21a**.[a)] 82

**Tabelle 28:** Optimierung der Synthese von **22a**.[a)] 83

**Tabelle 29:** Darstellung der Benzofuran-Derivate.[a)] 84

**Tabelle 30:** Optimerungsdaten der Synthese von **27a**.[a)] 86

**Tabelle 31:** Spekroskopische Daten der Verbindungen **21a**, **21b**, **21c**, **22a**, **22b**, **22c** und **27a**. 91

# 1 Einleitung

Chemie umgibt uns überall im Alltag. Ein Leben ohne die Chemie in unserer Gesellschaft, wäre heute so nicht denkbar. Ein wichtiger Bereich für diese Entwicklung ist die präparative Synthesechemie. Sie ist der tragende Ast für die Evolution neuer Substanzen im Bereich der Pharmazeutika und Funktionsmaterialien. Der ständige Bedarf an der Erschließung neuer Stoffklassen und Synthesewege treibt die Erforschung effizienterer Herstellungsverfahren stetig voran. Im Vordergrund stehen hierbei hochkomplexe Stoffe in wenigen Synthesestufen herstellen zu können und dabei Umweltverträglichkeit, Zeit und Kosten zu optimieren und die Anwendbarkeit sowohl für die Industrie, als auch für den Laborbetrieb zu gewährleisten. Die Erforschung neuer Synthesewege für die Herstellung von polyzklischen aromatischen Heterozyklen (PAHs) nimmt hier eine essenzielle Rolle ein. Über die letzten Jahrzente hat sich der Fokus der Entwicklung neuer Herstellungsmethoden auf diese Stoffklasse eminent erhöht.

## 1.1 Vorkommen und Beudeutung relevanter PAHs

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Bandbreite sowohl auf Pyridin-, (Benzo)Furan-, als auch Thiophen-basierende PAHs synthetisiert. Daher werden im Folgenden einige solcher synthethischen Substanzen und Naturstoffe näher betrachtet.

Sehr lange Zeit standen besonders stickstoffhaltige Heterozyklen im Mittelpunkt der Medikamentenforschung. In den letzten 20 Jahren haben Forscher ihre Aufmerksamkeit immer mehr in Richtung schwefelhaltiger Heterozyklen für den medizinischen Gebrauch verschoben.[6] Das Thiophen ist einer der Vertreter solcher Heterozyklen. Einige Thiophen-basierende Naturstoffe besitzen pharmakologische Bedeutung und besitzen beispielsweise antimikrobielle,[7] analgetische und entzündungshemmende,[8] blutdrucksenkende,[9] sowie antikanzerogene[10] Wirkungen (s. Abbildung 1). Aber auch für den Bereich der Materialwissenschaften haben sie sich etabliert und kommen als Organische Leuchtdioden (OLEDs)[11] und in Photovoltaikanlagen[12] zum Einsatz (Abbildung 1, Verbindung D).

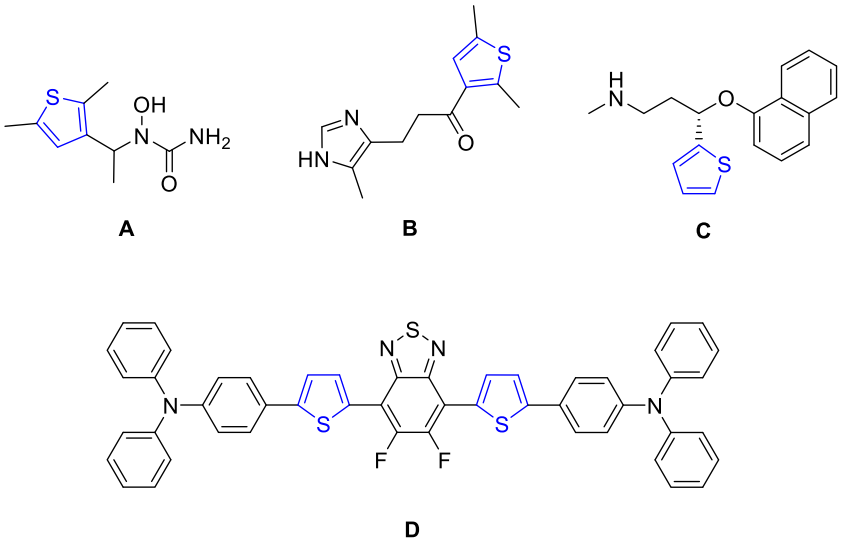



**Abbildung 1:** Pharmakolgisch relevante Substanzen (**A**, **B**, **C**) und ein OLED (**D**); **A:** 1-(1-(2,5-Dimethylthiophen-3-yl) ethyl)-1-hydroxyurea (Entzündungshemmer)[13]; **B:** 1-(2,5-Dimethylthiophen-3-yl)-3-(5-methyl-1*H*-imidazol-4-yl)propan-1-on (Alzheimer Medikament)[13]; **C:** Duloxetin (Antideprissivum)[6]; **D:** BTDF-TTPA (OLED)[14].

Der Heteroaromat Pyridin ist das einfachste Azin und ein Vetreter von heterozyklischen Stammsystemen. In der Literatur wurde es zum ersten Mal von Thomas Anderson im Jahr 1851 erwähnt, als er Knochenöl untersuchte.[15] Heterozyklen mit Pyridin als Baustein sind in vielen Naturstoffen wie Nikotin, Anabasin und Cotinin als Vertreter von Alkaloiden[16], aber auch in Vitaminen wie dem Vitamin $B_6$ und Naicin[17] zu finden. Desweiteren haben Pyridin-basierende Heterozyklen aufgrund ihrer Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit, Basizität, Stabilität und ihrer Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden, bedeutsame pharmakologische Wirkungen und sind deshalb besonders wichtig für die medizinischen Chemie.[17] Die darausfolgenden antimikrobiellen[18], antikanzerogene[19], antiviralen[20] und antidiabetischen[21] Aktivitäten, um nur einige zu nennen, sind fundamentale Erkenntisse zur Behandlung diverser Krankheiten. Die Food and Drug Administration (FDA) hat 95 zugelassene Medikamente gelistet, die auf Pyridin oder Dihydropyridin basieren, wovon ausgewählte Beispiele in Abbildung 2 gezeigt sind.[22]

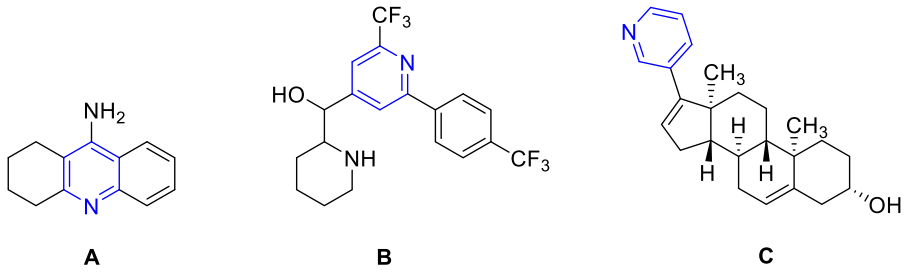



**Abbildung 2:** Kommerziell erhältliche Medikamente die Pyridin enthalten. **A:** Tacrin (Alzheimer Medikament); **B:** Enpirolin (Malaria Medikament); **C:** Abirateron (Prostatakrebs Medikament).[22]

Neben dem medizinischen Bereich, haben Pyridin-basierte Heterozyklen in den letzten Dekaden vermehrt Anwendung in den Materialwissenschaften gefunden. Ihre Einsatzmöglichkeiten erstrecken sich über OLEDs[23], Halbleitermaterialien wie organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)[24] und Solarzellen[25].

Neben diesen beiden Vertretern von PAHs, sind auch Furane an dieser Stelle zu nennen. Analog zu den schon vorher genannten Beispielen, haben auch (Benzo)-Furan Derivate für die Medizin bedeutende pharmakologische Wirkungen. Während der Naturstoff Psoralen bei Krebserkrankungen zum Einsatz kommt[26], ist Ancarolol ein Antihypertensivum und agiert als Beta Blocker[27]. Spezielle Naturstoffe mit einer Benzo[*b*]furan Grundstruktur sind für ihre antibakterielle[28] antivirale[29], antikanzerogene[30,31] und enzündungshemmende[31,32] Wirkungen bekannt. Darüber hinaus ist über die letzten Jahrzente hinweg das Interesse interdisziplinär in den Materialwissenschaften an Furan-beinhhaltenden Substanzen gestiegen. Ihre Einsatzmöglichkeiten erstrecken sich über die Einbindung in Polymeren[33], als OLEDs[34] und in Photovoltaikanlagen (s. Abbildung 3).[12]

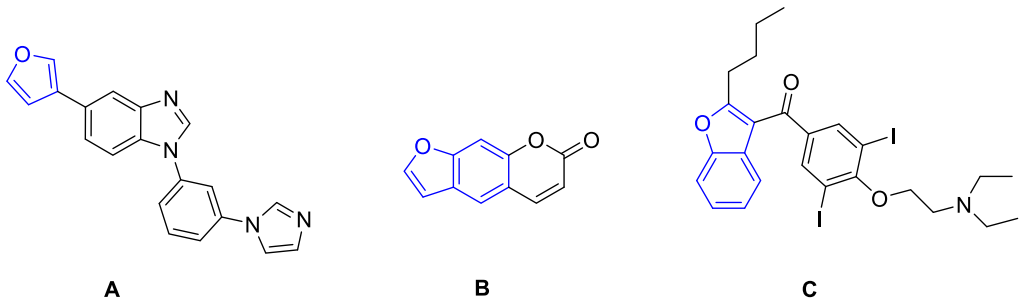



**Abbildung 3:** Beispiele Furan-basierter Substanzen. **A:** NS-2464 (Anxiolytikum)[27]; **B:** Psoralen (Naturstoff)[26]; **C:** Amiodaron (Antiarrhythmikum)[35]

In Anbetracht der großen Bandbreite an verschiedenen Eigenschaften und Einsatzfähigkeiten dieser vorgestellten PAHs, ist es von großer Bedeutung durch die präparative Synthesechemie neue Zugänge zu schaffen, um die Forschung in diesen Bereichen weiter voran zu treiben.

## 1.2 Grundlagen

### 1.2.1 Kupplungsreaktionen

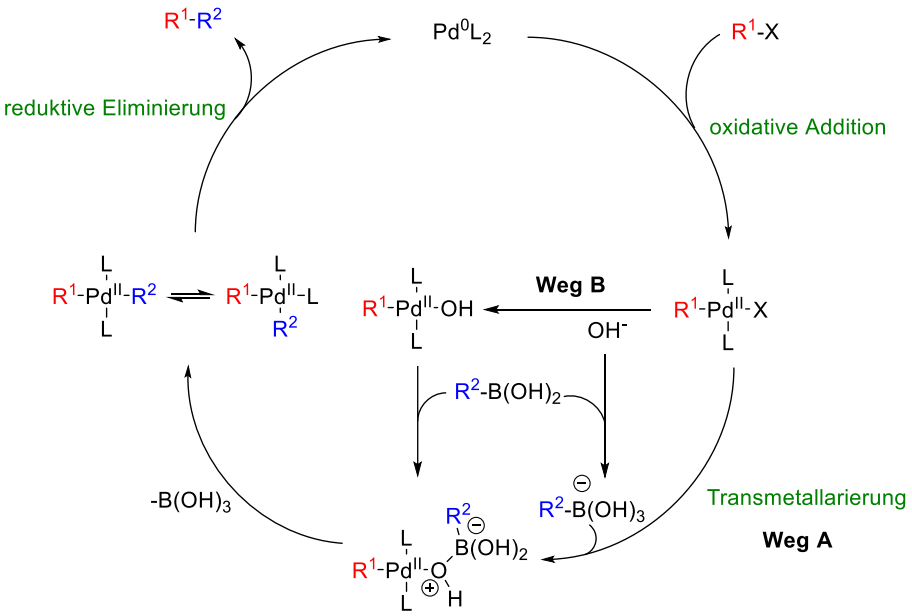
Kupplungsreaktionen für Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungsknüpfungen sind ein bedeutendes Werkzeug in der präparativen organischen Synthesechemie, in der eine neue σ-Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen entsteht, um Moleküle zu vergrößern und komplexere chemische Systeme zu erzeugen. Es wird zwischen Homo-(zwei identische Einheiten) und Kreuzkupplungs-(zwei unterschiedliche Einheiten)-reaktionen unterschieden. Bereits im Jahr 1855 entdeckte der französische Chemiker Adolphe Wurzt die nach ihm benannte Wurtzsche Synthese, bei der es ihm gelang in einer Homo-Kupplungsreaktion zwischen zwei Halogenalkanen in Gegenwart von Natrium symmetrische Alkane zu synthetisieren.[36] Im Jahr 1869 publizierte Carl Andreas Glaser die Glaser-Kupplung, bei der durch Base und Kupfersalzen in einer Homokupplung zwei terminale Alkine zu symmetrischen Dienen reagieren.[37] Einige Dekaden später bekam der französische Chemiker Victor Grignard im Jahr 1912 den Nobelpreis für die Grignard-Reaktion, bei der die Kreuzkupplung auf magnesiumorganischen Verbindungen beruht und unsymmetrische Produkte liefert.[38] Die ersten Nickel- beziehungweise Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen veröffentlichten später Kumada[39] und Corriu[40]. Die selektive Kreuzkupplung im Fall von Kumada beinhaltet die Umsetzung einer Grignardverbindungen mit Vinyl- oder Arylhalogeniden, die effektiv durch einen Phosphannickel$^0$-Komplex katalysiert wird. In Folge dessen hat sich das Übergangsmetall Palladium als einer der Favoriten für Kreuzkupplungsreaktionen herauskristallsiert. Die herausragenden Arbeiten für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von Akira Suzuki[41], Richard F. Heck[42] und Ei-ichi Nigeshi[43] erhielten im Jahr 2010 den Nobelpreis für Chemie.

#### 1.2.1.1 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung

Die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung ist eine der wichtigsten und meist verwendeten Reaktionen in der organischen Kupplungschemie und hat den größten Nutzen und die breitgefächertste Anwendbarkeit. Die Chemie beruht auf der Palladium$^0$-katalysierten Kupplung einer Boronsäure oder Boronsäureesters mit einem Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Vinylhalogenid oder -pseudohalogenid. Die Vorteile der Boronsäuren sind in der einfachen Synthese, kommerziell weitverbreiteten Verfügbarkeit, Toleranz gegenüber Wasser und geringen Toxizität zu finden.[44]

Der detaillierte Katalysezyklus ist in Schema 1 dargestellt. Am Anfang steht die oxidative Addition eines (hier als Beispiel) Arylhalogenids an die aktivierte Katalysatorspezies Pd$^0$, die dadurch zu Pd$^{II}$ oxidiert wird. Die folgende Transmetallierung wird in der Literatur in zwei Wegen beschrieben. Entweder erfolgt der Transmetallierungsschritt direkt über den Boronat-Weg A[45] zur vierfach koordinierten

Borspezies (,,at"-Komplex) mit der durch die Base aktivierten Boronsäure, oder aber über den Oxo-Palladium-Weg B[46], bei dem das Halogen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird und danach mit der Boronsäure zum ,,at"-Komplex wird. Beide Wege führen aber zum Diaryl-Palladium-Komplex. Danach erfolgt eine cis-trans-Isomersisierung, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung, die zum gewünschten Kupplungsprodukt führt. Dabei wird die $Pd^0$-Spezies zurückgewonnen, das erneut den Katalysezyklus durchlaufen kann.




**Schema 1:** Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

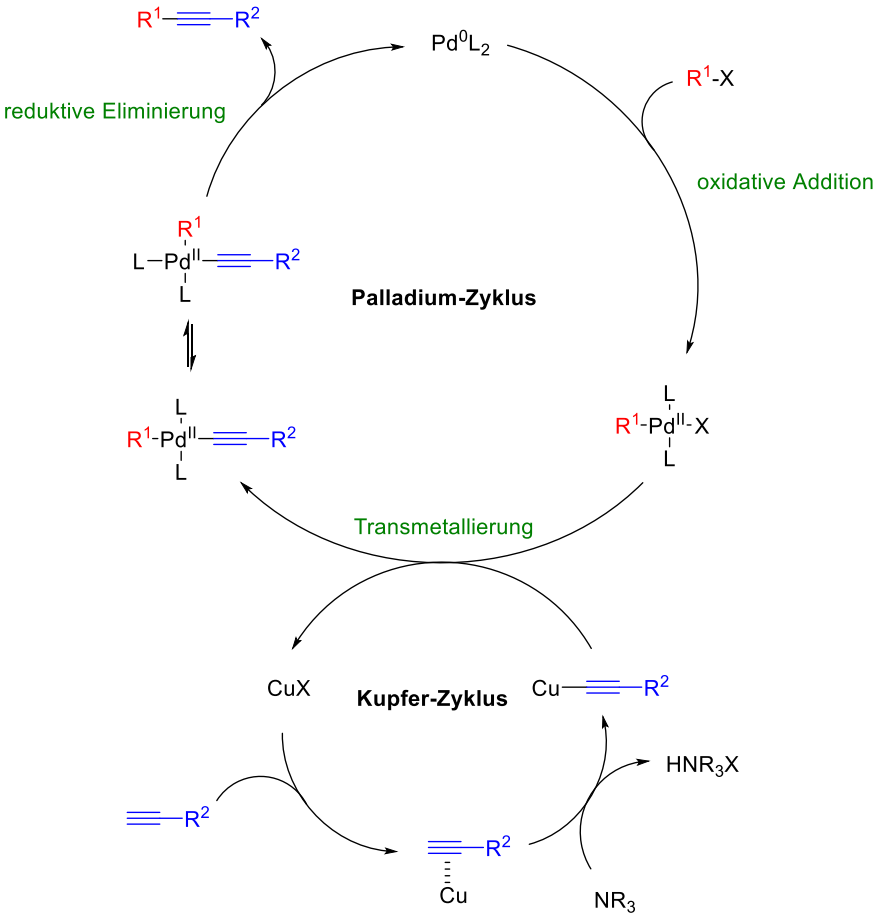
Aufgrund des großen Einflusses der Base auf die Selektivität der Reaktion, ist die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung noch bis heute Gegenstand aktueller Forschung[47].

### 1.2.1.2 Sonogsahira-Kreuzkupplung

Kenkichi Sonogashira und Nabue Hagihara publizierten 1975 die Sonogashira-Kreuzkupplung, eine der effizientesten C-C-Bildungsreaktionen.[48] Sie beinhaltet die Palladium-katalysierte Kupplung eines endständigen Alkins mit einem Aryl-, Alkenyl-, oder Alkinylhalogenids- oder triflats in Gegenwart eines Kupfer(I)-halogenids als Co-Katalysators und typischerweise einem Amin als Base. Die Reaktions stellt die Weiterentwicklung der Castro-Stephens-Kupplung dar.[49] Jedoch verläuft die Sonogashira-Reaktion unter milderen Bedingungen ab und unterscheidet sich ebenfalls im Mechanismus.

Der Mechanisumus der Sonogashira-Kreuzkupplung (Schema 2) ist in zwei Zyklen unterteilt, die ineinander verzahnt sind: Der Palladium-Zyklus und der Cu-Zyklus. Der Palladium-Zyklus beginnt mit

der oxidativen Addition eines Arylhalogenids an die aktivierte $Pd^0$-Spezies (14-Elektronenkomplex) und es entsteht ein $Pd^{II}$-Komplex. Im $Cu^I$-Zyklus wird *in situ* das $Cu^I$-Acetylid gebildet. Hierfür koordiniert das Kupfer-Ion an die Dreifachbindung des Alkins und bildet einen π-Komplex. Dies erhöht die Acidität des Wasserstoffatoms des Alkins, welches ohne diesen Vorgang nicht ohne Weiteres durch beispielweise Triethylamin deprotoniert werden könnte. Es bildet sich das $Cu^I$-Acetylid, welches im Anschluss durch eine Transmetallierung auf den $Pd^{II}$-Komplex übetragen wird. Das Kupfer-Ion wird zurückgewonnen und kann erneut im $Cu^I$-Zyklus eingesetzt werden. Daraufhin erfolgt eine *cis-trans*-Isomerisierung des $Pd^{II}$-Komplexes und das Kupplungsprodukt wird schließlich durch eine *syn*-Eliminierung reduktiv eliminiert. Gleichzeitig wird das $Pd^{II}$ wieder zu $Pd^0$ reduziert und kann erneut den Palladium-Zyklus durchlaufen.



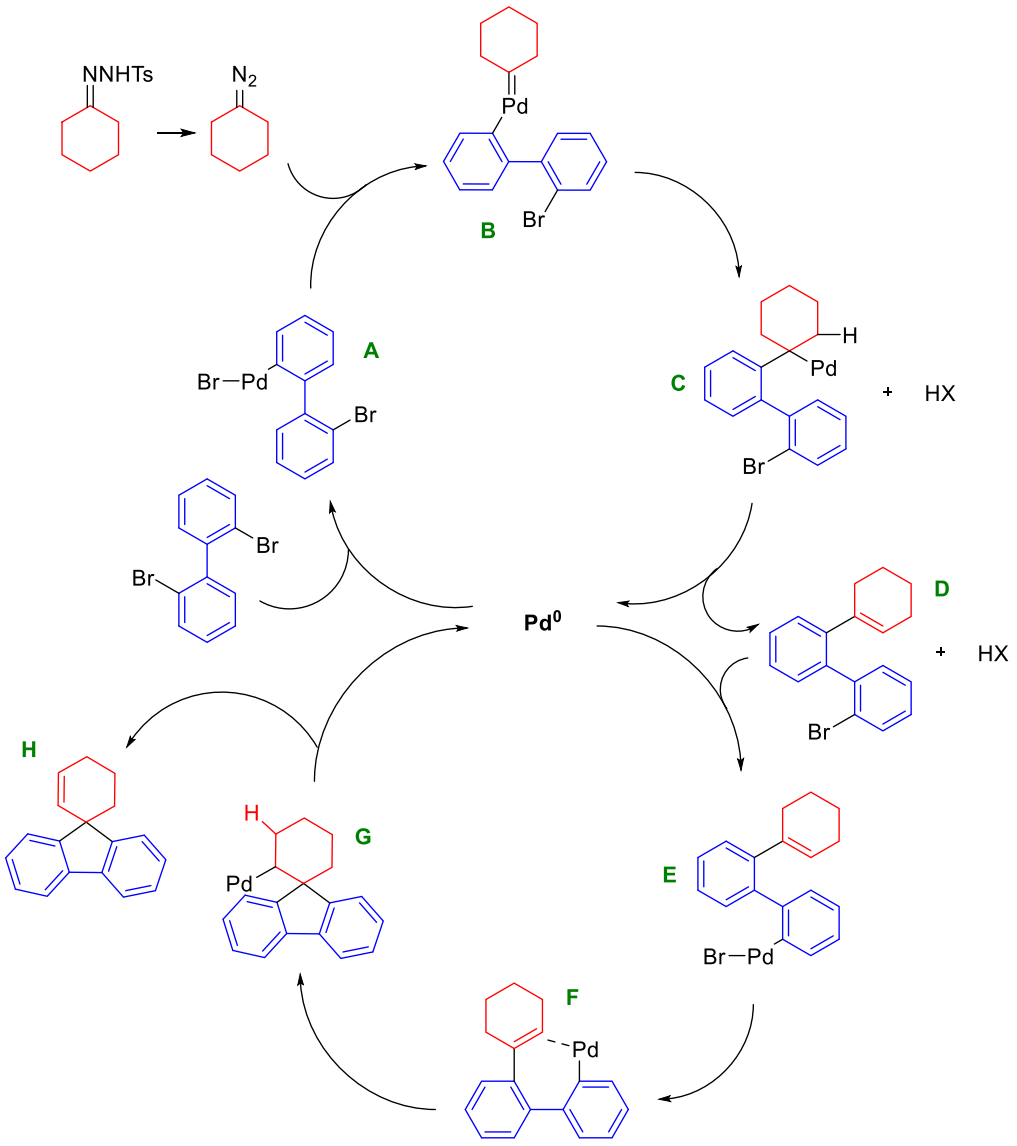

**Schema 2:** Katalysezyklus der Sonogashira-Kreuzkupplung.

Die im Kapitel 1.2.1 genannte Glaser-Kupplung kann hier als Konkurrenzreaktion auftreten, weshalb auf eine inerte Reaktionsatmosphäre geachtet werden muss, um die mögliche Homo-Kupplung der Alkine weitestgehend zu unterdrücken.[37]

### 1.2.1.3 Palladium-katalysierte Auto-Tandem-Kaskade mit Tosylhydrazonen

Kaskade-Reaktionen sind ein hochfunktionales Instrument in der organischen Synthesechemie. Sie ermöglichen die Ausbildung gleich mehrerer neuer Bindungen in einem Syntheseschritt, um komplexe Moleküle zu erzeugen und das meist aus einfachen Startmaterialien heraus. Im Falle von Metall-katalysierten Kaskade-Reaktionen sind die Palladium-katalysierten die am besten untersuchten Reaktionen und die mit dem breitgefächertsten Anwendungsspektrum.[50] Speziell Auto-Tandem Kaskaden sind besonders interessante Kaskade-Reaktionen.[51] Durch sie ist es möglich mit demselben Katalysator in einem Reaktionsprozess mehere Katalysezyklen durchlaufen. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wird die hier angewendete Palladium-katalysierte Auto-Tandem-Kaskade mit Tosylhydrazonen näher betrachet.

Valdes *et.al.* postulierten einen Reaktionsmechanismus der Auto-Tandem-Kaskade für die Synthese zu Spirofluoren.[1]

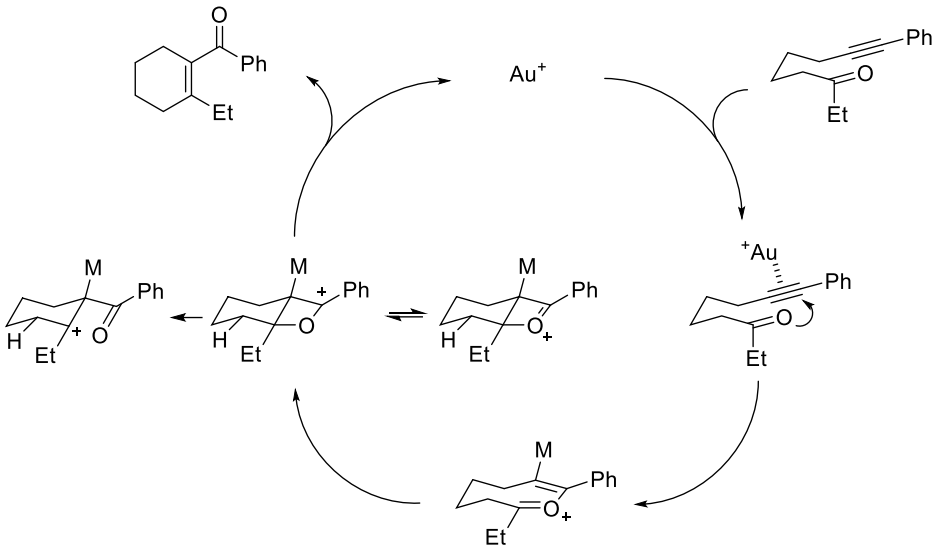


**Schema 3:** Pd-katalysierte Auto-Tandem-Kaskade mit einem Tosylhydrazon am Beispiel der Synthese des Spirofluoren.[1]

Wie dem Schema 3 zu entnehmen ist, besteht die Auto-Tandem-Kaskade aus zwei Katalysezyklen, die ineinander verzahnt sind. Der obere Zyklus beginnt mit der oxidativen Addition der $Pd^0$-Spezies in eine der C-Br-Bindungen des Arylhalogeniden und es bildes sich der Aryl-Palladium-Komplex **A**. Mit dem Tosylhydrazon bildet sich danach der Palladium-Carben-Komplex **B**, welcher durch wandernde Insertion den Alkyl-Palladium-Komplex **C** ergibt. Gefolgt von einer β-H-Eliminierung entsteht das Intermediat **D**. An dieser Stelle erfolgt die Verzahnung in den zweiten Katalysezyklus. Dieser beinhaltet eine intramolekulare Heck-Reaktion zum Intermediat **G**. Eine anschließende zweite β-H-Eliminierung liefert das gewünschte Produkt **H**. Dadurch ergibt sich die Anforderung an das Tosylhydrazon in Besitz von sowohl einem α- als auch einem β-Wasserstoffatom zu sein.

### 1.2.2 Alkinyl-Carbonyl-Metathese

Neben der zuvor beschriebenen Pd-katalysierten Ringschlussmethode, ist die Alkinyl-Carbonyl-Metathese (ACM) ein weiteres in dieser Dissertation verwendetes Verfahren, um Zyklisierungen zu realisieren. Die ACM beruht auf der Lewis-Säure bzw. Brønsted-Säure katalysierten (vermittelten) Translation einer Carbonyl-Gruppe auf ein Alkin unter Ausbildung einer neuen C-C- und C-O-Bindung.[52,53] Yoshinori Yamamoto und Tienan Jin postulierten eine [2+2]-Zykloaddition bei ihrer Forschung an Gold(I)-katalysierten Reaktionen ausgehend von Alkinylketonen, die zu zyklischen Enonen führt.[2] Als erstes koordiniert $Au^+$ an die Dreifachbindung, die dadurch aktiviert und danach vom Sauerstoffatom angegriffen wird. Das entstandene Oxonium-Intermediat durchläuft eine [2+2]-Zykloaddition und eine anschließende Ringöffnung, die zum α-, β- ungesättigten Produkt führt (s. Schema 4).




**Schema 4:** [2+2]-Mechanismus der ACM nach Yamamoto.[2]

Erwähnenswert ist der leicht abweichende Mechanismus beim Einsatz von Brønsted-Säuren oder sauerstoffaffinen Lewis-Säuren wie $FeCl_3$, $BF_3$ oder $GaCl_3$, der von Vieregge *et.al.* postuliert wurde.[54] Hier wird zunächst der Carbonyl-Sauerstoff aktiviert und dieser wird dann nukleophil vom Alkin angegriffen wird. Die darauffolgenden mechanistischen Schritte sind analog dem Schema 4.

# 2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch kommerziell erhältliche Startmaterialien in wenigen Schritten komplexe Moleküle aufgebaut werden. Hierzu werden vorrangig mittels Pd-katalysierten Kreuzkupplungen Ausgangssubstanzen hergestellt, die anschließend durch Zyklisierungsmethoden zu neuwertigen pharmakologischen Substanzen und Funktionsmaterialien umgesetzt ergeben. Es werden Palladium-katalysierte Kaskade Reaktionen, ACM-Reaktionen, Palladium-katalysierte Zyklisierungen in Gegenwart von 1,2-Dionen und Säure vermittelte Zyklisierungen von tertiären $\alpha$-Hydroxycarbonylen. Ausgewählte Endprodukte werden auf ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die in Kapitel 3 hergestellten Substanzklassen sind Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-, Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)- und Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)- und Benzofuran-Derivate. Als zyklisierte Vorstufen der Benzofurane werden tertiäre $\alpha$-Hydroxycarbonyle synthetisiert (s. Abbildung 4).

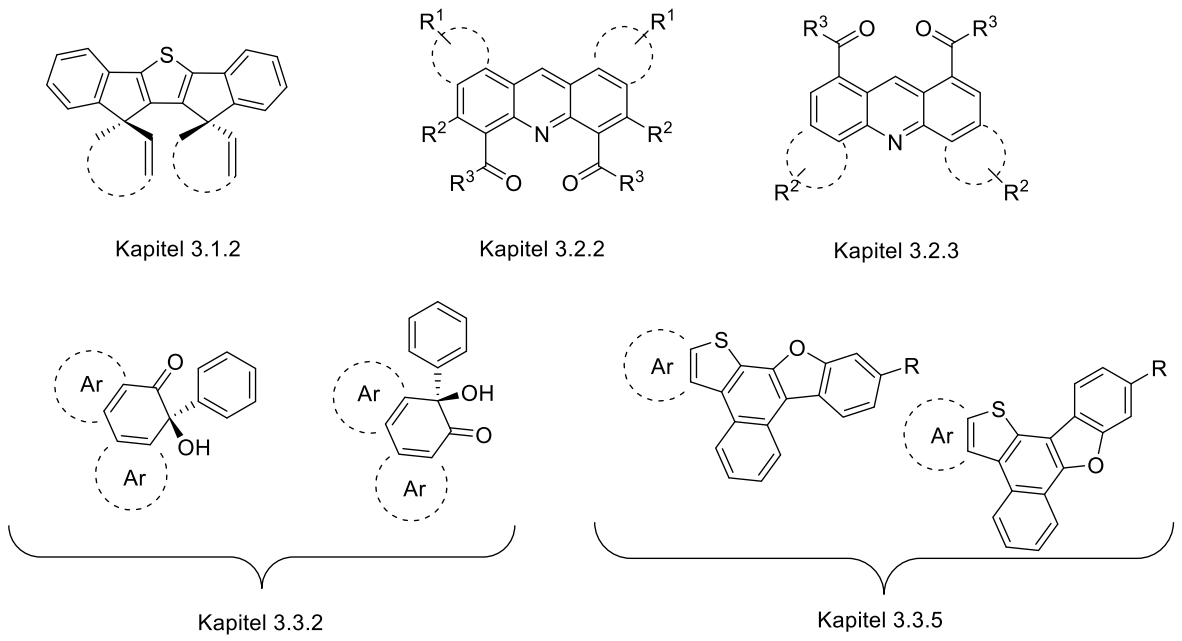



**Abbildung 4:** In dieser Disssertation hergestellte Substanzklassen.

# 3 Hauptteil

## 3.1 Auto-Tandem Reaktion zur Herstellung von 10,11-substituierten Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivaten

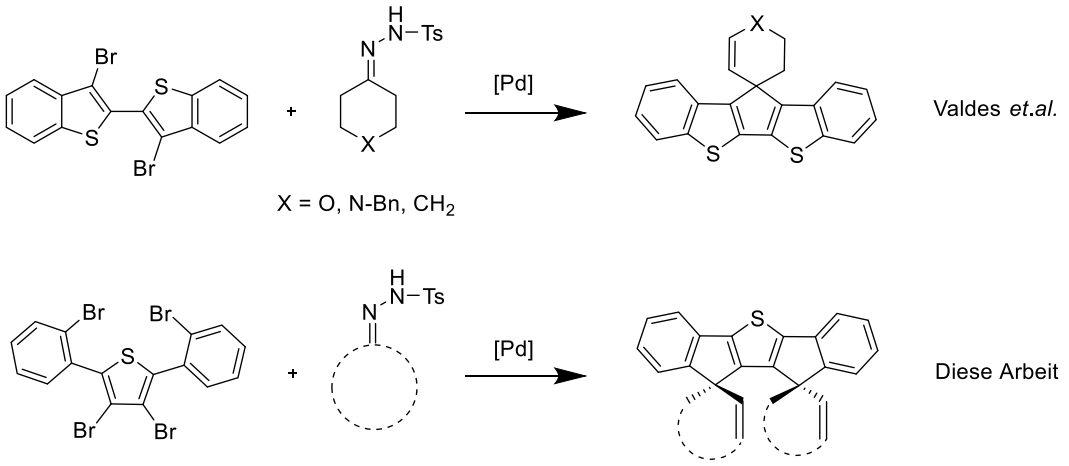
### 3.1.1 Einleitung

Polyzyklische Moleküle mit einem ausgedehntem $\pi$-System haben die letzten Jahrzehnte immer größeres Interesse in der Forschung für organische Funktionsmaterialien wie in der Photovoltaik[55] oder elektrolumineszierenden Materialien[56] gefunden. Beispielsweise für Polymer-Solarzellen sind die trizyklischen Grundeinheiten wie das Fluoren oder 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b´*]dithiophen (CPDT) wichtige Bausteine im Aufbau dieser Funktionmaterialien.[57] Diiendenothiophene wären Beipiele für pentazyklischen Vetrteter. Der synthethische Zugang zu diesen Diiendenothiophen ist jedoch nicht trivial. Die erste klassisch-chemische Literaturerwähnung einer Synthese geht auf Czogolla und seine Mitarbeiter im Jahr 1983 zurück. Über mehere Stufen konnten 10,11-Dihydrodiindeno[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen mittels Thermolyse als Schlüsselschritt, ausgehend von 1,2,3-Thiadiazolen, in Spuren nachgewiesen werden.[58] In 1987 veröffentlichten sie die Reaktion von elementarem Schwefel mit Indan, Inden und deren Dimeren zum gewünschten Produkt.[59] Der Durchbruch gelang ihnen 1988 mit Einsatz des Lawesons Reagenzes in Gegenwart der entsprechenden $\alpha$-Bromketone, wodurch sie die Ausbeute erheblich erhöhen und den gesamten Syntheseweg verbessern konnten.[60] Da die Pionierarbeiten von Czogolla *et.al.* auf klassischer Chemie basierten und harsche Bedingungen

benötigen, ist der moderne Zugang zu dieser Substanzklasse über den Übergangsmetall-katalysierten Weg von großer Bedeutung. In diesem Atemzug sind Pd-katalysierte Auto-Tandem Reaktionen zu nennen. Ihre priorisierten Anwendungsgebiete sind üblicherweise Kreuzkupplungreaktionen, bei denen eine Bindungsknüpfunfgen zwischen C-C und C-N stattfindet und zur Synthese von heterozyklischen Molekülen dient.[61] Tosylhydrazone sind hierbei die Schlüsselkomponenten. Ihre Bedeutung für katalytische Reaktionen geht auf Aggarwal *et.al.* zurück.[62] Seither haben sie sich in vielen Prozessen wie Olefinierung, Epoxidierung, C-H- und C-N-Insertionsreaktionen etc. manifestiert. Das erneute Aufleben von Tosylhydrazonen in Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen konnte viele neue Synthesmethoden hervorbringen.[63,64]

Ausschlaggebend für die Entwicklung der Synthesestrategie in diesem Kapitel sind die Arbeiten von Valdes und seinen Mitarbeitern.[64] Sie konnten erfolgreich das Tosylhydrazon des Cyclohexans mit 2,2´-Dibromphenyl als Elektrophil Pd-katalysiert zum Spiro[cyclohexan-1,9'-fluoren]-2-en umsetzen. Sie postulierten dabei eine anfängliche Kreuzkupplungsreaktion, die anschließend in einer 5-*exo*-trig intramolekularen Heck-ähnlichen Zyklisierung zu dem Spirofluoren führt. Motiviert durch das Ergebnis, weiteten sie den Syntheseweg auf verschiedene Systeme aus und konnten dabei unter anderem erfolgreich Cyclopentadibenzothiophene herstellen.

Die Synthesestrategie in diesem Kapitel basiert auf diesem Ergebnis und veranlasste zur Untersuchung einer doppelten Auto-Tandem Kaskade ausgehend des 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen und Tosylhydrazonen, welche 10,11-substituierte Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivate als Diastereomerengemisch ergeben (Schema 5).

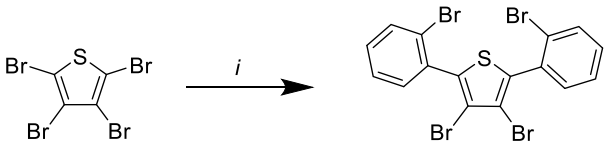



**Schema 5:** Synthesestrategie von 10,11-substituierten Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivaten.

Im Anschluss der Synthesen wurden für ausgewählte Beispiele Hydrierungen der entstandenen Doppelbildungen durchgeführt, um die Stereozentren aufzuheben.

### 3.1.2 Ergebnisse

Für die entwickelte Synthesestrategie musste als Erstes das benötigte Startmaterial synthetisiert werden. Das hierfür notwendige 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen wurde ausgehend des kommerziell erhältlichen 2,3,4,5-Tetrabromthiophens in einer zweifachen regioselektiven Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion mit 2-Bromphenylboronsäure erhalten. Die bereits literaturbekannte Synthese, welche zuvor durch den Arbeitskreis von P. Langer im Jahr 2012 veröffentlich wurde, lieferte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 84% (s. Schema 6).[3]

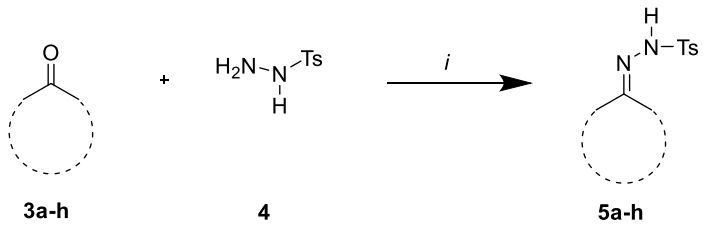



**1** **2**
84%

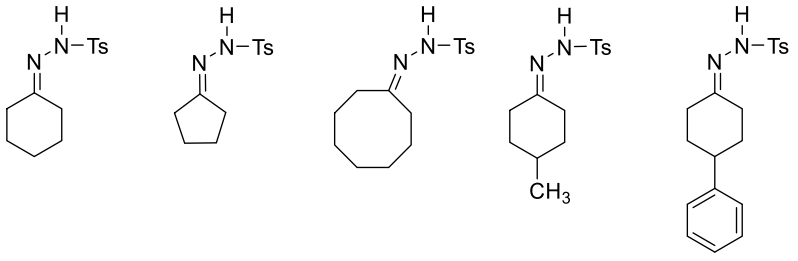
**Schema 6:** Regioselektive Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion an 2,3,4,5-Tetrabromthiophen.[3]
**Reaktionsbedingungen (*i*): 1** (1.0 Äq.), 2-Bromphenylboronsäure (2.2 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol%), $Na_2CO_3$ (2 M), 1,4-Dioxan, 100 °C, 6 h.

Als Reaktionspartner für **2** in der Auto-Tandem Kaskade wurden nun verschiedene Tosylhydrazone (s. Tabelle 1) synthetisiert. Bis auf **5h** sind alle Produkte literaturbekannt und konnten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden.

**Tabelle 10:** Synthese der Tosylhydrazone **5a-h**.[a)]




**3a-h** **4** **5a-h**



**5a** 92 %



**5b** 76%



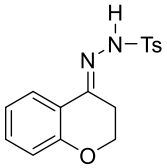
**5c** 84%



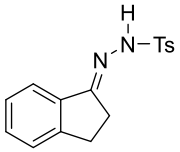
**5d** 24%



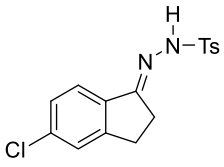
**5e** 91%



**5f** 75%



**5g** 42%

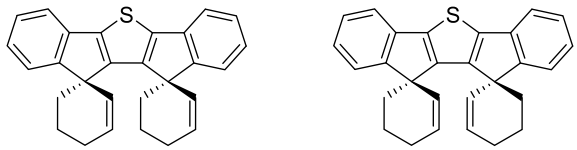


**5h** 87%

a) Isolierte Ausbeuten.

**Reaktionsbedingungen (*i*): 3a-h** (1 Äq.), Tosylhydrazin (1 Äq.), absolutes Methanol (**3a**, **3d**, **3g**, **3f**, **3h**) bzw. absolutes Ethanol (**3b**, **3c**, **3e**), RT (**3a**, **3d**) bzw. reflux (**3b**, **3c**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h**), 6 h.

Das Tosylhydrozon **5h** wurde analog der literaturbekannten Synthesevorschrift von **5g** synthetisiert und in einer sehr guten Ausbeute von 87% erhalten. Im Anschluss wurde die Auto-Tandem Kaskade am Beispiel **5a** untersucht und optimiert. Hierzu wurde das Katalysator/Liganden-System $Pd_2dba_3$ und XPhos in verschiedenen Konzentrationen, in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Reaktionszeiten getestet. Der Tatsache geschuldet, dass die entstehenden Diastereomere säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten, wurde das Verhältnis der Diastereomere zueinander nach beendeter Optimierung durch Intergration der Signale im $^1$H-NMR bestimmt. In Abbildung 5 sind die beiden zu erwartenden Isomere gezeigt.

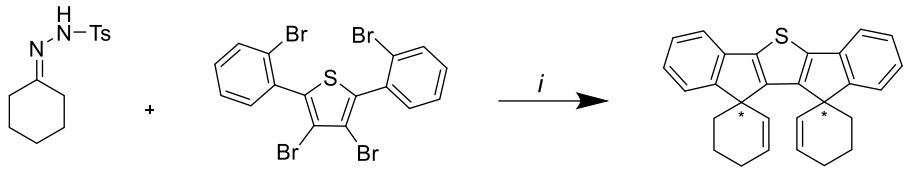


**A** **B**

**Abbildung 5:** Zu erwartende Produkte in der Optimerung; **A:** (1*R*,11'*S*)-dispiro[cyclohexan-1,10'-diindeno[1,2*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclohexan]-2,2''-dien und **B:** (1*S*,11'*S*)-dispiro[cyclohexan-1,10'-diindeno[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclohexan]-2,2''-dien.

In Tabelle 2 sind die Optimerungsdaten zusammengefasst. Die Ausbeuteangaben beziehen sich immer auf die Gesamtausbeute beider Isomere.

**Tabelle 11:** Optimierung der Auto-Tandem Reaktion zur Synthese von **6a**.[a)]



**5a** **2** **6a**

| | Katalsator [mol%] | Ligand [mol%] | Base [Äq.] | Lösungs-mittel | Temperatur/ Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $Pd_2dba_3$ [8] | XPhos [16] | Li$^t$BuO [8] | 1,4-Dioxan[b)] | 100 °C/24 h | 29% |
| **2** | $Pd_2dba_3$ [8] | XPhos [16] | Li$^t$BuO [8] | 1,4-Dioxan | 100 °C/24 h | 52% |
| **3** | $Pd_2dba_3$ [8] | XPhos [16] | Li$^t$BuO [8] | Diglyme | 140 °C/24 h | 21% |
| **4** | $Pd_2dba_3$ [8] | XPhos [16] | Li$^t$BuO [8] | 1,4-Dioxan | 100 °C/48 h | 90% |
| **5** | $Pd_2dba_3$ [4] | XPhos [8] | Li$^t$BuO [8] | 1,4-Dioxan | 100 °C/48 h | 91% |
| **6** | $Pd_2dba_3$ [2] | XPhos [4] | Li$^t$BuO [4] | 1,4-Dioxan | 100 °C/48 h | Spuren |
| **7** | $Pd_2dba_3$ [4] | XPhos [8] | Li$^t$BuO [4] | 1,4-Dioxan | 100 °C/48 h | Spuren |
| **8** | $Pd_2dba_3$ [2] | XPhos [4] | Li$^t$BuO [8] | 1,4-Dioxan | 100 °C/48 h | 99% |
| **9** | $Pd_2dba_3$ [0.7] | XPhos [1.2] | Li$^t$BuO [8] | 1,4-Dioxan | 100 °C/48 h | 95%[c)] |

a) Isolierte Ausbeuten; b) Doppeltes Reaktionsvolumen; c) Verunreinigt.

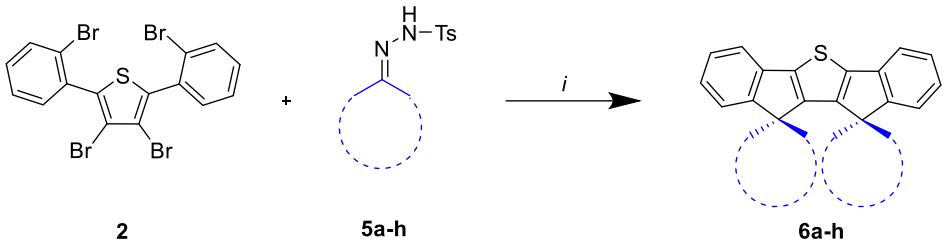
**Reaktionsbedingungen (*i*): 5a** (4 Äq.), **2** (1 Äq.), $Pd_2dba_3$ (2 mol%), XPhos (4 mol%), LiO$^t$Bu (8 Äq.), 1,4-Dioxan, 100 °C, 48 h.

Zunächst wurden sowohl die Äqivalente aller eingesetzten Chemikalien, als auch die Menge an Lösungsmittel der Reaktionsbedingungen der Arbeit von Valdes und seinen Mitarbeitern verdoppelt

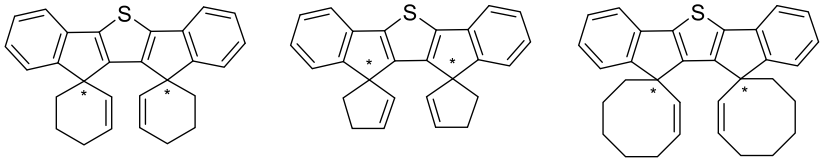
und auf das vorliegende System angwendet (s. Eintrag 1).[64] Die Verdopplung der eingesetzten Mengen hatte den Hintergrund, dass es sich hier, im Gegensatz zur beschriebenen Literatur, um eine zweifache Zyklisierung handelt. Es konnte das gewünschte Produkt **6a** in einer Ausbeute von 29% erhalten werden (s. Tabelle 2, Eintrag 2). In den darauffolgenden Optimierungsreaktionen wurde die Hälfte des Volumens an Lösungsmittel verwendet, um die Stoßzahl der Teilchen in Lösung zu erhöhen. Die Halbierung des Reaktionsvolumens ergab eine Erhöhung der Ausbeute auf 52% in Eintrag 2. Um die Reaktionstemperatur erhöhen zu können wurde in Eintrag 3 das Lösungsmittel Diglyme verwendet, was sich jedoch negativ auf die Ausbeute auswirkte (s. Eintrag 3) und es wurde daher wieder auf 1,4-Dioxan zurückgegriffen. Folglich wurde die Reaktionszeit von 24 h auf 48 h verlängert, welches in einer Erhöhung der Ausbeute auf 91% resultierte (s. Eintrag 5). Trotz des sehr guten Ergebnisses wurden weitere Untersuchungen in Bezug auf die eingesetzten Mengen an Katalysator, Ligand und Base unternommen. Es zeigte sich, dass die Reaktion auf 8 Äq. der Base Li$O^tBu$ angwiesen ist, da sonst nur Spuren an Produkt umgesetzt werden (s. Eintrag 6+7). Verringerung der Katalysatorkonzentration auf 2 mol% $Pd_2dba_3$ und 4 mol% XPhos lieferte das beste Ergebnis mit einer nahezu quantitativen Ausbeute von 99% (vgl. Eintrag 8). Geringere Äquivalente von $Pd_2dba_3$ und XPhos verringerten wiederum die Ausbeute auf 95% und die NMR-Spektren wiesen Verunreinigungen auf, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennen ließen (s. Eintrag 9). Die entwickleten Reaktionbedingungen aus Eintrag 8 für weitere Untersuchungen übernommen. Unter den Optierten Reaktionsbedingungen wurde ein Diastereomerengemisch von 1 : 0,5 erhalten. Aussagen welches der beiden Isomere bevorzugt gebildet wurde konnte nicht getroffen werden.

Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen der zweifachen Auto-Tandem Kaskade und den zuvor synthetisierten Startmaterialien **5a-h** und **2** wurde nun die Anwendbakeit der Methode untersucht und ein Produktkatalog hergestellt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse vereint.

**Tabelle 12:** Synthese der 10,11-substituierten Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivaten **6a-h**.[a)]




**2** **5a-h** **6a-h**



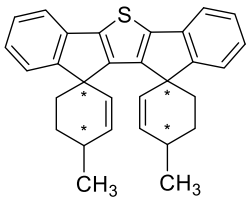
**6a**
99%
(1:0.50)



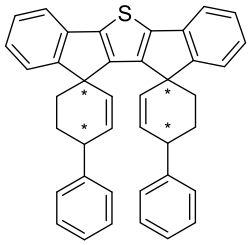
**6b**
86%
(1:0.46)



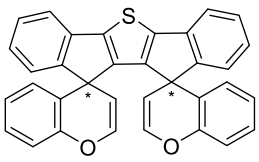
**6c**
89%[b)]



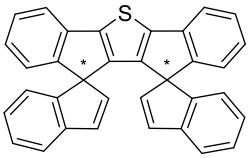

**6d**
99%[b)]



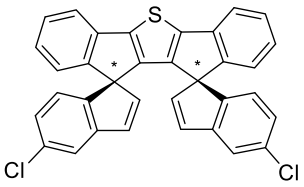
**6e**
86%[b)]




**6f**
70%
(1:0.18)



**6g**
56%
(1:0.09)




**6h**
51%[c)]

a) Isolierte Ausbeuten; b) Gemisch mehrerer Diastereomere; c) Reines Isomer erhalten.

**Reaktionsbedingungen (*i*): 2** (1 Äq.), **5a-h** (4 Äq.), $Pd_2dba_3$ (2 mol%), XPhos (4 mol%),

Li$^t$BuO (8 Äq.), 1,4-Dioxan, 100 °C, 48 h.

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, wurden moderate bis sehr gute Ausbeuten von 51%-99% für alle Derivate erreicht. Die Angaben der Ausbeuten beziehen sich auf die isolierte Gesamzausbeute aller entstandenen Isomere. Nahezu quantitativ konnte **6a** mit einer Ratio von 1:0.50 aus der Optimierung (s. Tabelle 2) synthetisiert werden. Mit einer ebenfalls sehr guten Ausbeute ließ sich **6b** (Ratio = 1:0,46)

erhalten. Das Chromen-Derivat **6f** (Ratio = 1:0,18) konnte in einer guten Ausbeute von 70% hergestellt werden. Moderate Ausbeuten zeigten die Derivate **6g** (Ratio = 1:0,09) mit 56% und **6h** mit 51%, wobei für **6h** kein weiteres Isomer in den NMR-Spektren detektiert wurde und somit als reines Produkt erhalten werden konnte. Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte die genaue Konformation identifiziert werden (Abbildung 6). Die Derivate **6c**, **6d** und **6e** konnten zwar in sehr guten Gesamtausbeuten erhalten werden, jedoch weisen deren NMR-Spektren jeweils mehr als zwei Isomere auf oder sind zusätzlich verunreinigt, wodurch eine genaue Auswertung der einzelnen Isomere nicht möglich war. Im Falle der Derivate **6d** und **6e** war dies vorher zu erwarten, da sich in den Endprodukten mehr als zwei Stereozentren befinden.

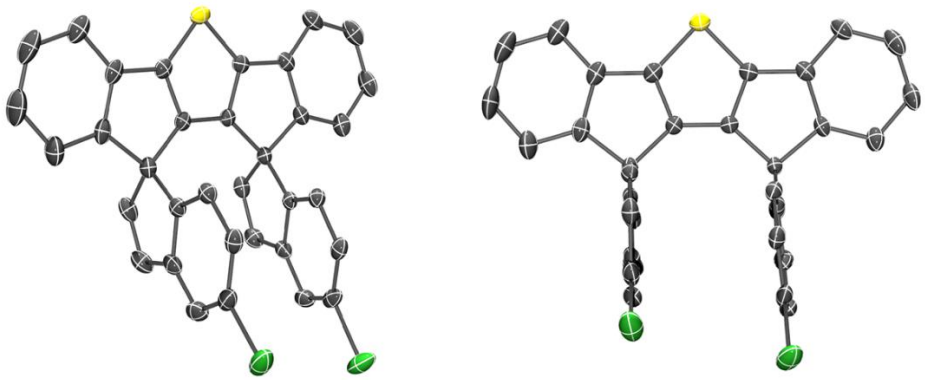
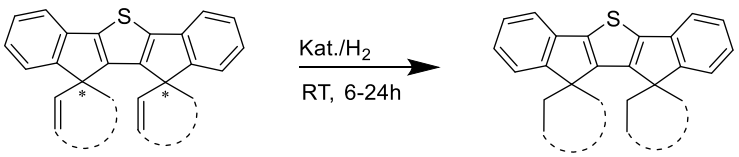


**Abbildung 6:** Röntgenstrukturanalye von **6h**.

Die an das Grundgerüst kondensierten Benzolringe sind in Summe zu 1,50° nur leicht leicht aus der Ebene herausgedreht. Somit die Grundstruktur quasi planar. Die extertnen Arylreste sind in Relation zum Grundgerüst zu 127,07° und 117,80° herausgedreht.

Wie an den Ergebnissen erkennbar ist, konnte die Anwendbarkeit der entwickelten Methode bestätigt und alle Derivate in moderaten bis fast quantitativen Gesamtausbeuten erzielt werden. Die Tatsache, dass sich die einzelnen Diastereomere jedoch nicht aus den Produktgemischen säulenchromatographisch isolieren ließen, erschwerte deren analytische Handhabung. Deswegen wurde im Anschluss für ausgewählte Produkte eine Hydrierung der durch die Auto-Tandem Reaktion entstandenen Doppelbindung untersucht. Hierdurch sollte das Stereozentrum und die Isomerie aufgehoben werden. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Hydrierungen von **6a**, **6b** und **6c** aufgelistet.

**Tabelle 13:** Hydrierung der Derivate **6a**, **6b** und **6c**.




| | Katalysator [mol%] | $H_2$-Quelle | Lösungsmittel | Temp./Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|
| **6a** | Pd/C (10 wt%) [0.003] | Zn/4 M HCl | CPME | RT/6 h | - |
| **6b** | Pd/C (10 wt%) [0.003] | Zn/4 M HCl | CPME | RT/24 h | - |
| **6b** | Pd/C (10 wt%) [0.015] | $H_2$-Ballon | Essigsäureethyl-acetat | RT/24 h | Spuren[a)] |
| **6b** | Pd/C (10 wt%) [0.015] | $H_2$-Ballon | DCM | RT/24 h | Spuren[a)] |
| **6b** | $RhCl(PPh_3)_3$ (Wilkinson) [0.04] | $H_2$-Ballon | Ethanol/CPME | RT/8 h | - |
| **6c** | Pd/C (10 wt%) [0.003] | $H_2$-Ballon | CPME | RT/6 h | - |
| **6c** | Pd/C (10 wt%) [0.24] | $H_2$-Ballon | *n*Butanol/CPME (1:1) | RT/8 h | - |

a) Per GC-MS nachgwiesen.

Die Hydrierungen, bei denen die $H_2$-Quelle Zn/4 M HCl waren, wurden analog der Vorschriften von Skrydstrup *et.al.* in einem Zwei-Kammer System durchgeführt.[65] An alle anderen Reaktionssysteme wurde ein mit Wasserstoff befüllter Ballon angeschlossen. Es wurden verschiedene Mengen an Katalysator (Pd/C 10 wt%) und diverse Lösungsmittel ausprobiert. Auch wurde der Wilkinson-Katalysator getestet. Dennoch blieben die Hydrierungsversuche ohne Erfolg. Ein Nachweis, dass sehr geringe Mengen hydriert werden konnten, erbrachten GC-MS Daten. Eine mögliche Erklärung ist, dass dass der Thiophenschwef als ,,Katalysator-Gift" wirkt und somit desaktiviert.[66]

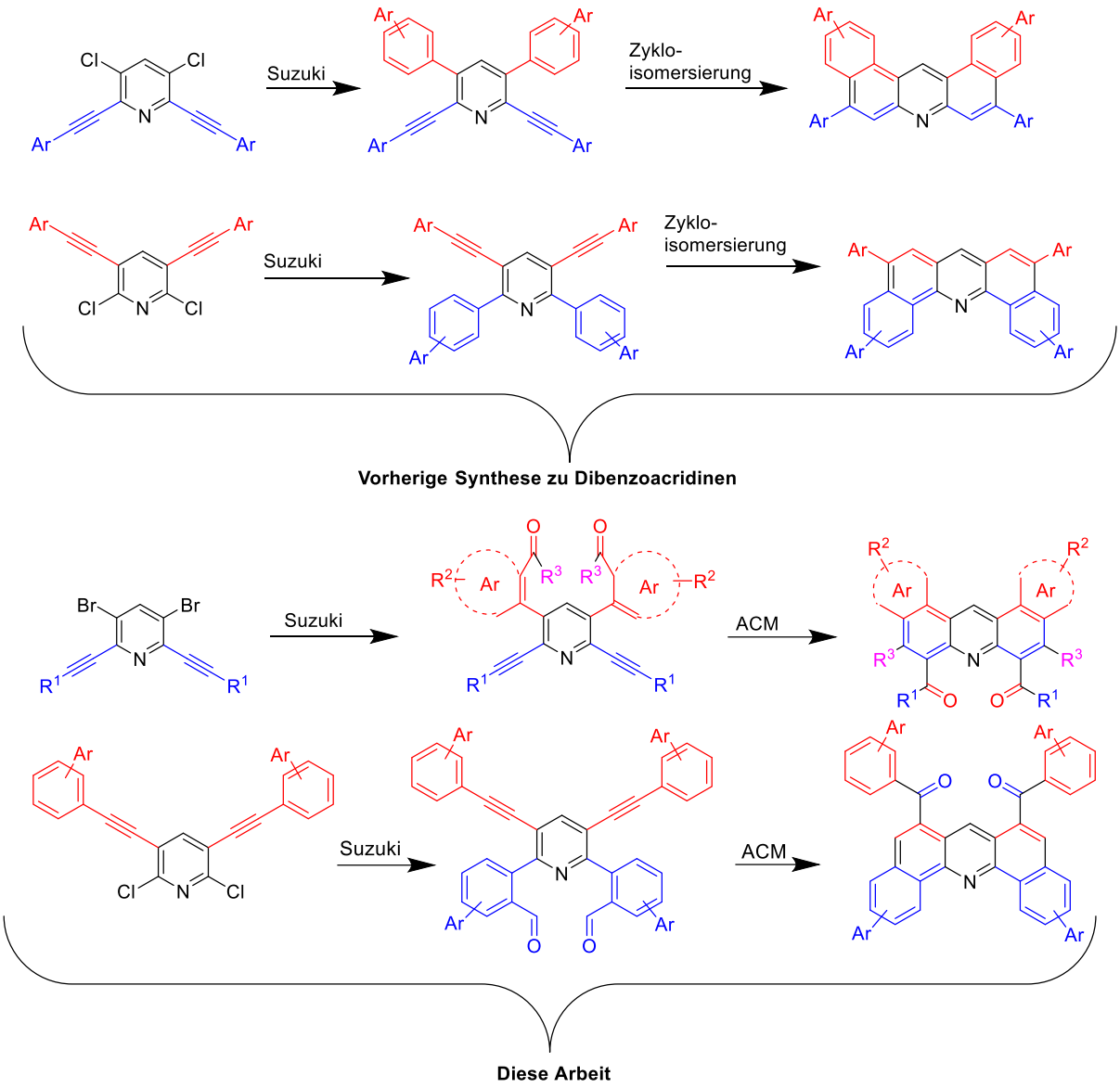
Insgesamt konnten acht Zyklisierungsprodukte synthetisiert werden. Sieben davon wurden als Diastereomerengemische und ein Produkt als isomerenreine Substanz erhalten werden.

## 3.2 ACM: Synthese von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-& Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)

### 3.2.1 Einleitung

Acridine sind aza-analoge Vetreter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (aza-PAHs). Die Namensgebung ,,Acridin" (lat. *acer* (scharf)) beruhte auf der hautreizenden Wirkung. Die erste Isolierung aus Steinkohlenteer gelang C. Graebe und H. Caro im Jahr 1870.[67] Die erste Synthese hingegen wurde bereits 14 Jahre später von A. Bernthsen und F. Bender formuliert, in der sie Diphenylamin mit Ameisensäure bei Temperaturen >200 °C umsetzten.[68] Modernere Syntheseverfahren der Acridine basieren beispielsweise auf oxidativen Zyklodehydrierungen mit $FeCl_3$[69], Tandem Kupplungs/Zyklsierungs-Reaktionen mit $Pd^0$ [70], formaler[3+3] Annulierung via $Ru^{III}$-katalysierten C-H-Aminierungen mit aromatischen Aziden, gefolgt von *in-situ* intramolekularer elektophiler aromatischer Substitution und Aromatisierung[71] und $Cu^{I}$-katalysiertem Austausch von Iod durch Stickstoff ausgehend von Diaryliodium-Salzen[72].

Synthesestrategien, die zu Dibenzo[*a*,*j*]acridinen führen, sind hingegen deutlich limitierter. Klassisch chemische Herstellungsverfahren beruhen meist auf Kondensations-und Friedel-Crafts ähnlichen Reaktionen, die meist harsche Reaktionsbedingungen voraussetzen, geringe Ausbeuten aufweisen und dadurch in ihrer Anwendbarkeit begrenzt sind.[73] Ein moderner Zugang wurde erst kürzlich durch P. Langer *et.al.* veröffentlich.[74] Es konnten 3,5-Diaryl-2,6-bis(arylethinyl)pyridine *via* einer zweifachen Brønsted-Säure vermittelten Zykloisomerisierung erfolgreich zu Dibenzo[*a*,*j*]acridinen umgesetzt werden. Synthesen von Dibenzo[*c*,*h*]acridinen sind zwar etwas besser erforscht, als die der zuvor genannten Isomere, allerdings sind auch hierzu Methoden notwendig, die auf der Ullmann-Fetvadjian-Reaktion[75] (Kondensationsreaktion von 1-Naphthol und 1-Naphthylamin) basieren und sind nur in geringer Ausbeute und Anwendbarkeit zugänglich.[76] Wie schon bei den Dibenzo[*a*,*j*]acridinen konnten P. Langer und seine Mitarbeiter auch für die Dibenzo[*c*,*h*]acridinen im Jahr 2019 durch Brønsted-Säure vermittelte Zykloisomerisierungen, ausgehend von 2,6-Diaryl-3,5-bis(arylethinyl)pyridinen, einen weiteren modernen Syntheseweg formulieren.[77]

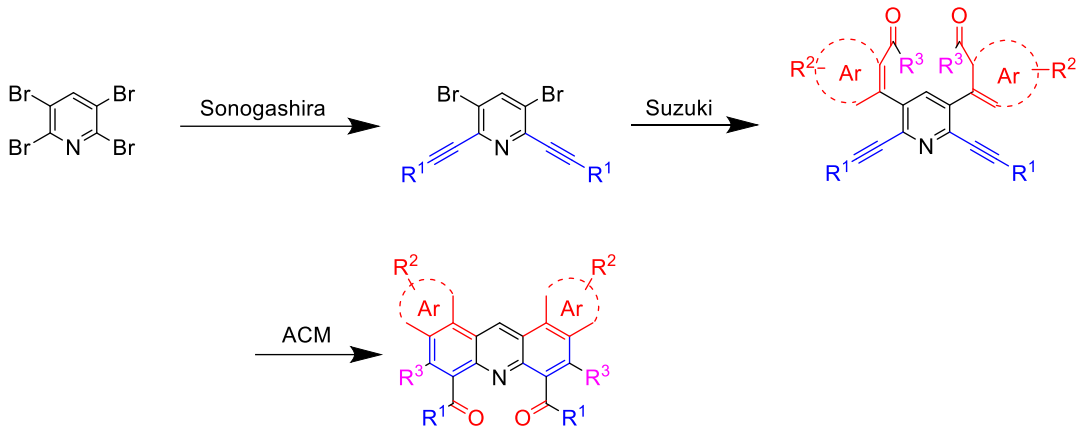



**Schema 8:** Bereits literaturbekannte Synthesestrategien zu Dibenzoacridinen vs. in dieser Arbeit entiwckelte Syntheserouten.

In diesem Kapitel wird nun eine weitere Synthesemöglichkeit von Dibenzoacridinen mittels intramolekularer Alkinyl-Carbonyl-Metathese-Reaktion(ACM) vorgestellt (s. Schema 8 unten). ACM Reaktionen sind für Lewis-Säuren wie $AuCl_3/AuSbF_6$, AuCl, AgOTf[2,78], CuCN/CuI[79], $FeCl_3$[80] und andere gut erforscht. Auf der anderen Seite sind Arbeiten mit Brønsted-Säuren wie Trifluoressigsäure[81], Trifluormethansulfonsäure[52] und Methansulfonsäure[82] Gegenstand aktuellerer Forschung.

### 3.2.2 Ergebnisse der Synthese von Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(pheynlmethanon)-Derivaten

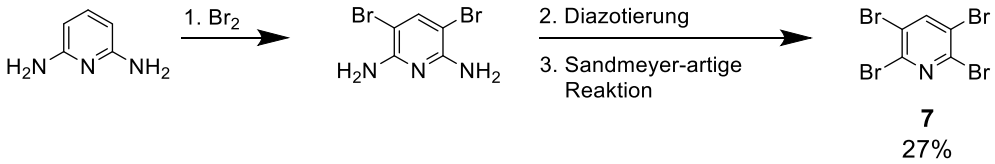
Die Synthesestrategie zur Herstellung Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten ist in Schema 9 veranschaulicht.




**Schema 9:** Synthesestragie für Herstellung von Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(pheynlmethanon)-Derivaten.

Ausgehend von von 2,3,5,6-Tetrabrompyridin wurde eine zweifache Sonogashira-Reaktion in 2,6-Position realisert, gefolgt von einer zweifachen Suzuki-Reaktion in 3,5-Position mit diversen Arylboronsäuren. An den daraus resultierenden Derivaten wurde eine ACM-Reaktion durchgeführt, die zu den gewünschten Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten führte.

Für den Start der Reaktion musste zunächst das Starmaterial 2,3,5,6-Tetrabrompyridin bereit gestellt werden nach der Synthesevorschrift von Chen und Flowers (1980).[4] Im ersten Reaktionsschritt wird das 2,6-Diaminopyridin in der 3,5-Position bromiert. Anschließend findet eine Diazotierung am entstandenen Intermediat statt. Unter einer Stickstoffeliminierung werden die Diazonium-Gruppen mit konzentrierter Bromwassersäure substituiert und ergeben das erwartete Produkt in 27% (s. Schema 10).

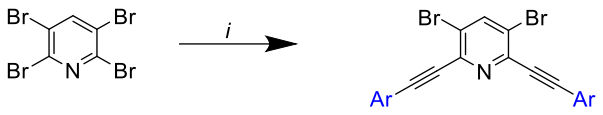



**Schema 10:** Herstellung von 2,3,5,6-Tetrabrompyridin.[4]

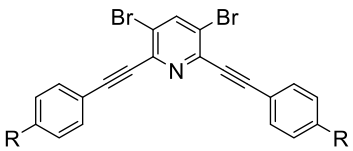
Am Startmaterial **7** erfolgte nun die zweifache Sonogashira-Reaktion. Angelehnt an die bekannten Reaktionsbedingungen von Langer[83] und Paradies *et.al.*[84] die erfolgreich Sonogashira-Kupplungsreaktionen an 3,5-Dibrom-2,6-Dichlorpyridin 2,3,5,6-Tetrabrompyridin publizierten, wurde durch eine Testreaktion 3,5-Dibrom-2,6-bis(phenylethinyl)pyridine unter sehr milden Konditionen

erhalten. Mittels der getesteten Reaktionsbedingungen wurden die Produkte **8a-g** ohne weitere Optimierungen synthetisiert. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

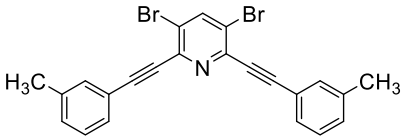
**Tabelle 14:** Synthese von 3,5-Dibrom-2,6-bis(arylethinyl)pyridinen **8a-g** .[a)]



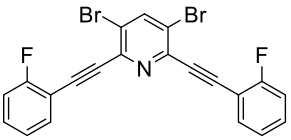

**7** **8a-g**



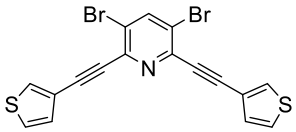

**8a)** R = H 79%
**8b)** R = $CH_3$ 89%
**8c)** R = F 72%
**8d)** R = $OCH_3$ 84%




**8e)** 72%




**8f)** 68%




**8g)** 79%

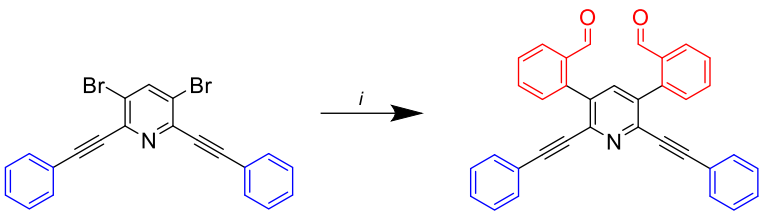
a) Isolierte Ausbeuten.

**Reaktionsbedingungen (*i*): 7** (1 Äq.), Phenylacetylen (2.2 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%), CuI (10 mol%), $HN(iPr)_2$, 30 °C, 45 min.

Die publizierten Reaktionsbedingungen erwiesen sich als äußerst effektiv für die Synthese der 3,5-Dibrom-2,6-bis(phenylethinyl)pyridin-Derivaten. Mit Diisopropylamin als Base und gleichzeitig als Lösungsmittel konnten diverse *para*-, *meta*- und *ortho*-substituierte Arylalkine eingeführt und die Produkte **8a-g** in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. In **8g** konnte mit Thiophen zusätzlich ein Heterozyklus eingebunden werden. Die etwas geringere Ausbeute in den Fluor-Derivaten **8c** und **8f** könnte auf den -I-Effekt des Fluors zurückzuführen sein, der die Nucleophilie und gleichzeitig die Reaktiivität des Alkins für den Transmetallierungs-Schritt herabsetzt (s. 1.2.3).

Mit den vorhandenen sieben Produkten aus der Sonogashira-Reakion, wurde nun die Suzuki-Reaktion untersucht. Für die doppelte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in den 3,5-Positionen von **8a** mit 2-Formylphenylboronsäure wurden Optimerungsreaktionen vorgenommen, die in Tabelle 6 gezeigt sind.

**Tabelle 15:** Optimierungsdaten der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung an **8a**.[a)b)]



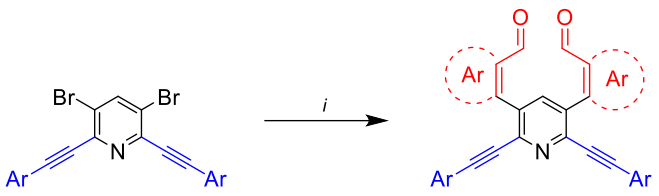

**8a** **9a**

| | Kat. [mol%] | Ligand [mol%] | Base [Äq.] | Lösungs-mittel | Temp./Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $Pd(OAc)_2$ [10] | SPhos [20] | $K_3PO_4$ [4] | Toluol | 100 °C/22 h | Spuren |
| **2** | $Pd(OAc)_2$ [5] | SPhos [10] | NaOH [4] | THF/$H_2O$ (6:1) | 65 °C/22 h | 76% |
| **3** | $Pd(OAc)_2$ [10] | SPhos [20] | $K_3PO_4$ [4] | THF/$H_2O$ (8:1) | 65 °C/22 h | 90% |
| **4** | $Pd(OAc)_2$ [2.5] | SPhos [5] | $K_3PO_4$ [4] | THF/$H_2O$ (8:1) | 65 °C/22 h | 69% |
| **5** | $Pd(OAc)_2$ [10] | CataCXium A [20] | $K_3PO_4$ [4] | THF/$H_2O$ (8:1) | 65 °C/22 h | 71% |

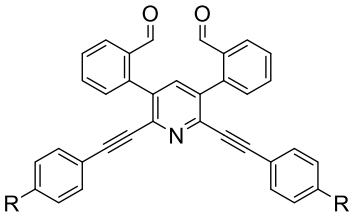
a) Isolierte Ausbeuten; b) 3 Äq. 2-Formylphenylboronsäure.

Die erste Testreaktion mit den gewählten Reaktionsbedingungen in Eintrag 1 ergaben nur Spuren des gewünschten Produkts. Ein Blick aufs das Reaktionsgefäß ließ den Schluss zu, dass eine zu geringe Löslichkeit vorlag. Daher wurde das Lösungsmittel auf ein THF/$H_2O$-Gemisch gewechselt und mit NaOH gleich eine stärkere Base verwendet, die Menge an Katalysator und Ligand vorerst um die Hälfte reduziert. Dadurch konnte in Eintrag 2 eine Ausbeute von 76% erzielt werden. Die Menge des Katalysator/Liganden-Systems wurde nochmals verdoppelt und die Base auf Kaliumphosphat geändert. Hiermit konnte die Ausbeute um weitere 14% auf insgesamt 90% gesteigert werden (s. Eintrag 3). Ein Viertel der Menge an$Pd(OAc)_2$ und SPhos in Eintrag 4 verringerte die Ausbeute auf 69%. Ein letzter Wechsel des Liganden zu CataCXium A (s. Eintrag 5) und den verwendeten Mengen aus Eintrag 3 ergaben mit 71% eine vergleichbare Ausbeute zu Eintrag 4. Da in Eintrag 3 das beste Ergebnis erzielt werden konnte, wurden diese Reaktionsbedingungen adaptiert. Um die Anwendbarkeit der optimierten Bedingungen zu überprüfen, wurden die zuvor hergestellten Produkte **8a-g** mit verschiedenen 2-Formylarylboronsäuren zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 7 vereint.

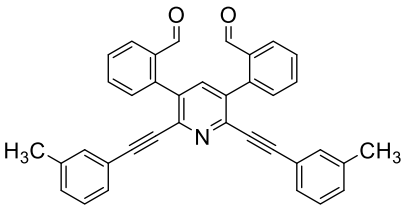
**Tabelle 16:** Synthese von 2,2'-(2,6-bis(arylethinyl)pyridin-3,5-diyl)diarylaldehyden **9a-l**.[a)]



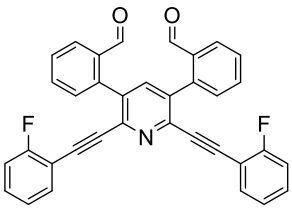

**8a-g** **9a-l**



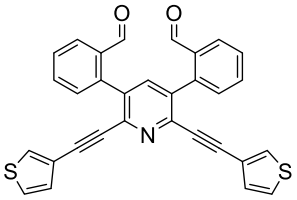

**9a)** R = H 90%
**9b)** R = $CH_3$ 68%
**9c)** R = F 78%
**9d)** R = $OCH_3$ 77%



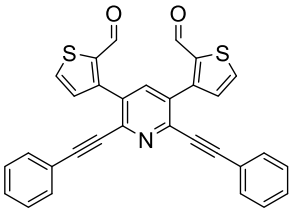

**9e)** 66%



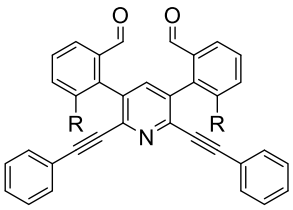

**9f)** 73%



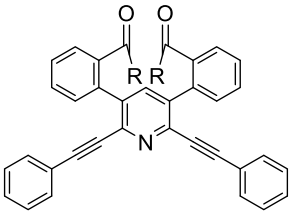

**9g)** 58%



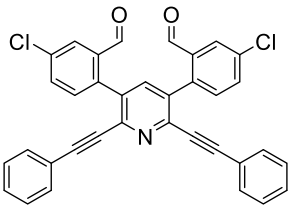

**9h)** 94%




**9i)** R = F 80%
**9j)** R = $OCH_3$ 93%




**9k)** R = $CH_3$ 63%




**9l)** 69%

a) Isolierte Ausbeuten.

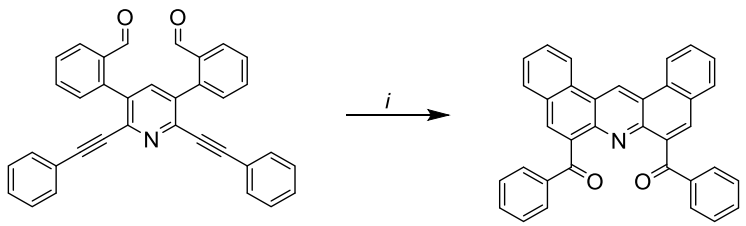
**Reaktionsbedingungen (*i*): 8a-g** (1 Äq.), 2-Formylarylboronsäure (3 Äq.), $Pd(OAc)_2$ (10 mol%), SPhos (20 mol%), $K_3PO_4$ (4 Äq.), THF/$H_2O$ (8:1), 65 °C, 22 h.

Die Startmaterialien in denen aus der Sonogashira-Reaktion Substituenten in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position eingeführt wurden und das unsubstituierte Derivat (**8a-f**) konnten in der doppelten Suzuki-

Miyaura-Reaktion in guten bis sehr guten Ausbeuten von 66-90% erhalten werden (**9a-f**). Die Produkte, die Methylgruppen besitzen (**9b** und **9e**) wiesen etwas geringe Ausbeuten auf. Dies lag unter anderem daran, dass sich das Mono-Kupplungsprodukt säulenchromatographisch durch die erhöhte Löslichkeit schwerer abtrennen ließ. Der durch die Sonogashira-Reaktion eingeführte Heterozyklus Thiophen im Startmaterial 3,5-Dibrom-2,6-bis(thiophen-3-ylethinyl)pyridin **8g** konnte ebenfalls mit der 2-Formylphenylboronsäure umgesetzt werden. Das entstandene Produkt **9g** konnte jedoch mit 58% in der geringsten Ausbeute isoliert werden. Im Vergleich hierzu wurde in Produkt **9h** das unsubstituierte Startmaterial **8a** mit der heterozyklischen (2-Formylthiophen-3-yl)boronsäure zur Reaktion gebracht und das Produkt in der besten Ausbeute von 94% erhalten werden. Desweiteren wurden zusätzlich noch andere carbozyklische Boronsäuren wie (2-Fluor-6-formylphenyl)-, (2-Methyl-6-formylphenyl)- und (4-Chlor-2-formylphenyl)boronsäure mit **8a** umgesetzt. Das Fluor-Derivat **9i** und das Methyl-Derivat **9j** konnten mit 80% und 93% in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Mit 93% ist die Ausbeute von **9j** mit **9h** vergleichbar. Das Chlor-Derivat **9l** wies mit 69% eine noch gute Ausbeute auf. Um die Vielfältigkeit der einsetzbaren Boronäuren auszuweiten, wurde (2-Acetylphenyl)boronsäure mit **8a** umgesetzt. Das entstandene Produkt **9k** konnte in einer etwas geringeren Ausbeute von 63% isoliert werden. Eine Erklärung hierfür wäre die erhöohre sterische Hinderung der Methylgruppen.

Im Anschluss wurde die Brønsted-Säure vermittelte Alkinyl-Carbonyl-Metathese anhand der Synthese von Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon) untersucht und optimiert. Hierfür wurden sowohl verschiedene Brønsted-Säuren als auch Lösungsmittel getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 17:** Optimierungsdaten der Synthese von Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon) **10a**.[a)]




**9a** **10a**

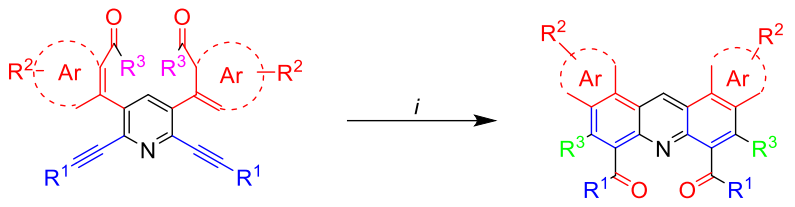
| | Säure [Äq.] | Lösungsmittel | Temp./Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|
| **1** | TFA [30] | Toluol | 100 °C/3 h | 77% |
| **2** | TFA [15] | Xylol | 130 °C/3 h | 79% |
| **3** | TFA [30] | - | 70 °C/3 h | 99%[b)] |
| **4** | MsOH [5] | HFIP | 60 °C/3 h | 97% |
| **5** | TFA [0.5] | HFIP | 60 °C/3 h | 57%[c)] |
| **6** | *p*TsOH · $H_2O$ [0.5] | HFIP | 60 °C/3 h | 47%[c)] |
| **7** | MsOH [0.5] | HFIP | 60 °C/3 h | 84%[c)] |

a) Isolierte Ausbeuten; b) Verunreinigt, reine Isolierung erschwert; c) Gemisch aus Einfach- und Zweifachzyklisierung.

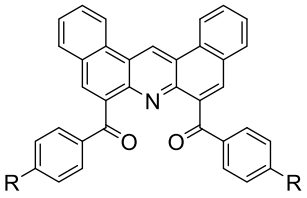
Als erstes wurde angelehnt an die Ergebnisse von S. Parpart[85] Toluol als Lösungsmittel gewählt und mit 30 Äq. Trifluoressigsäure (TFA) als gängige Brønsted-Säure, die sich bereits bei den Arbeiten von C. Saá *et.al*.[52] bewährte, bei 100 °C für 3 h umgesetzt. Das Produkt **10a** konnte in einer guten Ausbeute vonn 77 % erhalten werden (s. Eintrag 1). Motiviert durch das Ergebnis wurden nun in einer weiteren Optimierungsreaktion die Äquivalente der TFA auf 15 Äq. verringert. Im Gegenzug wurde das Lösungsmittel durch Xylol ausgetauscht, um die Reaktionstemperatur auf 130 °C erhöhen zu können (Eintrag 2). Mit 79% war die Ausbeute mit der ersten Testreaktion vergleichbar. Desweiteren wurde der Versuch unternommen reines TFA einzusetzen, um somit auf den Einsatz von Lösungsmittel und hohe Reaktionstemperaturen verzichten zu können. Die Reaktion schien mit einer Ausbeute von 99% quasi quantitativ zu verlaufen, jedoch offenbarten die NMR-Spektren eine nicht identifizierbare Verunreinigung, die sich auch nicht ohne Weiteres durch eine säulenchromatographische Aufreinigung abgetrennt werden konnte (s. Eintrag 3). Diese Erkenntnis veranlasste dazu weitere Brønsted-Säuren zu testen. Als weitere Protonenquelle wurde Methansulfonsäure (MsOH) getestet, die sich ebenfalls für ACM-Reakionen anbietet, wie die Publikation von M. Blanco Ponce zeigte.[82] Die eingesetzte Menge wurden abermals auf 5 Äq. reduziert und die das Lösungsmittel auf 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP) geändert. Bereits die Reaktionkontrolle mittels DC zeigte einen sauberen

Reaktionsverlauf, ohne das Auftreten nennenswerter Nebenprodukte. So konnte das gewünschte Produkt **10a** nach bereits 3 h in einer Ausbeute von 97% erhalten werden (Eintrag 4). Als letzte Testreihe wurden nur noch 0.5 Äq. der Brønsted-Säuren TFA, *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (*p*TsOH · $H_2O$) und MsOH (Einträge 5-7) mit HFIP als Lösungesmittel der Wahl eingesetzt. Die isolierten Ausbeuten lagen zwar zwischen 47-84%, doch traten Nebenprodukte auf, die sich nicht abtrennen ließen. Auf diesen Ergebnissen stützend, wurden die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 4 für die Anwendbarkeit der ACM-Reaktion auf die Produkte der doppelten Suzuki-Reaktion **9a-l** übernommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zu einzusehen.

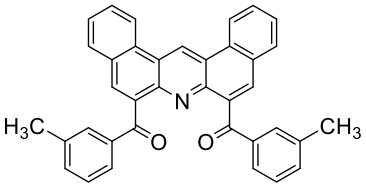
**Tabelle 18:** Synthese von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(arylmethanon)-Derivaten **10a-l.**[a)]



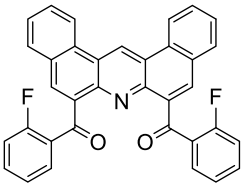

**9a-l** **10a-l**



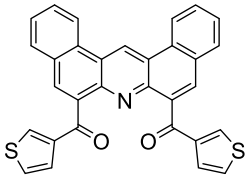

**10a)** R = H 97%
**10b)** R = $CH_3$ 82%
**10c)** R = F 82%
**10d)** R = $OCH_3$ 82%



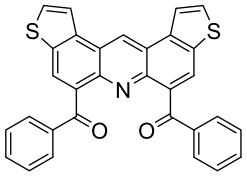

**10e)** 94%



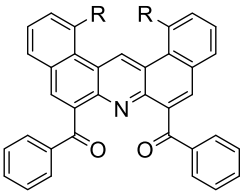

**10f)** 95%



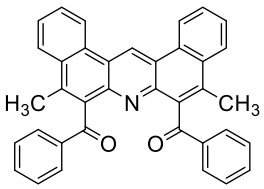

**10g)** 99%



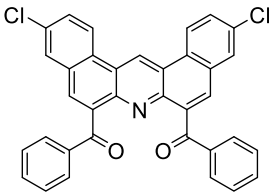

**10h)** 16%




**10i)** R = F 80%
**10j)** R = $OCH_3$ 93%




**10k)** 47%




**10l)**[b)]

a) Isolierte Ausbeuten; b) Keine saubere Isolierung möglich.

**Reaktionsbedingungen (*i*)**: **9a-l** (1 Äq.), MsOH (5 Äq.), HFIP, 60 °C, 3 h.

Zunächst werden diejenigen Produkte betrachtet, die durch die Sonogashira-Reaktion eingeführten Arylalkine diverse Substituentenmuster im Benzoyl-Rest nach erfolgter Zyklisierung ergaben (**10a-g**). Die Produkte konnten in sehr guten Ausbeuten zwischen 82-99% erhalten werden und folgen dabei keinem speziellen Trend. Das Produkt **10d** mit der Methoxygruppe besaß mit 64% eine noch moderate

Ausbeute. Das Produkt **10g** mit dem Thiophenyl-Rest als Beispiel eines eingeführten Heterozyklus, konnte mit einer fast quantitativen Umsetzung von 99% als bestes Ergebnis aller durchgeführten ACM-Reaktionen isoliert werden. Ist das Thiophen jedoch Teil des Dibenzoacridingrundgerüsts, sinkt die Ausbeute auf lediglich 16% und weist die geringste Ausbeute auf (**10h**). Im weiteren Verlauf der Alkinyl-Carbonyl-Metathese-Reaktionen konnten am Acridingrundgerüst verschiedene Substituenten erflogreich eingeführt werden. Die Produkte **10i** mit einem Fluor und **10j** mit einer Methylgruppe als elektronenschiebender Rest konnten mit 80% im Falle von **10i** und 93% in **10j** in guter, moderater und sehr guter Ausbeute erhalten werden. Das Produkt **10l** konnte säulenchromatographisch nicht aufgereinigt werden, aufgrund des vermehrten Auftretens von Nebenprodukten. Eine merkbare Verringerung der Ausbeuten durch eine erwartete sterische Hinderung aufgrund der Ausrichtung der Substituenten im Raum bei den Produkten **10i-j**, scheint nicht evident eingetroffen zu sein. Zuvor konnte in Startmaterial (**9k**) durch die Suzuki-Myiaura Kreuzkupplung erfolgreich Acetyl-Gruppen eingebracht werden. Trotz der verringerten Reaktivität der Acetyl-Gruppen im Vergleich zu den Formylgruppen, konnte das entstandene Derivat (5,9-dimethyldibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diyl)bis(phenylmethanon) **10k** in einer verringerten, aber noch moderaten Ausbeute von 47% erfolgreich synthetisiert werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnten die Produkte **10a** und **10h** nachgwiesen werden und sind in Abbildung 7 dargestellt.

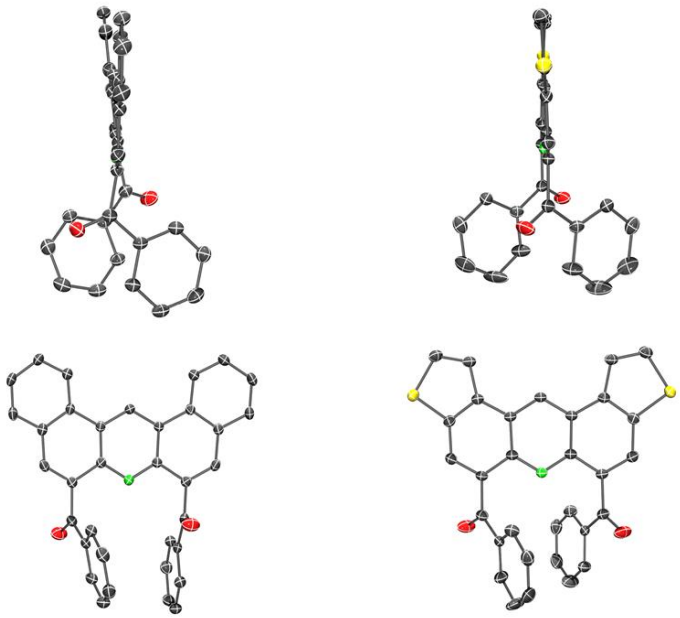


**Abbildung 7:** Röntgenkristallstruktur von **10a** (links) und **10h** (rechts).

In Abbildung 7 ist links das Produkt **10a** abgebildet. Der linke externe Benzolring ist mit einem Diederwinkel von 56.08° stärker zur Grundstruktur herausgerdreht als der rechte externe Benzolring mit einem Diederwinkel von 79.35°. Der kondensierte Benzolring ist im Vergleich zum

Acridingrundgerüst nur 4.32° herausgedreht. Im Produkt **10h** (rechts) ist der linke externe Benzolring mit einem Diederwinkel von 53.12° zur Grundstruktur herausgedreht. Der kondensierte Thiophenring ist im Vergleich zum Acridingrundgerüst nur 2.20° herausgedreht und somit nahezu planar angeordnet.

Desweiteren wurden für ausgewählte Beispiele UV-VIS- und Emissionsspektren aufgenommen. In Abbildung 8 und 9 sind diese dargestellt und die Daten in Tabelle 10 zusammengefasst. Die in Dichlormethan gemessenen Produkte sind farblich passend unter der Abbildung gezeigt.

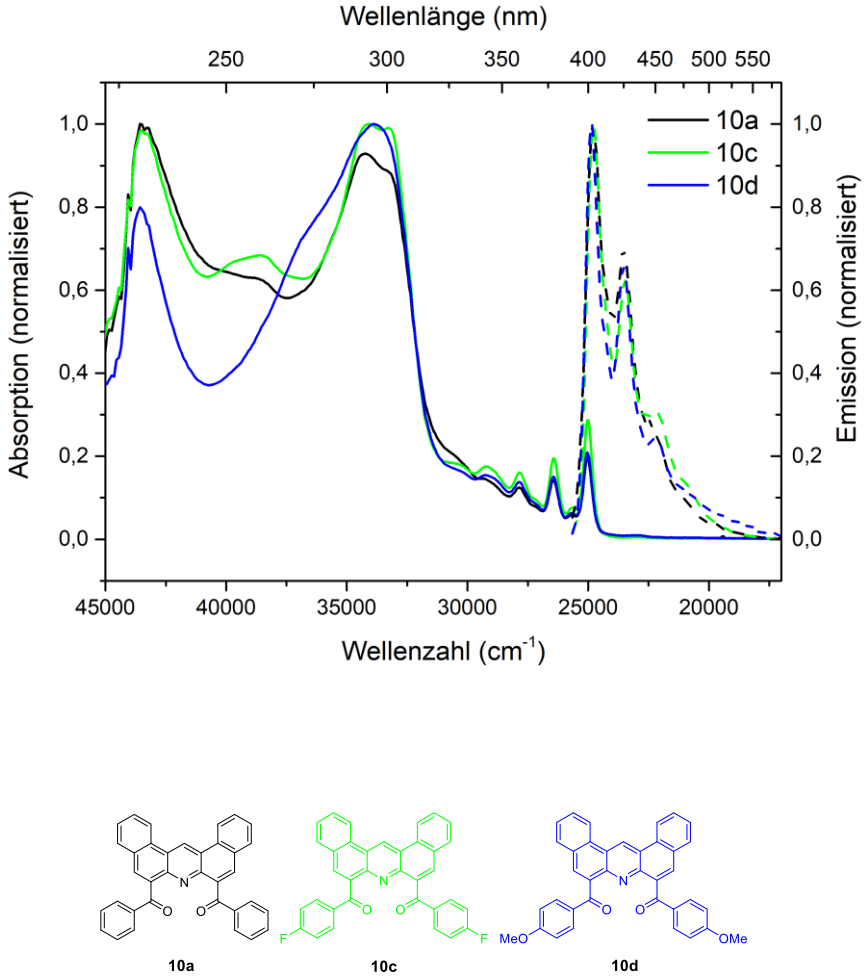



**Abbildung 8:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **10a**, **10c** und **10d**.

Zunächst ist zu erwähnen, dass die Spektren der typischen Feinstruktur von Dibenzoacridinen entsprechen.[86] In Abbildung 8 sind die Absorptions- und Emmisionsspektren der Produkte **10a**, **10c** und **10d** grafisch dargestellt. Sie besitzen vier Absoprtionmaxima bei 343 nm, 359 nm, 378 nm und 399 nm. Das erste Absorptionsmaxima von **10a** stellt ein Plateau dar. Die Emissionsspektren weisen jeweils drei Maxima bei 403 nm, 425 nm und 452 nm auf. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl das

Substitutionsmuster am externen Arylring keinen Einfluss auf die Absorption- bzw. Emissionsfähigkeit zeigen.

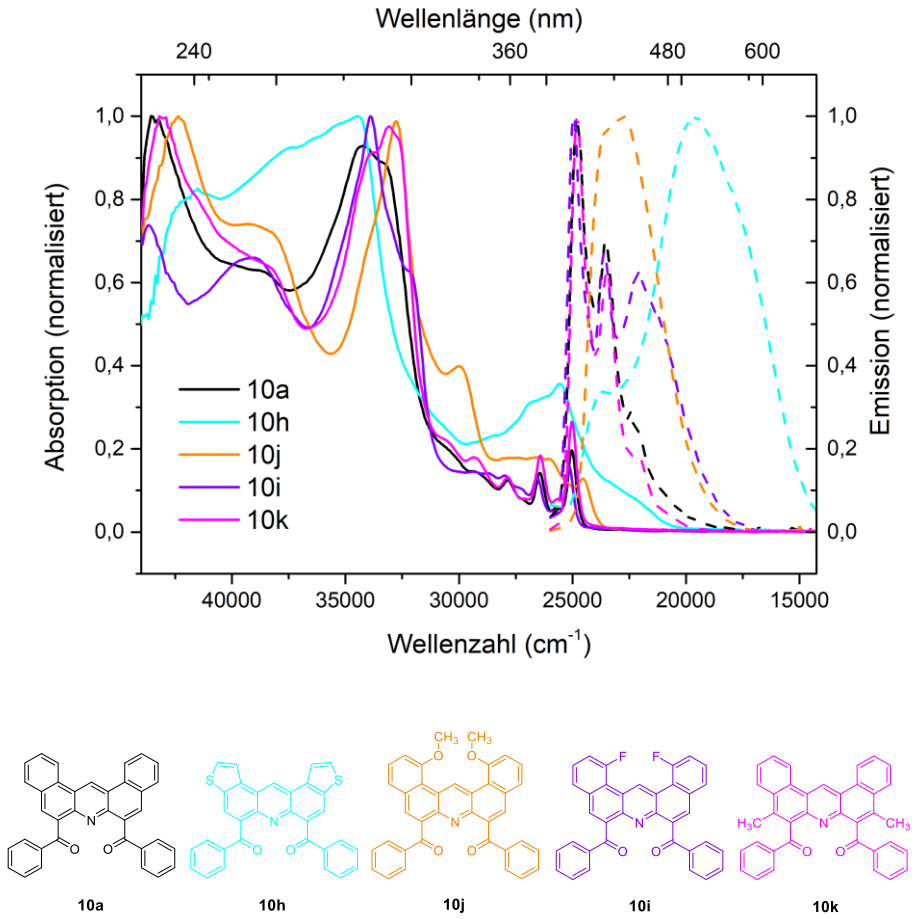



**Abbildung 9:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **10a**, **10h**, **10i**, **10j** und **10k**.

Zum Vergleich sind in Abbildung 9 die Absorptions- und Emmisionsspektren der Produkte grafisch dargestellt, die am Diebenzoacridin-Grundgerüst substituiert sind, im Vergleich zum unsubstituierten Produkt **10a**. Die Verbindung **10k** mit einer Methylgruppe am Acridingerüst weist vier Absorptionsmaxima bei 341 nm, 359 nm, 378 nm und 400 nm und zwei Emissionsmaxima bei 403 nm und 425 nm auf. Somit ist diese Verbindung mit denen aus Abbildung 8 vergleichbar. Das Derivat **10i** mit Fluor als elektronenziehenden Substituenten ist ebenfalls mit den Produkten aus Abbildung 8 vergleichbar und zeigt fast identische Maxima. Anders verhält es sich beim Methoxy-Derivat **10j**. Das erste Absorptionsmaxima befindet sich bei 334 nm und ist um ungefähr 9 nm hypsochrom (Verschiebung zu kleineren Wellenlängen), während das zweite Maxima bei 408 nm um ungefähr 9 nm bathochrom verschoben ist (Verschiebungen größeren Wellenlängen). Desweiteren besitzt es ein Maximum im Emissionsspektrum bei 440 nm welches eine Rotverschiebung von circa 15 nm zeigt, was auf den elektronenschiebenden Effekt der Methoxygruppe zurückzuführen ist. Das Thiophen-Derivat

**10h** besitzt im Absorptionsspetrum ein Maximum bei 391 nm, welches um circa 8 nm bathochrom verschoben ist. Im Emissionsspektrum sind die beiden Maxima bei 420 nm und 510 nm zu finden und zeigen damit in Bezug auf das zweite Maximum eine deutliche Rotverschiebung um ungefähr 85 nm. Eine mögliche Erklärung ist die fast planare Ausrichtung des Dithienoacridin-Grungerüsts. Die optische Bandlücke $E_{[0-0]}$ kann aus den Schnittpunkten der Absorptions- und Emissionsspektren abgeschätzt werden. Mit Werten zwischen 3.0-3-2 eV liegen sie im Bereich gängiger organischer Halbleiter (< 4eV).[87]

**Tabelle 10:** Spektroskopische Daten der Verbindungen **10a**, **10c**, **10d**, **10h**, **10i**, **10j** und **10k.**

| Derivat | **10a** | **10c** | **10d** | **10h** | **10i** | **10j** | **10k** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_{1,abs}$ [nm] | | 343 | 343 | | | 334 | 341 |
| $\log\varepsilon_{\lambda1}$ [e)] | | 6.24 | 6.19 | | | 6.60 | 6.25 |
| $\lambda_{2,abs}$ [nm] | 359 | 360 | 359 | | 358 | | 359 |
| $\log\varepsilon_{\lambda2}$ [e)] | 6.29 | 6.21 | 6.14 | | 6.13 | | 6.11 |
| $\lambda_{3,abs}$ [nm] | 378 | 378 | 378 | | 377 | | 378 |
| $\log\varepsilon_{\lambda3}$ [e)] | 6.15 | 6.29 | 6.18 | | 6.12 | | 6.25 |
| $\lambda_{4,abs}$ [nm] | 399 | 400 | 399 | 391[a)] | 397 | 408 | 400 |
| $\log\varepsilon_{\lambda4}$ [e)] | 6.15 | 6.46 | 6.32 | 6.55 | 6.19 | 6.11 | 6.41 |
| $\lambda_{max1,em}$ | 403 | 403 | 403 | 422 | 400 | | 403 |
| $\lambda_{max2,em}$ | 425[a)] | 426 | 425 | 510[a)] | 423 | 440[a)] | 425[a)] |
| $\lambda_{max3,em}$ | | 452 | 451 | | 453 | | |
| $E_{(0-0)}$ [eV][b)] | 3.18 | 3.17 | 3.14 | 3.04 | 3.17 | 3.07 | 3.15 |
| $E_{Homo}$ [eV][c)] | -6.20 | | | | | | |
| $E_{LUMO}$ [eV][c)] | -2.33 | | | | | | |
| $E_{gap}$ [eV][c)] | 3.87 | | | | | | |
| $\varphi_{fluo}$ [%][d)] | 0.7 | 0.8 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 11 | 3 |

a) Das Maximum weist eine Schulter auf; b) Gemessen in Dichlormethan und bestimmt durch tangentiale Extrapolation des Schnittpunkts von Absorptions- und Emissionsspektrum; c) Werte aus der DFT-Berechnung d) Berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat (Anregung bei 375 nm) in 0,05 mol·$L^{-1}$ $H_2SO_4$ als externer Standard ($\varphi_{fluo}$ 0,52)[88]; e) $10^{-5}$ L $mol^{-1}$

Die ermittelten Quantenausbeuten der untersuchten Verbindungen betragen zwischen 0.2-11%, wobei das Fluor-Derivat **10i** mit 0.2% die geringste und das Methoxy-Derivat **10j** mit 11% den höchsten Wert besitzen. Die Werte sind deutlich geringer, als die der verwandten Dibenzo[*a*,*j*]acridinen und Dibenzo[*c*,*h*]acridinen (bis zu 83% für beide Isomere), die bereits zuvor durch den Arbeitskreis veröffentlicht wurden.[74,77]

Desweiteren wurden quantenmechanische Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) für das Produkte **10a** durchgeführt. Das B3LYP-Hybridfunktional mit dem 6-311G(d,p)-Basissatz wurde hierfür auf die optimierte Struktur im Vakuum angewendet. Wie der Tabelle 10 zu entnehmen ist, weist das Höchbesetzte-Orbital (HOMO) des Derivats **10a** eine Energie von -6.20 eV auf (s. Abbildung 10). Im Vergleich zu den bereits zuvor erwähnten verwandten Dibenzo[*a*,*j*]acridinen[74,77] ist die Energie etwas geringer (-5.19 eV), jedoch ist hier die berechnete HOMO-LUMO-Lücke 3.87 eV fast identisch (vgl. 3.85 eV). In der Abbildung 10 ist das HOMO und LUMO grafisch dargestellt. Es ist in den Abbildungen zu sehen, dass die externen Phenylringe beinahe keinen Einfluss auf die abgebildeten Grundzustände haben. Es sind nur leichte Elektronendichten in den Carbonyl-Einheiten zu erkennen. Im LUMO wurde bestätigt, dass die Dibenzoacridin-Grundstruktur sich bei Anregung am stärksten beteiligen, im Gegensatz zu den externen Phenylringen.

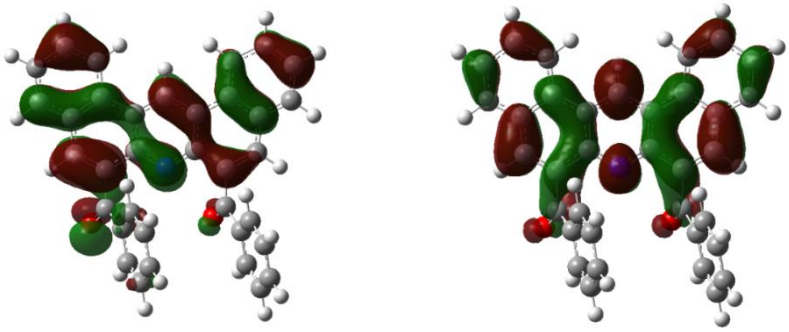
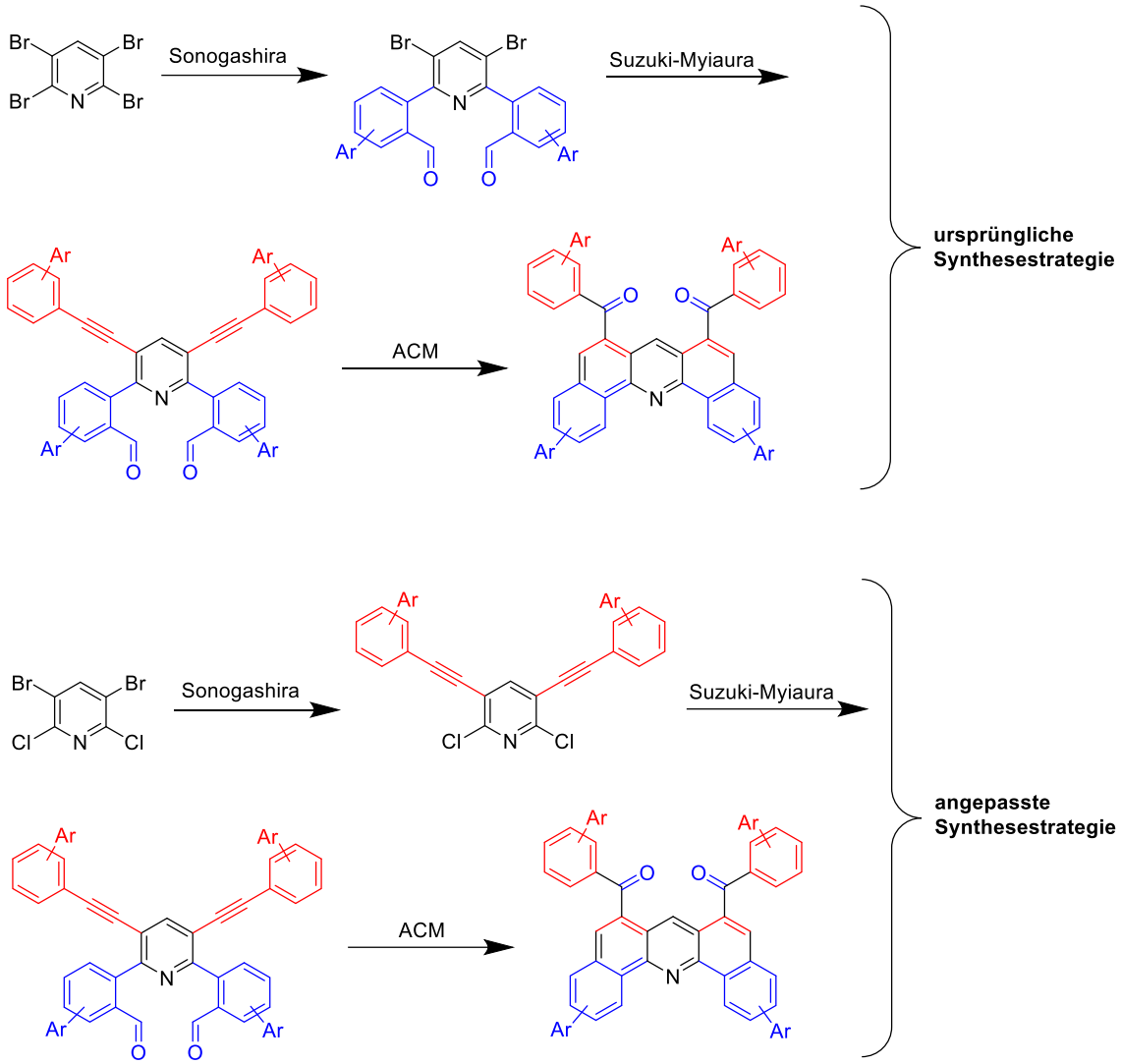


**Abbildung 10:** HOMO links und LUMO rechts aus der DFT-Berechnung für das Derivat **10a**.

### 3.2.3 Ergebnisse der Synthese von Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten

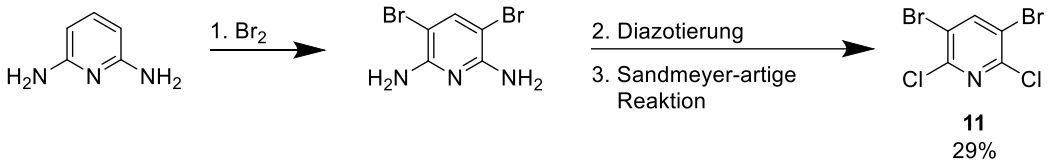
Die Regioselektivität von Palladium katalysierten Kupplungsreaktionen ermöglicht eine Umkehr der Reihenfolge von Sonogashira und Suzuki Reaktionen und somit erlaubt die Synthese von isomeren Dibenzoacridin-Derivaten unter Nutzung der gleichen Synthesestrategie und selben Startmaterialien. Für das unsubstituierte Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon) bedeutete dies, dass am 2,3,5,6-Tetrabromthiophen zuerst eine zweifache Suzuki-Myiaura-Kreuzkupplung in 2,6-Position mit 2-Formlyphenylboronsäure ablaufen und anschließend eine doppelte Sonogashira-Kreuzkupplung in 3,5-Position erfolgen sollte. Jedoch verliefen Testreaktionen der doppelten Suzuki-Reaktion in den 2,6-Positionen nur in unbefriedigenden Ausbeuten und das synthetisierte 2,2'-(3,5-Dibromopyridin-2,6-diyl)dibenzaldehyd erwies sich während der säulenchromatographischen Aufreinigung und sogar nur an Luft als instabil. Somit war eine Anpassung der Synthesestrategie erforderlich. Die Synthese von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin würde es erlauben, die ursprüngliche Reihenfolge der

Kreuzkupplungsreaktionen beizubehalten. Jedoch würden sich die Positionen der anfänglichen Sonogashira-Reaktionen von der 2,6-Position auf die 3,5-Positionen verschieben, da das Brom reaktiver ist und in Gegenwart des Chlors bevorzugt reagiert. Die anschließende doppelte Suzuki-Myiaura-Kreuzkupplung erfolgt dann in 2,6-Position, gefolgt von der Alkinyl-Carbonyl-Metathese-Reaktion. In Schema 11 ist die ursprüngliche und die angepasste Synthesestrategie zum Vergleich veranschaulicht.




**Schema 11:** Ursprüngliche (oben) und angepasste (unten) Synthesestrategie zur Synthese von Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8diylbis(phenylmethanon)-Derivaten.

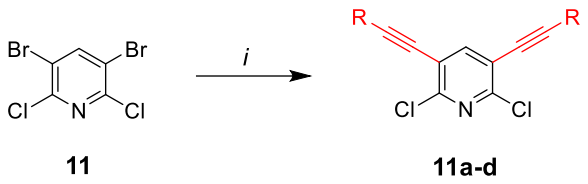
Wie auch schon das 2,3,5,6-Tetrabrompyridin wurde das 3,5-Dibrom-3,5-dichlorpyridin zuerst nach der Vorschrift von Chen und Flowers hergestellt.[4] Nur das hier die Diazonium-Gruppe unter Freisetzung von Stickstoff nicht durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure, sondern konzentrierte Salzäure substituiert werden. Schema 12 zeigt den den zweistufigen Reaktionsverlauf.

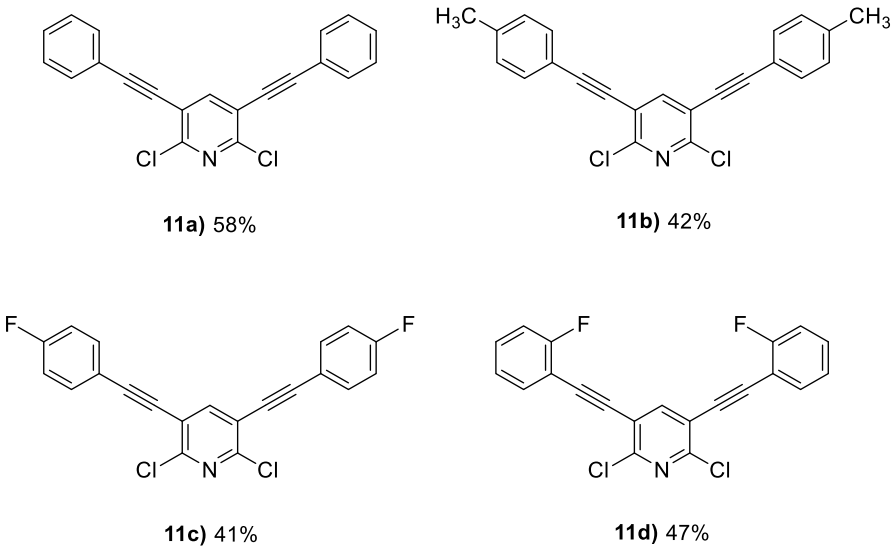



**Schema 12:** Herstellung von 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin.[4]

Wie der Synthesestrategie zu entnehmen ist, stellt die doppelte Sonogashira-Reaktion in den 3,5-Positionen des 3,5-Dibrom-2,6-dichlorpyridin die erste Synthesestufe da. Hierfür wurden die literaturbekannten Reaktionsbedingungen von Langer *et.al.* verwendet[89]. Durch die bereits optimerte Reaktion wurden vier verschiedene Derivate synthetisiert. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

**Tabelle 11:** Synthese von 2,6-Dichlor-3,5-bis(arylethinyl)pyridinen **11a-d**.[a)]

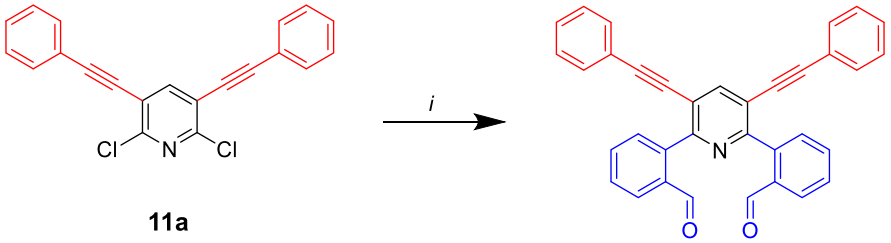



**Rektionsbedingungen (*i*)**: Arylacetylen (2.1 Äq.), $Pd(dba)_2$ (2 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (2 mol%), $NEt_3$, THF, RT, 20 h.[89]

Mittels der bekannten der Reaktionsbedingungen konnten vier verschiedene Produkte **11a-d** in moderaten Ausbeuten von 41-58% synthetisiert werden. Es konnte dabei kein spezifischer Trend in den Ausbeuten registriert werden.

Der nächste Reaktionsschritt erfordert die doppelte Suzuki-Myiaura-Kreuzkupplung an den 2,6-Position mit 2-Formylarylboronsäuren. Die ersten Testreaktionen wurden an 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin **11a** mit der 2-Formylphenylboronsäure durchgeführt. Schema 13 verdeutlicht diesen Reaktionsschritt.

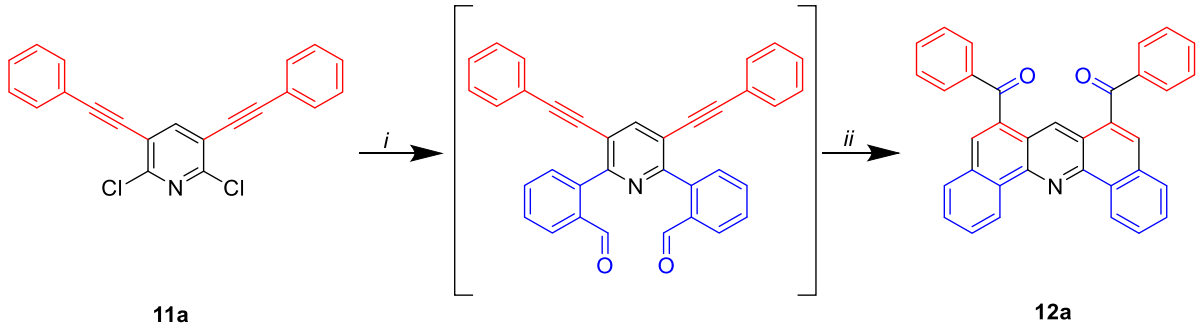



**11a**

**Schema 13:** Synthese von 2,2'-(3,5-Bis(phenylethinyl)pyridin-2,6-diyl)dibenzaldehyd.
**Reaktionsbedingungen (*i*): 11a** (1 Äq), 2-Formylphenylboronsäure (3 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol%), $K_3PO_4$ (4 Äq.), THF/$H_2O$ (4:1), 65 °C, 20 h.

Während der Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde eine Farbänderung beobachtet und mittels DC-Kontrolle konnte das Auftreten eines zusätzlichen Nebenproduktspots beochatet werden, welcher mit der Zeit stärker wurde. Die Analyse des Nebenprodukts mittels NMR-Spektroskopie ermöglichte leider keine genaue Strukturbestimmung. Aufgrund der Instabilität des Suzuki-Produktes wurde auf eine Reinigung mittels Säulenchromatographie verzichtet und der finale Zyklisierungsschritt direkt nach kurzer Aufarbeitung mittels Extraktion durchgeführt. Dadurch sollte es möglich werden, dass nach der beendeten zweifachen Suzuki-Reaktion eine Exktraktion mit einem Essigsäureethylacetat/Wasser-Gemisch das gewünschte Intermediat in die organische Phase zu überführen. Um nun die ACM-Reakion schnell zu starten und der Instabilität des Zwischenprodukts entgegen zu wirken, wurde im Anschluss das Lösungsmittel entfernt, das rohe Produkt in HFIP aufgenommen und dieses in ein Reaktionsgefäß überführt. Nach Zugabe einer Brønsted-Säure wurde direkt auf 60 °C (reflux) geheizt und so 3 h weiter gerührt. Diese an das Problem modifzierte Durchführung bedurfte einer Optimierung. Die Optimerungsdaten sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12:** Optimerungsdaten zur Synthese von **12a**.[a)]




**11a** **12a**

| | Brønsted-Säure [Äq.] | Lösungsmittel | Temp./Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|
| **1** | MsOH [5] | HFIP | 60 °C/3 h | 18% |
| **2** | TFA [5] | HFIP | 60 °C/3 h | Spuren |
| **3** | *p*TsOH · $H_2O$ [5] | HFIP | 60 °C/6 h | 58% |
| **4** | *p*TsOH · $H_2O$ [30] | - | 130 °C/6 h | 43% |
| **5** | *p*TsOH · $H_2O$ [20] | HFIP | 60 °C/6 h | 89% |

a) Isolierte Ausbeuten; b) Kein reines Produkt isolierbar.

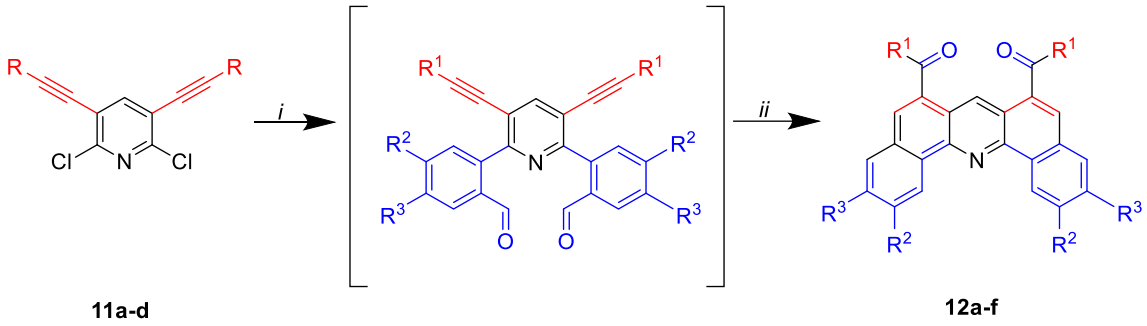
**Reaktionsbedingungen (*i*): 11a** (1 Äq.), 2-Formylphenylboronsäure (3 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol%), $K_3PO_4$ (4 Äq.), THF/$H_2O$ (4:1), 65 °C, 20 h.

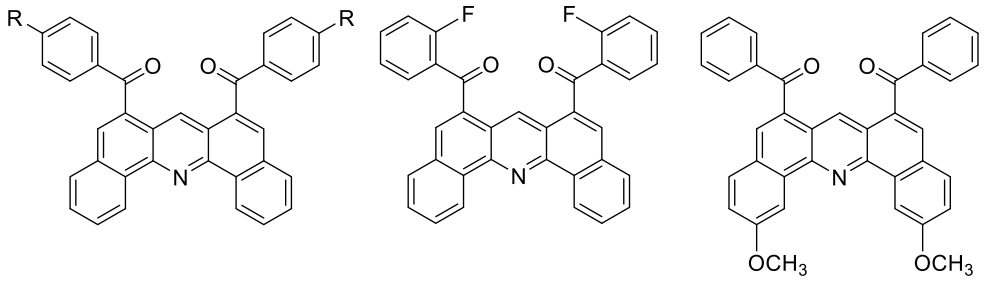
Für den ersten Teil der Syntheseroute wurde die zweifache Suzuki-Miyuara-Kreuzkuppung an den 2,6-Positionen des Startmaterials **11a** durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen hierfür waren bei den Optimierungsreaktionen (s. Einträge 1-5) immer gleich, da Reaktionskontrollen per DC eine nahezu quantitative Umsetzung zeigten. Die anschließende ACM-Reaktion wurde mit verschiedenen Brønsted-Säuren in HFIP oder ohne Lösungsmittel bei 3-6 Stunden Reaktionszeit untersucht. Als erstes wurde MsOH (5 Äq.) in HFIP bei 60 °C und 3 Stunden betrachtet. Das gewünschte Produkt **12a** konnte in einer Ausbeute von 18% isoliert werden (Eintrag 1). Die etwas schwächere Trifluoressigsäure zeigte unter identischen Reaktionsbedingungen nur Spuren des Produkts (Eintrag 2). Daher wurde die stärkere Brønsted-Säure *p*TsOH · $H_2O$ herangezogen und die Reaktionszeit auf 6 h verdoppelt. Mit einer Ausbeute von 58% (s. Eintrag 3) rückte *p*TsOH · $H_2O$ in den Fokus der Betrachtung. Um zu überprüfen, ob der Einsatz eines Lösungsmittels zwingend notwendig ist, wurde reines *p*TsOH · $H_2O$ (30 Äq.) bei 130 °C eingesetzt, was jedoch eine Verringerung der Ausbeute auf 43% zur Folge hatte (Eintrag 4). Die beste Ausbeute mit 89% (s. Eintrag 5) wurde mit *p*TsOH · $H_2O$ (20 Äq.) in HFIP nach 6 h unter Rückfluss erreicht.

Mit der angepassten Synthestrategie und den optimierten Bedingungen wurde im Aschluss die Anwendbarkeit der entwickelten Methode untersucht. Hierzu wurden die Produkte **11a-d** mit 2-

Formylphenylboronsäure und weiteren 2-Formylarylboronsäuren umgesetzt und anschließend mit der *p*TsOH · $H_2O$ in der ACM-Reaktion umgesetzt. Die Resultate sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13:** Synthese der Diaryl[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(arylmethanon)-Derivaten **12a-f**.[a)]

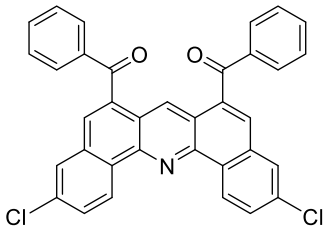



**12a)** R = H 89%
**12b)** R = $CH_3$ 40%
**12c)** R = F 95%

**12d)** 34%

**12e)** 16%




**12f)** 5%

a) Isolierte Ausbeuten.
**Reaktionsbedingungen (*i*): 11a** (1 Äq.), 2-Formylarylboronsäure (3 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol%), $K_3PO_4$ (4 Äq.), THF/$H_2O$ (4:1), 65 °C, 22 h; **(*ii*)**: *p*TsOH · $H_2O$ (20 Äq.), HFIP, 60 °C, 6 h.

Es konnten die Produkte **12a-f** erfolgreich hergestellt werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 5-95%. Die besten Ergebnisse konnten mit dem unsubstituierten Produkt **12a** mit 89% und dem Fluor-Derivat **12c** mit einer fast quantitativen Ausbeute von 95% erzielt werden. **12b** und **12d** die ebenfalls am externen Arylphenyl-Rest substituiert sind, zeigen mit 40% für **12b** und 34% für **12d** deutlich verringerte Ausbeuten. Eine plausible Erklärung scheint nicht naheliegend zu sein. Auch das Derivat

**12e** mit einer Methoxygruppe, die durch die (2-Formyl-5-methoxyphenyl)boronsäure in der doppelten Suzuki-Reaktion eingeführt wurde, konnte mit 16% isoliert werden. Durch die in der doppelten Suzuki-Reaktion eingesetzte (4-Chlor-2-formylphenyl)boronsäure konnte das Chlor-Derivat **12e** mit 5% Ausbeute isoliert werden. Die geringen Ausbeuten der Produkte **12e** und **12f** könnten auf der Instabilität der Intermediaten beruhen. Eine genaue Aussage darüber welcher der beiden Teilschritte die Ursache für die geringen Gesamtausbeuten der Produkte **12e** und **12f** ist, lässt sich nicht treffen, da die Zwischenprodukte nicht isoliert wurden.

Wie auch schon bei den Isomeren im Kapitel 3.2.3, wurde für das unsubstituierte Derivat **12a** UV-VIS- und Emissionsspektren aufgenommen. In Abbildung 11 sind die unsubstituierten Derivate **10a** und**12a** im Vergleich dargestellt

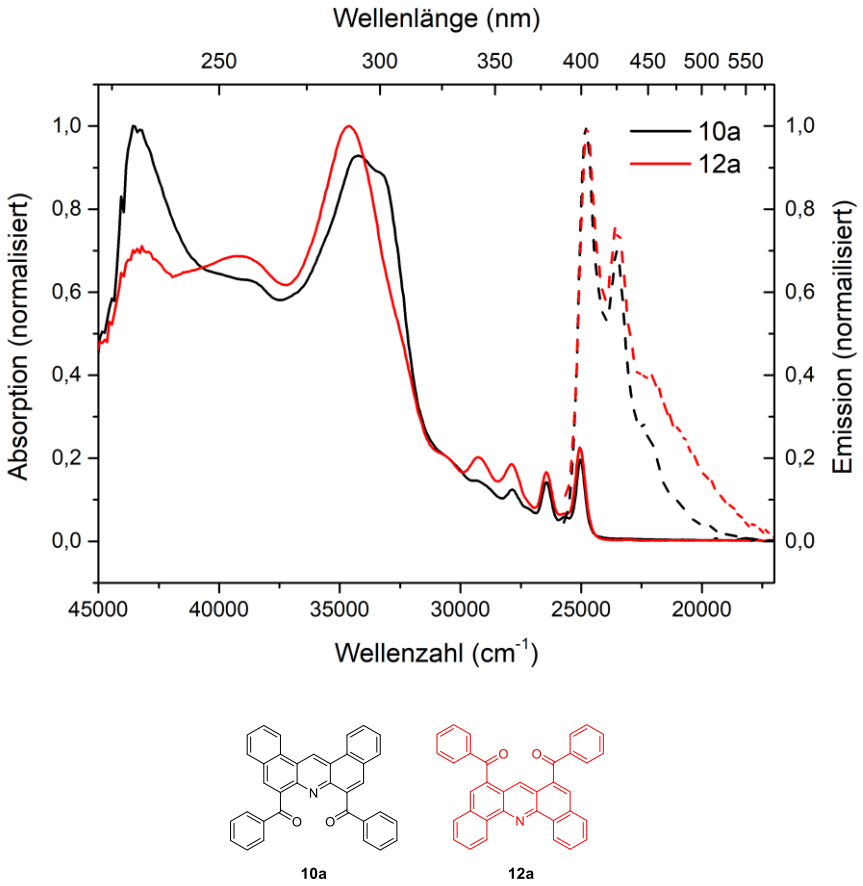



**Abbildung 11:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **10a** und **12a**.

**Tabelle 14:** Spektroskopische Daten von **12a** im Vergleich zu **10a**.

| Derivat | **12a** | **10a** |
|---|---|---|
| $\lambda_{1,abs}$ [nm] | 342 | |
| $\log\varepsilon_{\lambda1}$[e)] | 6,31 | |
| $\lambda_{2,abs}$ [nm] | 359 | 359 |
| $\log\varepsilon_{\lambda2}$[e)] | 6,27 | 6,29 |
| $\lambda_{3,abs}$ [nm] | 378 | 378 |
| $\log\varepsilon_{\lambda3}$[e)] | 6,22 | 6,15 |
| $\lambda_{4,abs}$ [nm] | 399 | 399 |
| $\log\varepsilon_{\lambda4}$[e)] | 6,35 | 6,15 |
| $\lambda_{max1,em}$ | 404 | 403 |
| $\lambda_{max2,em}$ | 424 | 425[a)] |
| $\lambda_{max3,em}$ | 452 | |
| $E_{(0-0)}$ [eV][b)] | - | 3,18 |
| $E_{Homo}$ [eV][c)] | -6,11 | -6,20 |
| $E_{LUMO}$ [eV][c)] | -2.38 | -2.33 |
| $E_{gap}$ [eV][c)] | 3.73 | 3.87 |
| $\varphi_{fluo}$ [%][d)] | 4 | 0.7 |

a) Das Maximum weist eine Schulter auf; b) Gemessen in Dichlormethan und bestimmt durch tangentiale Extrapolation des Schnittpunkts von Absorptions- und Emissionsspektrum; c) Werte aus der DFT-Berechnung d) Berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat (Anregung bei 375 nm) in 0,05 mol·L$^{-1}$ $H_2SO_4$ als externer Standard ($\varphi_{fluo}$ 0,52)[88]; e) $10^{-5}$ L mol$^{-1}$

Desweiteren wurden wiederum quantenmechanische Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) für das Produkte **12a** durchgeführt. Das B3LYP-Hybridfunktional mit dem 6-311G(d,p)-Basissatz wurde hierfür auf die optimierte Struktur im Vakuum angewendet. Wie der Tabelle 14 zu entnehmen ist, weist das Höchbesetzte-Orbital (HOMO) des Derivats **12a** eine Energie von -6,11 eV auf und ist somit nur leicht höher als bei **10a**. Im Vergleich zu den bereits zuvor erwähnten verwandten Dibenzo[*c*,*h*]acridinen[77] (-5.67 eV) ist die Energie des HOMO in **10a** deutlich geringer. Die berechnete HOMO-LUMO-Lücke von **10a** ist mit 3,73 eV mit der von **12a** mit 3,87 eV vergleichbar. In Abbildung 12 ist das HOMO und LUMO graphisch dargestellt. Im Vergleich zu **10a** ist hier im LUMO (rechts) deutlich zu sehen, dass die Grenzorbitale von einem der Benzoyl-Reste bei Anregung einen wesentlich größeren Beitrag leisten.

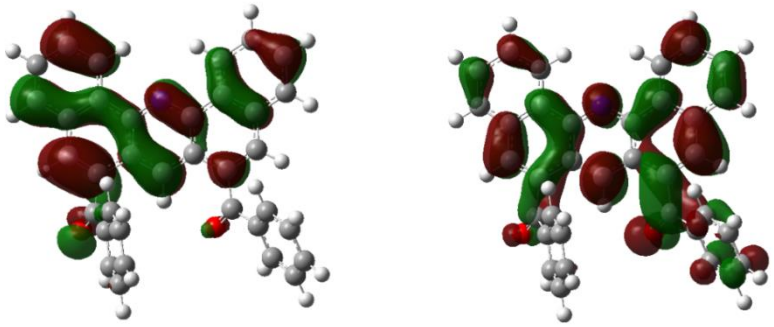
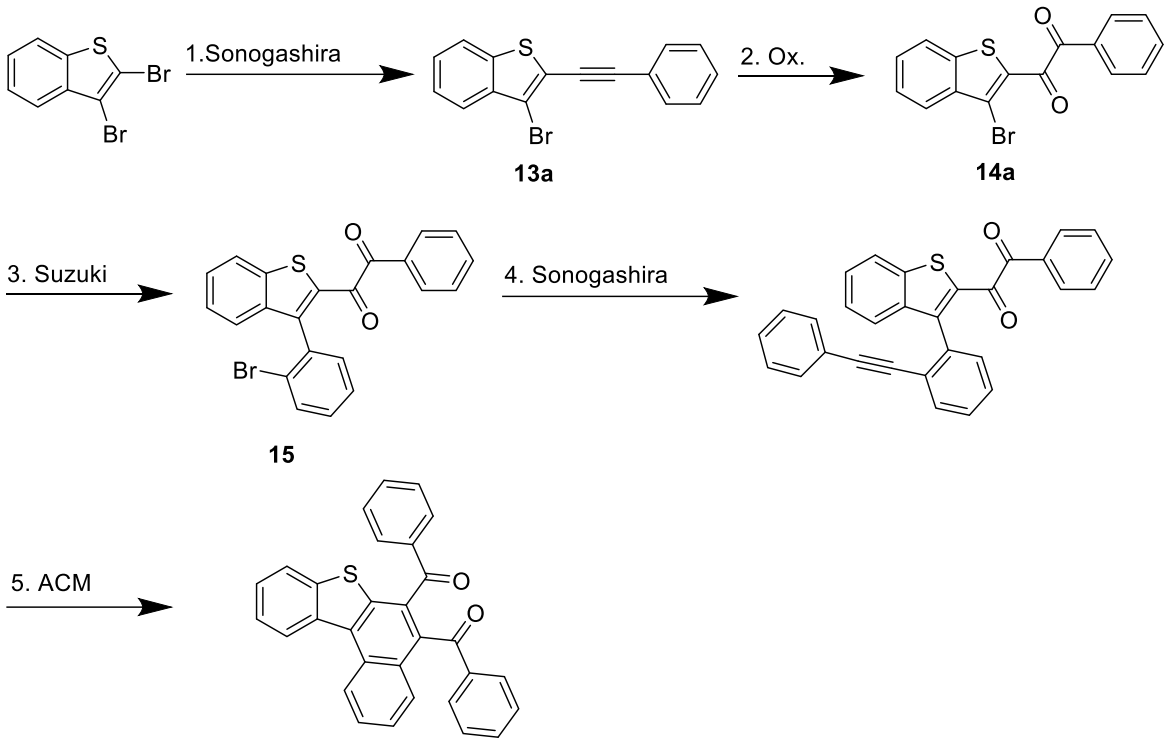


**Abbildung 12:** HOMO links und LUMO rechts aus der DFT-Berechnung für das Derivat **12a**.

## 3.3 „Von einem 1,2-Dion zu einem Furan“

### 3.3.1 Einleitung der Pd-katalysierten Zyklisierung zu tertiären *α*-Hydroxycarbonylen

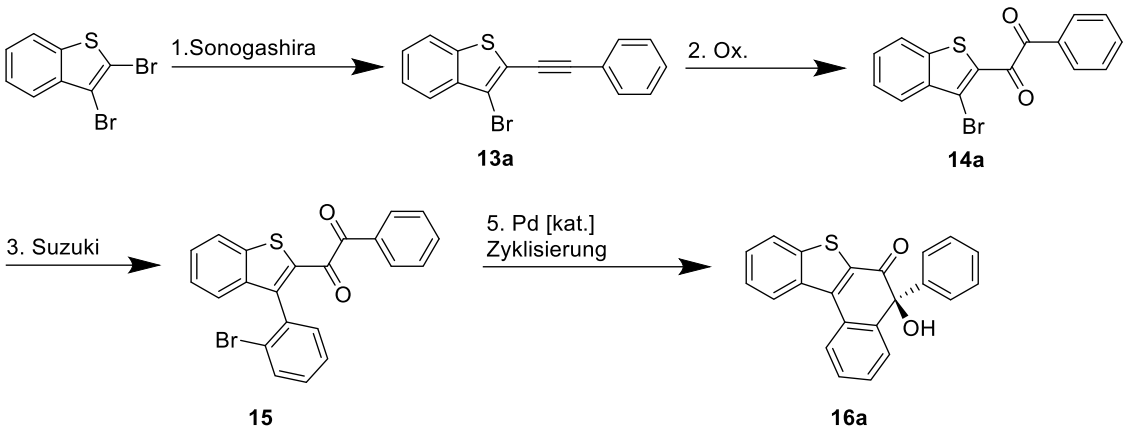
Wie in dem Kapitel 3.2 gezeigt wurde, ist die ACM-Reaktion eine wichtige Methode um hochkomplexe Moleküle zu synthetisieren. Doch ist ihre Anwendung in der Literatur auf Mono-Carbonyl Verbindungen beschränkt. Aus wissenschaftlicher Sicht sind neue Synthesewege auf bekannten Syntheserouten von hoher Bedeutung. Daher wurde im Rahmen dieser Dissertation die ACM-Reaktion in Gegenwart eines 1,2-Diketons untersucht, da diese bisher unbekannt ist. Hierfür ist eine neue Synthesestrategie nötig, die in Schema 14 dargestellt ist.




**Schema 14:** Geplante Synthesestrategie der ACM-Reaktion an einem 1,2-Dion.

Ausgehend des kommerziell erhältlichen 2,3-Dibrombenz[*b*]thiophen wurde im ersten Reaktionsschritt eine regioselektive Sonogashira-Kreuzkupplung (1.) in 2-Position mit bekannten Reaktionsbedingungen realisiert und das Produkt **13a** erhalten (s. Schema 14).[90] Eine Oxidation (2.) lieferte das 1,2-Dion **14a**. Da die Oxidation an diesem System bisher nicht literaturbekannt ist, wurden die Reaktionsbedingungen aus der Arbeit von Yangjie Wu *et.al.* übernommen und auf das voliegende System übertragen.[91] In 3-Position erfolgte anschließend eine Suzuki-Kreuzkupplung (3.) zu dem Produkt **15**. Durch eine erneute Sonogashira-Kreuzkupplung (4.) sollte wieder ein Alkin eingeführt werden und im Anschluss durch eine ACM-Reaktion ein neuwertiges Zyklisierungsprodukt erhalten werden. Bei der Sonogashira-Reaktion (4.) wurde allerdings nicht das Alkin-Produkt isoliert. Stattdessen lief eine Zyklisierung ab und es wurde ein tertiäres *α*-Hydroxycarbonyl (**16a**)

nachgewiesen. Mit diesen neu gewonnen Erkenntnissen wurde die Synthesestrategie angepasst und sieht wie folgt aus




**Schema 15:** Angepasste Synthesestrategie.

In Schema 15 ist die angepasste Synthesestrategie veranschaulicht. Da das erhaltene Produkt **16a** neuwertig und die Pd-katalysierte Zyklisierung am vorliegenden System nicht literaturbekannt ist, werden im nachfolgenden Kapitel 3.3.2 die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Syntheseroute vorgestellt.

Was macht aber tertiäre *α*-Hydroxycarbonyle interessant? Sie finden sich in vielen wichtigen Naturstoffen und Medikamenten wieder, wie beispielsweise im Antibiotikum Doxycyclin und Daunorubicin oder dem natürlichen Schmerzmittel (+)-Paeonilacton B, welches aus der Pflanze *Paeonia albiflora Pallas* isoliert werden kann (s. Abbildung 13).[92]

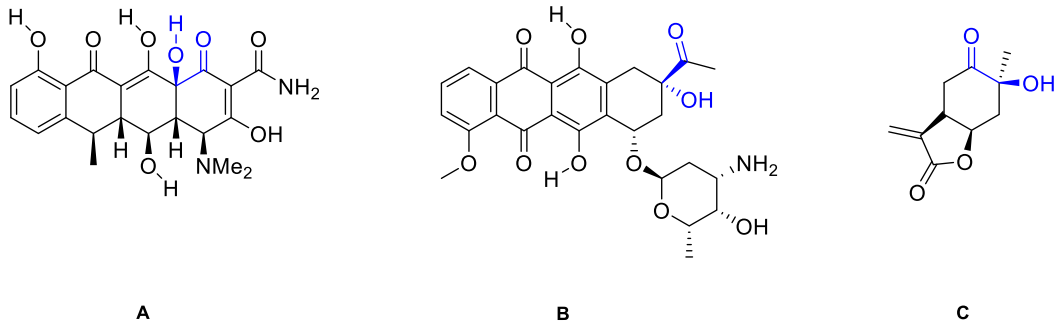


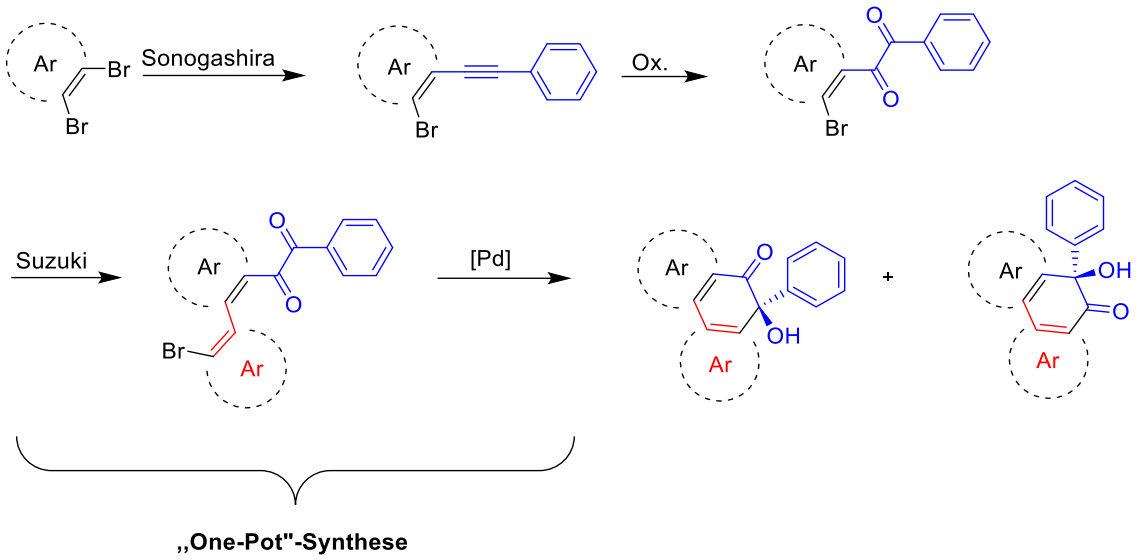

**Abbildung 13:** Pharmazeutische-und Naturprodukte die tertiäre *α*-Hydroxycarbonyle beinhalten; **A**: Doxycyclin, **B**: Daunorubicin, **C**: (+)-Paeonilacton B.

Die weitverbreiteste Synthese solcher funktioneller Gruppen war im 20. Jahrhundert die Oxidation von 1,2-Diolen.[93] Heute möglich durch eine Brønsted Säure vermittelte direkte *α*-Hydroxylierung tertiäre *α*-Hydroxycarbonyle zu synthetisieren.[94] In 2013 veröffentlichten Yu-Feng Liang and Ning Jiao eine Variante die umweltfreundlich (metallfrei) $Cs_2CO_3$-katalysiert, mit Sauerstoff als Oxidationsmittel, eine

*α*-Hydroxylierung an Carbonylverbindungen ermöglicht.[95] Viele weitere Veröffentlichungen beschäftigten sich mit tertiären, beziehungsweise allgemein mit der Synthese von *α*-Hydroxycarbonylen. Außerdem ist diese Stoffklasse als Startmaterialien für diverse Syntheseverfahren von hoher Bedeutung, da sie den Ausgangspunkt zu neuen Substanzen darstellen.[96]

Erwähnenswert für die vorliegende Arbeit sind bereits bekannte Publikationen, die sich mit intramolekularen Zyklisierungen von Carbonylverbindungen in Gegenwart eines Arylbromids beschäftigen, die mit der Synthese in diesem Kapitel vergleichbar sind. Filler *et.al.* konnten 1968 erstmals eine intramolekulare nukleophile Arylierung für die Synthese von 1,2,3,4,5,6,7,8-Octafluor-9*H*-fluoren-9-on veröffentlichen.[97] Hierfür wendeten sie zwei Äquivalente *n*Butyllithium bei -78 °C auf 2'-Brom-3,3',4,4',5,5',6,6'-octafluor-[1,1'-biphenyl]-2-carbonsäure an und erhielten nach saurer Aufarbeitung das gewünschte Produkt. In ihren folgenden Arbeiten modifizierten sie ihre entwickelte Methode um harsche Reaktionsbedingungen zu vermeiden und konnten durch Decarboxylierungen sogar 1,2,3,4,5,6,7,8-Octafluoro-9*H*-fluoren und andere Derivate erhalten.[98] Eine wichtige Arbeit publizierte Yamamoto und seine Mitarbeiter im Jahr 2000. Sie berichteten von der Pd-katalysierten intramolekularen nukleophilen Addition von Arylbromiden in Gegenwart eines Ketons zu zyklischen Alkoholen.[99] Die Grignard-ähnliche Reaktion wurde durch das Katalysator/Liganden-System $Pd(OAc)_2/PCy_3$ mit $Na_2CO_3$ als Base in Gegenwart von 1-Hexanol in DMF beobachtet. Die Zugabe von 1-Hexanol erfolgte versehentlich, hatte jedoch einen positiven Einfluss auf die Ausbeute. Im nächsten Abschnitt werden des Öfteren Vergleiche und Rückschlüsse zu den Ergebnissen dieser Arbeit gezogen (s. Kapitel 3.3.2). Von besonderer Relevanz hierbei sind die Publikationen von E. P. Küngig und Yang *et.al.* aus dem Jahr 2010 und 2013.[100,101] E. P. Kündig *et.al.* konnten Pd-katalisiert 3-Hydroxyindole ausgehend von *N*-(2-Halogenidphenyl)-2-oxopropanamiden herstellen und Yang *et.al.* konnten mittels der Lewis-Säure Scandium(III)-Trifluormethansulfonat eine intramolekulare Friedel-Crafts Alkylierung ausgehend von *N*-(2-Bromphenyl)-2-oxopropanamid realisieren. Weitere Syntheserouten auf Mono-Carbonylverbindungen sind ebenfalls literaturbekannt.[102]

Im Folgenden Abschnitt wird nun eine neuwertige Syntheseroute für tertiäre *α*-Hydroxycarbonyle im Detail vorgestellt. Der Schlüsselschritt der Synthese ist eine intramolekulare Pd-katalysierte Zyklisierung eines 1,2-Dions in Anwesenheit eines Arylbromids. Für diese Domino-artige Reaktion wurde eine „One-Pot"-Synthese entwickelt. Desweiteren wurde die Anwendbarkeit der entwickelten Methode auf verschiedene Systeme untersucht. Daraus ergibt sich die in Schema 16 gezeigte allgemeingültige Synsteseroute:

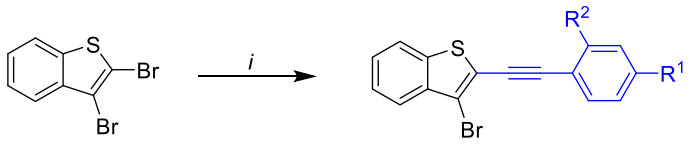



**Schema 16:** Allgemeingültige Synthesestrategie für tertiäte α-Hydroxycarbonyle.

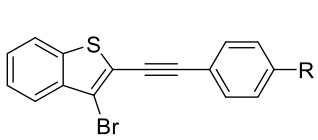
### 3.3.2 Ergebnisse

Zunächst wurde die regioselektive Sonogashira-Kreuzkupplung am kommerziell erhältlichen 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen in 2-Position mit unterschiedlichen Arylalkinen untersucht. Hierzu wurden die Reaktionsbedingungen aus der Literatur von Lyaskovskyy *et.al.* übernommen.[90] Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengefasst.

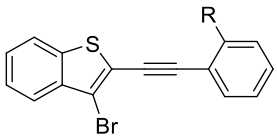
**Tabelle 15:** Synthese von 3-Brom-2-(arylethinyl)benzo[*b*]thiophenen **13a-e**.[a)]




**13a-e**




**13a)** R = H 86%
**13b)** R = $CH_3$ 57%
**13c)** R = F 73%
**13d)** R = $OCH_3$ 62%



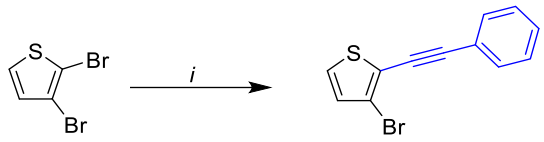

**13e)** R = $CH_3$ 75%[b)]

a) Isolierte Ausbeuten; b) Verunreinigtes Produkt, saubere Isolierung war im nächsten Reaktionsschritt möglich.

**Reaktionsbedingungen** (*i*)**:** 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (1 Äq.), Arylacetylen (1.05 Äq), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2 mol%), CuI (1 mol%), $NEt_3$, RT, 20 h;

Beim unsubstituierten Produkt **13a** konnte eine Ausbeute von 86% erzielt werden. Derivate mit elektronenschiebenden Substituenten verringerten die Ausbeute auf 57% im Falle des Methyl- (**13b**) und auf 62% im Falle des Methoxy-Substituenten (**13d**). Das Derivat **13c** mit Fluor als elektronenziehenden Substituenten lieferte mit 73% eine etwas höhere Ausbeute. Es wurde ebenfalls ein Methyl-Substituent in *ortho*-Stellung eingeführt und eine Ausbeute von 75% erzielt (**13e**). Jedoch war das erhaltene Produkt verunreinigt. Wiederholte säulenchromatographische Aufreinigungen konnten die Verunreinigung nicht entfernen. Es wurde trotzdem in den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt und eine Ausbeute über zwei Stufen bestimmt.

Um das Produktspektrum und die Anwendungsvielfältigkeit zu erweitern, wurde das kommerziell erhältliche 2,3-Dibromthiophen eingeführt.



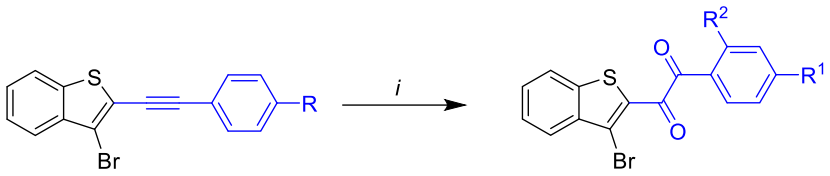

**13f**
75%[a)]

**Schema 17:** Synthese von 3-Brom-2-(phenylethinyl)thiophen (**13f**); a) Verunreinigtes Produkt.
**Reaktionsbedingungen (*i*):** 2,3-Dibromthiophen (1 Äq), Phenylacetylen (1.05 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (4 mol%), CuI (2 mol%), $NEt_3$, 60 °C, 3 h.

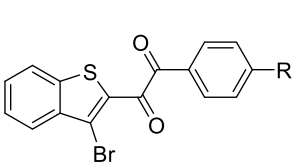
Die regioselektive Sonogashira-Kreuzkupplung in 2-Position am 2,3-Dibromthiophen mit Phenylacetylen wurde bereits von Kivrak *et.al.* veröffentlich (s. Schema 17).[103] Allerdings konnte das Kupplungsprodukt **13f** nicht sauber isoliert werden. Deshalb wurde hier die Gesamtausbeute, wie auch schon bei **13e**, über zwei Stufen nach der Oxidation bestimmt.

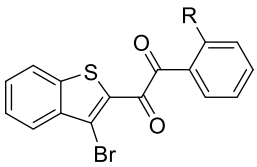
Der zweite Reaktionsschritt ist die Oxidation der Dreifachbindung zu einem 1,2-Dion. Eine Oxidation am vorliegenden System ist in der Literatur bisher nicht bekannt. Ähnliche Arbeiten an 1,2-Diphenylalkinen fanden jedoch bereits statt, die von Yangjie Wu und seinen Mitarbeitern im Jahr 2012 publiziert wurden.[91] Ihre ermittelten Reaktionsbedingungen konnten erfolgreich auf das vorliegende System angwendet werden. Das Oxidationsprodukt **14a** konnte erfolgreich synthetisiert werden (s Schema 17). Die Ausbeute fiel mit 58% moderater aus, als an dem symmetrischen 1,2-Diphenylalkin aus der Literatur (Lit.: 99%). Sie war allerdings hoch genug, um Folgereaktionen vorzunehmen und die Reaktionsbedingungen auf die Derivate **13b-e** zu übertragen. Die Ergebnisse der Oxidationsreaktionen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16:** Synthese der 1,2-Dione **14a-e**.[a)]




**13a-e** **14a-e**




**14a)** R = H 58%
**14b**) R = $CH_3$ 60%
**14c)** R = F 50%
**14d)** R = $OCH_3$ 40%

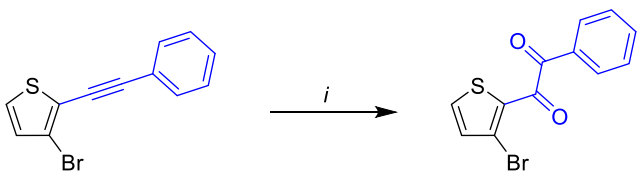
**14e)** R = $CH_3$ 26%[b]

a) Isolierte Ausbeuten; b) Ausbeute über zwei Stufen.

**Reakionsbedingungen (*i*): 13a-e**, **21** (1 Äq.), $Pd(OAc)_2$ (0.1 Äq.), $CuBr_2$ (0.1 Äq.), DMSO, 120 °C, über Nacht.

Die Oxidationen der Dreifachbindungen verliefen mit Ausbeuten zwischen 40-60% moderat. Die geringere Ausbeute beim Produkt bei **14e** mit 26% ist auf die Gesamtausbeute über zwei Stufen zurückzuführen. Bei den Derivaten mit Substituenten in *para*-Position **14a-d** konnte kein spezifischer Trend festgestellt werden. Insgesamt war die säulenchromatographische Isolierung bei allen Derivaten durch Nebenprodukte erschwert.

Auch für das Derivat **13f** wurde eine Oxidationsreaktion durchgeführt (s. Schema 18). Die Ausbeute wurde über zwei Stufen bestimmt und beträgt 33%.

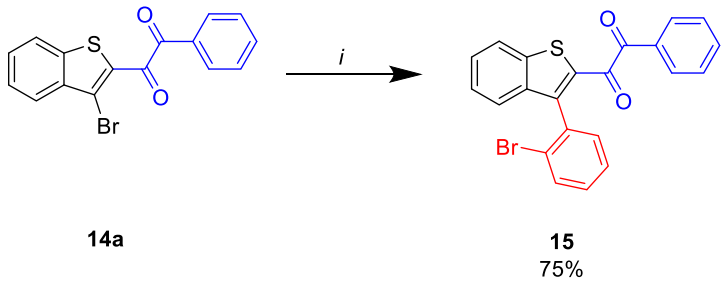



**13f** **14f**
33%[a)]

**Schema 18:** Synthese von 1-(3-Bromthiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion (**14f**); a) Ausbeute über zwei Stufen.

**Reakionsbedingungen (*i*): 13f** (1 Äq.), $Pd(OAc)_2$ (0.1 Äq.), $CuBr_2$ (0.1 Äq.), DMSO, 120 °C, über Nacht.

Der nächste Reaktionsschritt ist die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in 3-Position an den Benzothiophen-Derivaten mittels der 2-Bromphenylboronsäure. Jedoch sind auch hier nur ähnliche Arbeiten literaturbekannt. T. Kiyosei und seine Mitarbeiter veröffentlichten die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung an 2-Brombenzo[*b*]thiophen mit 2-Bromphenylboronsäure.[104] Ihre Bedingungen wurden auf das vorliegende System angewendet und das erwartete Produkt konnte in 75% erhalten werden (s. Schema 19).



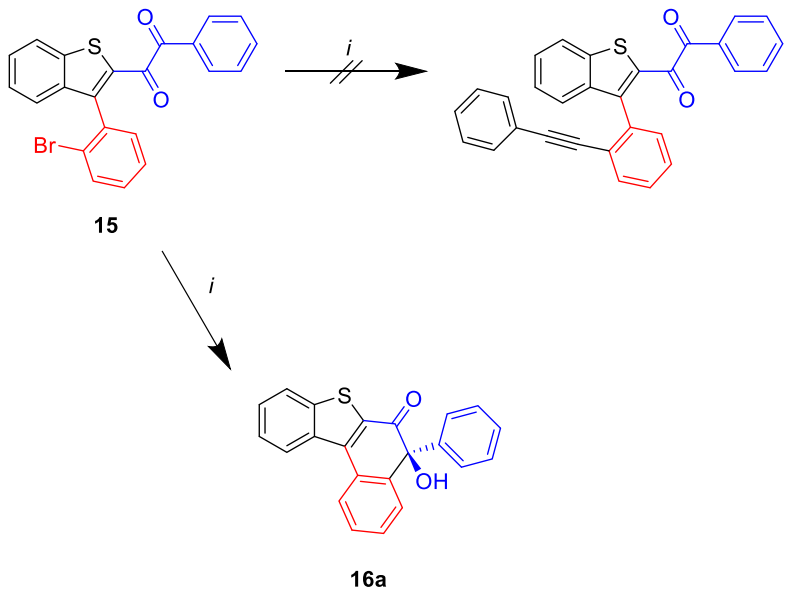

**14a** **15** 75%

**Schema 19:** Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung am 1,2-Dion **14a.**

**Reaktionsbedingungen** (*i*): **14a** (1 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.2 Äq.), $Na_2CO_3$ (3 Äq.), DME/$H_20$ (4:1), 2 h, 85 °C.

Es stellte sich aber heraus, dass Verbindung **15** an Luft nicht stabil ist (nachdunkeln). Deshalb bedurfte der nächste Syntheseschritt, die geplante Sonogashira-Kreuzkupplung, einer sehr schnellen Durchführung.

Am instabilen Produkt **15** wurde eine Testreaktion für eine Sonogashira-Kreuzkupplung durchgeführt (Schema 20).




**16a**

**Schema 20:** Die geplante Sonogashira-Kreuzkupplung führte zu einem tertiären $\alpha$-Hydroxycarbonyl. **Reaktionsbedingungen** (*i*): **15** (1 Äq), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), CuI (10 mol%), Phenylacetylen (1.2 Äq.), Diisopropylamin, 20 h, RT-50 °C; danach DMF und bis 140 °C für weitere 8 h.

Während der Durchführung der Reaktion wurde eine zu geringe Löslichkeit des Eduktes **15** in reinem Diisopropylamin festgestellt, worauf hin Dimethylformamid als polares, aprotisches Lösungsmittel hinzugegeben wurde und die Temperatur auf 140 °C erhöht wurde, um ein vollständig gelöstes Startmaterial zu gewährleisten. Das Produkt konnte in dieser Testreaktion in einer Ausbeute von 23% isoliert werden. Jedoch wurde nach eingehender Untersuchung des Produktes nicht das gewünschte Sonogashira-Produkt, sondern die Verbindung **16a** identifiziert. Die Struktur konnte zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (s. Abbildung 14). Die NMR-Daten zeigten, dass noch eine zweite Spezies vorliegt, die sich aber aufgrund von Trennungsproblemen nicht genau identifizieren ließ.

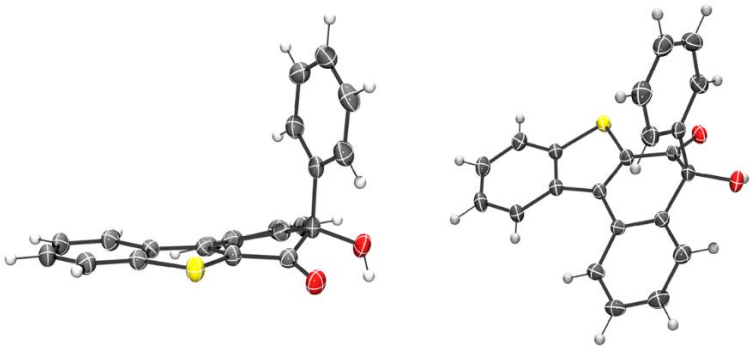


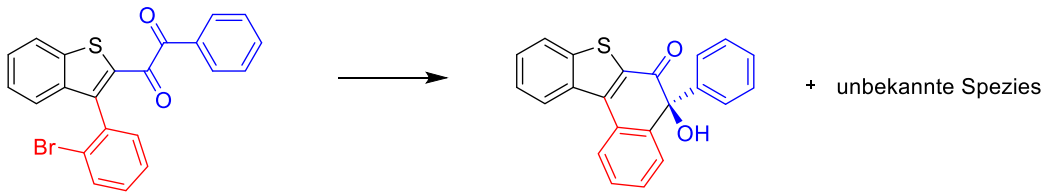
**Abbildung 14:** Kristallstruktur des Produkts **16a.**

Die Röntgenstrukturanalyse wies das Enantiomer (*R*)-5-hydroxy-5-phenylbenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on nach. Der externe Benzolring hat mit einem Diederwinkel von 82.8° (C(16)) - (C(17)) fast eine senkrechte Ausrichtung in Relation zum Grundkörper. Der durch die Suzuki-Kreuzkupplung kondensierte Benzolring ist mit 13.4° (C(6)) - (C(9)) leicht aus Grundstruktur herausgedreht. Das Verhältnis der *R*/*S*-Enantiomere wurde mittels High-performance liquid chromatography (HPLC) bestimmt (Methode: Amylose2, Heptan/Ethanol 90:10, 1 mL/min). Die Enantiomere liegen im Verhältnis 1:1 vor.

**Optimierung der Zyklisierung ausgehend des Suzuki-Produktes**

In der Tabelle 17 sind die Optimierungsreaktionen aufgelistet. Die Ausbeuten geben immer die Gesamtausbeuten wieder, da auf Grund von Trennungsproblemen die zweite Spezies noch nicht isolierbar war.

**Tabelle 17:** Optimierung der Zyklisierung ausgehend des Suzuki-Produkts **15**.[a)]




**15** **16a** **17a**

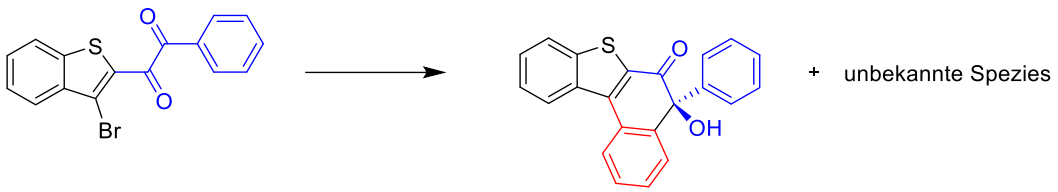
| | Katalysator [mol%] | Ligand [mol%] | Base [Äq.] | Co-Kat. [mol%] | Phenyl-acetylen [Äq.] | Lösungs-mittel | Temp./Zeit | Aus-beute |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [5] | - | DIPA [10] | CuI [5] | 1.2 | DIPA | 85 °C/3 h | 5% |
| **2** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [20] | - | DIPA [10] | CuI [20] | 1.2 | 1,4-Dioxan | 100 °C/ 20 h | Spu-ren |
| **3** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [10] | - | DIPA [10] | CuI [10] | 1.2 | DMF | 140 °C/ 20 h | 23% |
| **4** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [10] | - | DIPA [10] | CuI [10] | 1.5 | DMF | 90 °C/ 5 h | 35% |
| **5** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [10] | - | DIPA [10] | CuI [10] | | DMSO | 90 °C/ 20 h | Spu-ren |
| **6** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [20] | - | DIPA [10] | CuI [20] | 1.2 | DMF | 90 °C/ 20 h | 16% |
| **7** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [10] | $HP(^tBu)_3BF_4$ [20] | DIPA [10] | CuI [10] | 1.8 | Aceto-nitril | 80 °C/ 5 h | 75% |
| **8** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [10] | $HP(^tBu)_3BF_4$ [20] | DIPA [10] | CuI [10] | 1.8 | Aceto-nitril[b)] | 80 °C/ 5 h | 51% |
| **9** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [10] | - | DIPA [10] | CuI [10] | 1.8 | 1,4-Dioxan | 100 °C/ 20 h | 6% |
| **10** | $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ [5] | SPhos [10] | DIPA [5] | CuI [10] | 1.8 | 1,4-Dioxan | 70 °C/ 20 h | Spu-ren |

a) Isolierte Ausbeuten von **16a** und **17a** als Mischung; b) Halbes Volumen von Eintrag 6.

Wie der Tabelle 17 zu entnehmen ist, wurde der Fokus der Optimierung auf die Variation des Lösungsmittels gelegt. Als erstes ist anzumerken, dass der Katalysator $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ mit einer Konzentration zwischen 5-20 mol% verwendet wurde. Nur in Eintrag 10 wurde auf $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (5 mol%) mit der Zugabe des Liganden SPhos (10 mol%) gewechselt. Dieses System führte jedoch nur zu Spuren des Produkts. Darüber hinaus wurden die Konzentrationen des Kupfer(I)iodids und des Phenylacetylens varriert. Der Versuch reines DIPA als Lösungsmittel zu verwenden (s. Eintrag 1), stellte sich aufgrund von Löslichkeitsproblemen als unpraktikabel heraus. Die Lösungsmittel 1,4-Dioxan (Eintrag 2, 9), DMSO (Eintrag 5) und DMF (Eintrag 3, 4, 6) zeigten nur Spuren oder moderate Ausbeuten. Danach erfolgte der Wechsel auf Acetonitril (Eintrag 7) und es wurde zusätzlich der Ligand $HP(^tBu)_3BF_4$ eingeführt und es konnte eine Ausbeute von 75% erzielt werden. Eintrag 8 diente zur Überprüfung der erforderlichen Menge an Lösungsmittel. Durch Halbierung des Volumens an Acetonitril sank die Ausbeute auf 51%.

Eine weitere Herausforderung dieses Projekts war das Resynthetisieren des Ausgangsstoffs um weitere Optimierungen und Testreaktionen durchzuführen. Nach wiederholten Male der Synthese von **15** wurde beobachtet, dass das Produkt **16a** bereits während der Suzuki-Kreuzkupplung in Spuren entsteht. Das veranlasste dazu die Syntheseroute neu zu planen, was aufgrund der Instabilität des Produkts **15** gelegen kam. Aufgrund dieser Beobachtung wurde mithilfe von Optimierungsreaktionen versucht, die Ausbeute bereits einen Schritt vorher zu erhöhen. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse dokumentiert.

**Tabelle 18:** Optimierung der Zyklisierung ausgehend des Oxidationsprodukts **14a**.[a)b)]




**14a** **16a** **17a**

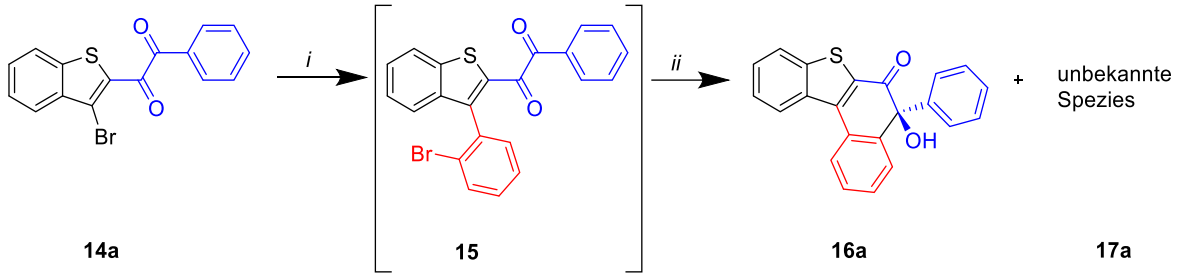
| | Katalysator [mol %] | Ligand [mol%] | Co-Kat. [mol%] | Base [Äq.] | Lösungsmittel [ratio] | Temp./Zeit | Ausbeute [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [5] | Sphos [10] | - | $K_3PO_4$ [3] | Acetonitril/$H_2O$ [4:1] | 80°C/20 h | 22% |
| **2** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [5] | $HP(^tBu)_3BF_4$ [10] | - | $K_3PO_4$ [3] | Acetonitril/$H_2O$ [4:1] | 80°C/20 h | 26% |
| **3** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [5] | $HP(^tBu)_3BF_4$ [10] | CuI [10] | $K_3PO_4$ [3] | Acetonitril/$H_2O$ [4:1] | 80°C/20 h | 13% |
| **4** | $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [5] | $HP(^tBu)_3BF_4$ [10] | Nach 2 h CuI [10] | $K_3PO_4$ [3] +DIPA [10][c)] | Acetonitril/$H_2O$ [4:1] | 80°C/20 h | 8% |
| **5** | $Pd(MeCN)_2Cl_2$ [5] | $HP(^tBu)_3BF_4$ [10] | - | $K_3PO_4$ [3] | Acetonitril/$H_2O$ [4:1] | 80°C/20 h | 9% |

a) Isolierte Ausbeuten von **16a** und **17a** als Mischung; b) 2-Bromphenylboronsäure 1.5 Äq.; c) Zugabe von DIPA und CuI nach 2 h Reaktionszeit.

Es wurde in dieser Optimierung wiederum der Katalysator $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ verwendet. Auch hier brachte der Wechsel auf $Pd(MeCN)_2Cl_2$ keine Erhöhung der Ausbeute. Es wurde außerdem untersucht, ob das Kupfer$^I$-iodid einen Einfluss auf die Reaktion hat. Die Base war immer Kaliumphosphat. In Eintrag 4 wurde die Reaktion zuerst ohne Kupfer$^I$-iodid gestartet. Nach 2 h Reaktionszeit zeigte die Reaktionskontrolle kein Produkt, weshalb daraufhin Kupfer$^I$-iodid und DIPA hinzugegeben wurden. Die Ausbeute konnte mit 8% jedoch nicht erhöhrt werden. Das beste Ergebnisse konnte in Eintrag 2 mit dem System: **14a** (1 Äq.), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h in einer Ausbeute von 26% erzielt werden. In Eintrag 1 wurde der Ligand SPhos verwendet, die restlichen Bedingungen beibehalten und die Ausbeute war mit 22% vergleichbar mit der von Eintrag 2. Im Vergleich zur vorherigen Optimierung ausgehend des unstabilen Produkts **15** mit einer Ausbeute von 75%, stellen die hier erzielten 26% keine Alternative dar.

Die bisher gewonnen Erkenntnisse machten es nun möglich einen finalen Syntheseweg zu entwickeln. Im Folgenden wird detailliert die Entwicklung einer ,,One-Pot"-Synthese beschrieben und genauer auf verschiedene Additive eingegangen, die einen Einfluss auf die Zyklisierung haben. In der Tabelle 19 sind die einzelnen Optimierungsreaktionen aufgelistet, die zur finalen „One-Pot"-Synthese **F** führten. Die Einträge beinhalten zwei Reaktionsschritte. Der erste Teil zeigt die Suzuki-Kreuzkupplung. Der zweite Teil der Einträge nach ***„ii)"*** informiert über die Durchführung nach abgeschlossener Suzuki-Kreuzkupplung und anschließender Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur. Es wurde somit direkt weitergearbeitet, ohne dass eine säulenchromatohraphisch Isolierung des Zwischenprodukts vorgenommen wurde. Dies erfolgte erst nach Ende des zweiten Teils der Reaktion und somit beziehen sich die Angaben der Ausbeuten über zwei Reaktionsschritte.

**Tabelle 19:** Optimierung der ,,One-Pot"-Synthese.[a)]




**14a** **15** **16a** **17a**

| | **Durchführung** | **Ausbeute** |
|---|---|---|
| **A)** | ***i)*** **14a** (1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol), CataCXium A (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20h; ***ii)*** Extraktion, Lösungsmittel entfernt, **mit Phenylacetylen**: $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), $H(P^tBu_3)BF_4$ (20 mol%), CuI (10 mol%), DIPA, Phenylacetylen (1.8 Äq), Acetonitril, 80 °C, 5 h. | 50% |
| **B)** | ***i)*** **14a** (1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol%), Di-$^t$Bu-Me-phosphintetrafluoroborat (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; ***ii)*** Extraktion, Lösungsmittel entfernt, **ohne Phenylacetylen:** $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), $H(P^tBu_3)BF_4$ (20 mol%), CuI (10 mol%), DIPA, Acetonitril), 80°C, 5 h. | 22% |
| **C)** | ***i)*** **14a** (1 Äq.), $Pd(MeCN)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; ***ii)*** Extraktion, Lösungsmittel entfernt, **ohne Kupfer$^I$-iodid:** $Pd(MeCN)_2Cl_2$ (10 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), DIPA, Phenylacetylen (1.8 Äq.), Acetonitril, 80°C, 5 h. | 20% |

| | | |
|---|---|---|
| **D)** | ***i*) 14a** (1 Äq.), $Pd(MeCN)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; ***ii*)** Extraktion, Lösungsmittel entfernt, **mit Kupfer$^I$-iodid**, **aber ohne Kat. und ohne Ligand:** CuI (10 mol%), DIPA, Phenylacetylen (1.8 Äq.), Acetonitril, 80 °C, 5 h. | 12% |
| **E)** | ***i*) 14a** (1 Äq.), $Pd(MeCN)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; ***ii*)** Extraktion, Lösungsmittel, **mit Wasser**, **ohne Kupfer$^I$-iodid:** $Pd(MeCN)_2Cl_2$ (10 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), DIPA, Phenylacetylen (1.8 Äq.), Acetonitril/Wasser (4:1), 80 °C, 5 h. | 51% |
| **F)** | ***i*) 14a** (1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; ***ii*) KEINE Extraktion**, **direkte Zugbabe nach Abkühlung:** $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (20 mol%), DIPA, Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h. | 85% |

a) Isolierte Ausbeuten von **16a** und **17a** als Mischung.

In den Einträgen von **A)** - **E)** erfolgte nach beendeter Suzuki-Kreuzkupplung immer eine Extraktion des Lösungsmittels, bevor dasselbe Druckrohr mit frischen Chemikalien und Lösungsmittel beladen wurde. Die Einträge **A)** und **B)** dienten im ersten Teil der Reaktion einerseits zur Untersuchung des Einflusses des Liganden auf die Suzuki-Kreuzkupplung und im zweiten Teil der Einfluss des Phenylacetylens auf die Zyklisierung. Durch Reaktionskontrollen wurde der Verlauf der Reaktionen verfolgt. Es konnte kein nennenswerter Unterschied der beiden Liganden CataCXium A und Di-$^t$Bu-Me-phosphintetrafluoroborat festgestellt werden (s. Eintrag **A** und **B**). In Eintrag **A)** wurde der zweite Teil der Reaktion mit erhöhter Menge an Phenylacetylen (1.8 Äq.) durchgeführt und führte zu einer moderaten Ausbeute von 50%. In Eintrag **B)** wurde auf das Phenylacetylen verzichtet, was eine Verringerung der Ausbeute auf 22% zur Folge hatte. Dies gab den Hinweis darauf, dass die Zugabe von Phenylacetylen obligatorisch für weitere Untersuchungen war. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass in der Arbeit von Yamamoto an Mono-Carbonylen ein zufälliger Faktor zu besseren Ergebnissen führte. Dieser zufällige Faktor war die Zugabe von 1-Hexanol. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die zufällige Komponente in diesem System Phenylacytelen darstellt. Nun wurde in Eintrag **C)** auf das Katalysator/Liganden-System $Pd(MeCN)_2Cl_2$ und $HP(^tBu)_3BF_4$ in beiden Reaktionsschritten gewechselt. Im zweiten Teil erfolgte keine Zugabe von Kupfer(I)iodid. Die Ausbeute war mit 20% mit Eintrag **B)** vergleichbar. In Eintrag **D)** wurde der erste Reaktionschritt von **C)** übernommen und im zweiten Reaktionsschritt auf Katalysator und Ligand gänzlich verzichtet. Das Kupfer$^I$-iodid kam jedoch wieder zum Einsatz. Die Ausbeute war mit 12% ein eindeutiges Indiz, dass der Einsatz eines Katalysator/Liganden-System für den Erfolg der Optimierung nötig war. In Eintrag **E)** wurde deshalb ein weiteres Mal auf die Kombination $Pd(MeCN)_2Cl_2$ und $HP(^tBu)_3BF_4$ in beiden Teilschritten

gewechselt, da das beste Katalysator/Liganden - System noch nicht abschließend untersucht wurde. Obwohl hier bereits nach Abkühlen des ersten Reaktionsschritt eine Extraktion erfolgte, wurde entschieden wieder Wasser für den folgenden Schritt in Kombination mit dem Lösungsmittel Acetonitril zu addieren. So sollte geprüft werden, ob Wasser ein Störfaktor darstellt. Im Gegenzug wurde dem Reaktionsgemisch kein Kupfer$^{I}$-iodid hinzugefügt. Mit 51% war die Ausbeute wieder so hoch wie in Eintrag **A)**. Der anfängliche Verdacht, dass das Kupfer(I)iodid keinen Einfluss auf die Zyklisierung hat, konnte somit bestätigt werden. Eine letzte Optierungsreaktion sollte Gewissheit über das Katalysator/Liganden - System geben und es sollte die Durchführung der Reaktionsschritte ohne Extraktion bestätigt werden. Durch Eintrag **F)** konnte mit den Reaktionsbedingunegen: ***i*) 14a** (1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; ***ii*)** KEINE Extraktion, direkte Zugbabe nach Abkühlung: $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (20 mol%), DIPA, Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h eine Gesamtausbeute von 85% über zwei Schritte erzielt werden.

Es konnte direkt nach Beendigung dieser Optimierung das Trennungsproblem gelöst werden. Mittels Toluol als Laufmittel mit einigen Tropfen Diethylethter konnten beide Produkte erfolgreich getrennt werden. Eine weitere Kristallstrukturanalyse der zweiten Spezies ist in Abbildung 14 gezeigt.

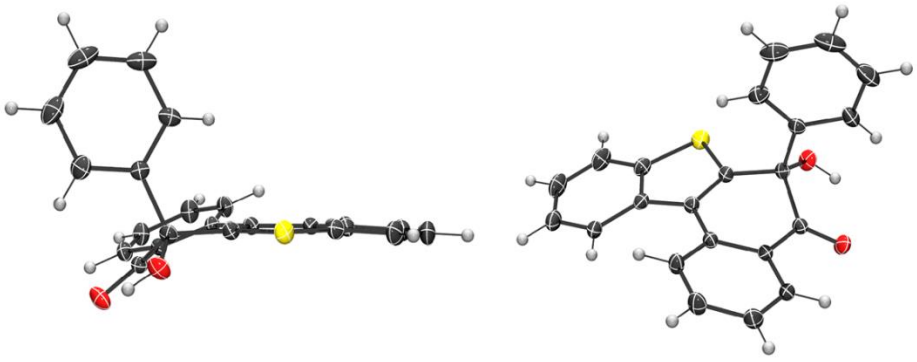


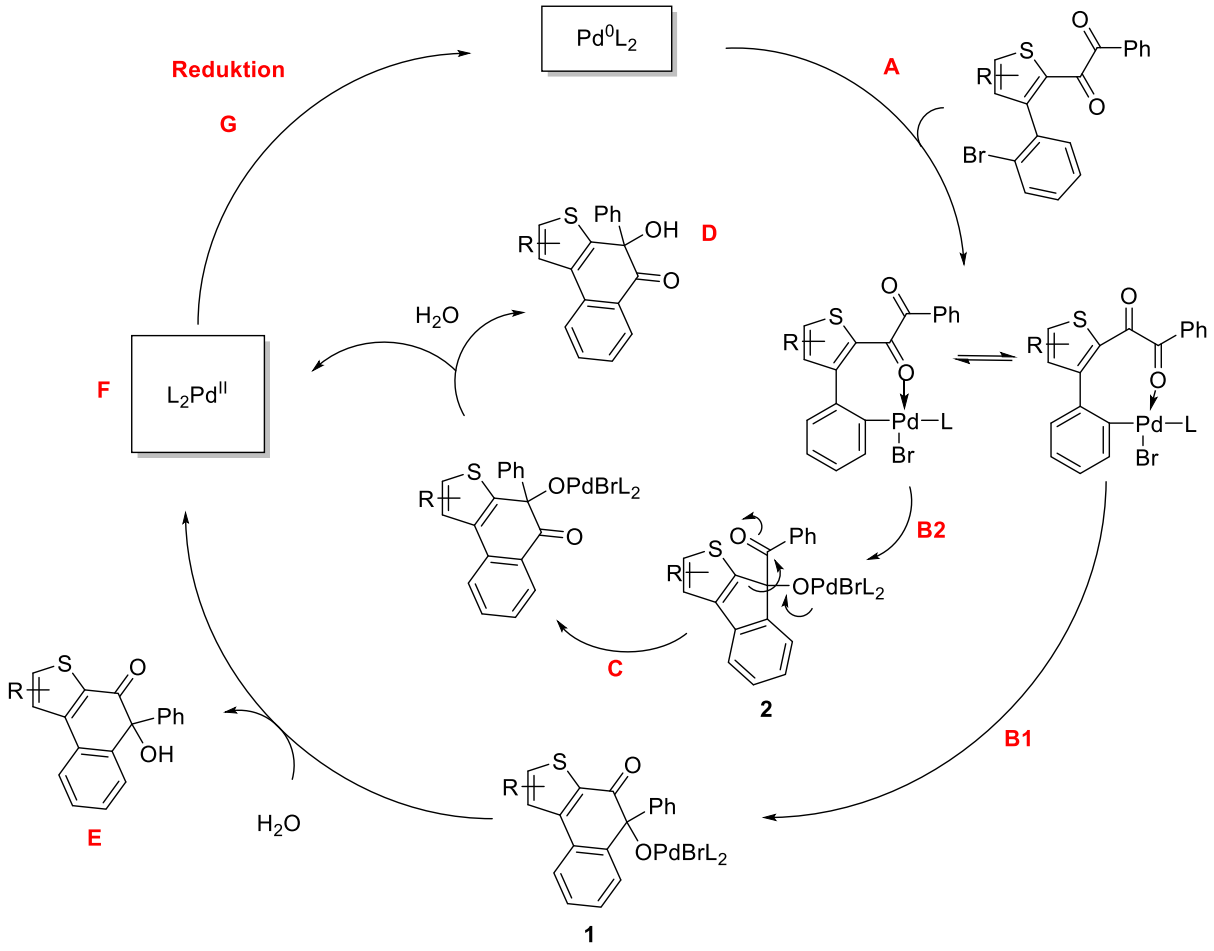
**Abbildung 15:** Kristallstruktur der zweiten Spezies **17a**.

Die Röntgenstrukturanalyse der zweiten Spezies zeigte das Umlagerungsprodukt **17a**. In Abbildung 14 ist das Ortep der Kristallstruktur des Enantiomers (*R*)-6-hydroxy-6-phenylbenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on veranschaulicht. Der externe Benzolring hat mit einem Diederwinkel von 94.7° (S(1)) - (C(17)), wie auch schon im Produkt **16a,** eine fast senkrechte Ausrichtung zum Grundkörper. Der durch die Suzuki-Kreuzkupplung kondensierte Benzolring ist hier im Vergleich mit einem

Diederwinkel von 21.8° (C(7)) - (C(16)) ein wenig stärker aus der Grundstruktur herausgedreht. Auch hier wurde das Verhätnis der Enantiomere zueinander mittels HPLC bestimmt (Methode: Chiralpak AD-H, Heptan/Ethanol 90:10; 0.8 mL/min). Die Enantiomere liegen hier ebenfalls im Verhältnis 1:1 vor.

Die Massenverhältnisse der Konstitutionsisomere **16a** und **17a** nach der Optimierung der „One-Pot"-Synthese (Tabelle 16) konnten jetzt genau bestimmt werden. Mit den ermittelten Reaktionsbedingungen der höchsten Ausbeute in Eintrag **F)** liegen die Produkte in einem Verhältnis **16a**:**17a** 2,8:1 vor. Damit beträgt die Ausbeute von **16a** bei 54% und von **17a** bei 31% nach der „One-Pot"-Synthese.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wird nun ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der in Schema 21 dargestellt ist.



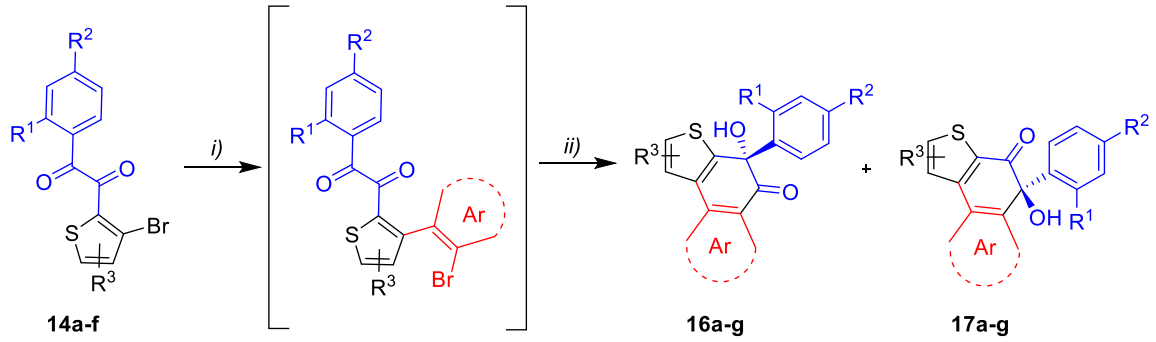

**Schema 21:** Postulierter Mechansimus der Palladium-katalysierten Zyklisierung.

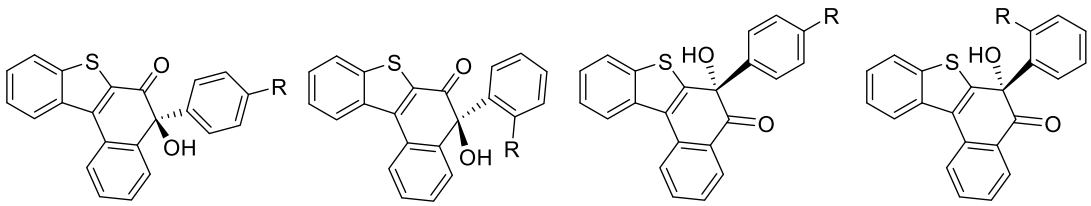
An erster Stelle steht die oxidative Addition **A** des Palladiums in die Brom-Kohlenstoffbindung. Am vorliegenden System kann eine Wechselwirkung des Palladiums an beide Carbonyl-Sauerstoffe erfolgen. Wenn das Palladium mit dem zweiten Carbonyl-Sauerstoff interagiert, folgt der

Mechanismus dem Weg **B1**, bei dem eine intramolekulare nukleophile Addition stattfindet und das Intermediat (**1**) entsteht.[101] Durch Hydrolyse wird danach das Hauptprodukt **E** erhalten und die Palladiumspezies **F** generiert. Durch eine Reduktion wird die $Pd^0L_2$-Spezies wieder zurückgewonnen. Interagiert nach der oxidativen Addition **A** das Palladium am ersten Carbonylsauerstoff, folgt der Mechanismus dem Weg **B2**, bei welchem ebenfalls eine intramolekulare nukleophile Addition stattfindet und das Intermediat (**2**) entsteht, gefolgt von einer *α*-Ketol-Umlagerung **C**. Durch Hydrolyse wird das Nebenprodukt **D** erhalten und erneut die Palladiumspezies **F** generiert. Danach erfolgt derselbe regenerative Mechanismus um die $Pd^0L_2$-Spezies zurückzugewinnen. Der Reaktionspfad **B1** führt zum Hauptprodukt **E**, da es sich bei dem Intermediat (**1**) um einen energetisch bevorzugten Sechsring handelt. Im Gegensatz dazu führt der Weg **B2** über einen energetisch ungünstigeren Fünfring (**2**) zum Nebenprodukt **E**. In der Arbeit von Yamamoto[99] wurde festgestellt, dass die Zugabe von *n*Hexanol die Ausbeute begünstigt wird und das als *n*Hexanol wieder zurückgewonnen wurde. Im Gegensatz zur Arbeit von Kündig *et.al.*[101], in der 2.0 Äq *n*Butanol eingesetzt wurden und das korrespondierende Aldehyd durch *β*-H-Eliminierung nach der Reaktion nachgewiesen wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden 1.8 Äq. Phenylacetylen eingesetzt, um die Gesamtausbeute zu erhöhen und die $Pd^{II}$-Spezies zu $Pd^0$ zu reduzieren. Es war durch säulenchromatographische Isolierung nicht möglich ein entstehendes Produkt zu identifizieren. Formal gleicht der Mechanismus einer Grignard-ähnlichen Reaktion, wie bereits Yamamoto im Jahr 2000 postulierte.[99]

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen und den vorliegenden Oxidationsprodukten konnte nun die Pd-katalysierte Zyklisierung untersucht werden. Es wurden neben der carbozyklischen 2-Bromphenylboronsäure zusätzlich die heterozyklische (4-Bromothiophen-3-yl)boronsäure zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dokumentiert.

**Tabelle 20:** Synthese diverser tertiäre $\alpha$-Hydroxycarbonyle.[a)]



**16a)** R = H 54%

**16b)** R = $CH_3$ 47%

**16c)** R = F 56%

**16d)** R = $OCH_3$ 42%

**16e)** R = $CH_3$ 56%

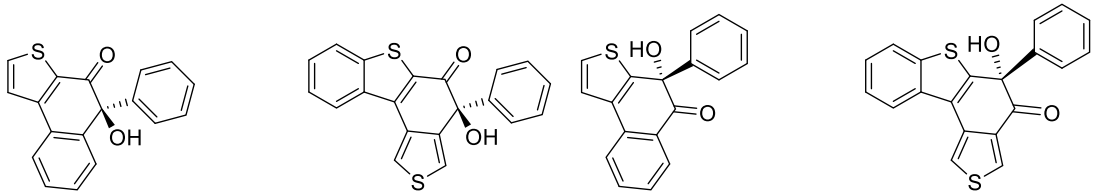
**17a)** R = H 31%

**17b)** R = $CH_3$ 28%

**17c)** R = F 26%

**17d)** R = $OCH_3$ 40%

**17e)** R = $CH_3$ 24%



**16f)** 73%

**16g)** 76%

**17f)** 17%

**17g)** 16%

a) Isolierte Ausbeuten.

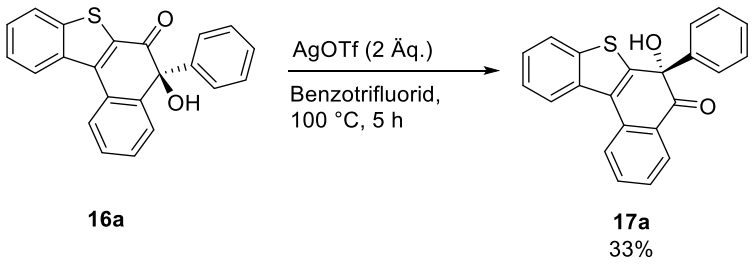
**Reaktionsbedingungen:** *i*) **14a-f** (1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromarylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; *ii*) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (20 mol%), DIPA, Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h.

Die entwickelte „One-Pot"-Synthese stellte sich für alle durchgeführten Reaktionen als äußerst effektiv heraus. Die Startmaterialien der Oxidationsreaktionen, die durch die anfängliche Sonogashira-Reaktion Substituenten in *para*-Stellung tragen, ergaben die Produkte **16a-d** und **17a-d**. Die Gesamtausbeuten zwischen 75-85% bestätigen die optimierten Reaktionsbedingungen aus Tabelle 16. Betrachtet man die isolierten Ausbeuten der Hauptprodukte und die der Umlangerungsprodukte im Einzelnen, fällt auf, dass **16a-c** mit Ausbeuten um die 47-56% ähnlich verlaufen sind. Die etwas

geringere Ausbeute bei **16b** ist auf eine erschwerte säulenchromatographische Isolierung zurückzuführen, die aufgrund erhöhter Löslichkeit der Methylgruppe hervorgerufen wird. Im Gegenzug liegen die Ausbeuten der Umlagerungsprodukte **17a-c** mit 26-31% in einem vergleichbaren Verhältnis. Die Derivate **16e** und **17e** mit einer Methylgruppe in *ortho*-Position bestätigen den Trend mit Ausbeuten von 56% für **16e** und 24% für **17e**. Die Methoxy-Derivate in *para*-Position **16d** und **17d** widersprechen jedoch diesem Trend. Bei den zuvor erwähnten Produkten liegt das Verhältnis der Hauptprodukte zu den Umlagerungsprodukten bei ungefähr 1,7:1 bis 1:2,3. Das Methoxy als $\pi$-Donor Substituent verschiebt das Verhältnis auf nahezu 1:1 in Bezug auf Hauptprodukt und Umlagerungsprodukt. Neben der carbozyklischen 2-Formylphenylboronsäure wurde die heterozyklische 4-Bromothiophen-3-yl)boronsäure ebenfalls untersucht und ergaben die Produkte **16g** und **17g**. Hier fallen zwei Tatsachen ins Auge. Die Gesamtausbeute erhöhte sich auf 92% und das Verhältnis der einzelnen Ausbeuten des Hauptprodukts **16g** mit 76% und die des Umlagerungsprodukts **17g** mit 16%, verschob sich hier deutlich zu Gunsten des Hauptprodukts (Verhältnis **16g**:**17g** = 4,75:1). Derselbe Effekt ist bei den Produkten **16f** und **17f** zu beobachten. Ausgehend des Startmaterials 1-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion (**14f**) wurde mit der 2-Bromphenylboronsäure eine Ausbeute des Hauptprodukts **16f** von 73% und 17% im Falle des Umlagerungsprodukt **17f** erreicht (Verhältnis **16f**:**17f** = 4,3:1). Auch hier ist der hierfür verantwortliche Effekt nicht bekannt.

Insgesamt konnten 14 Produkte mit der entwickelten Syntheseroute erfolgreich durch Thiophen basierten Substanzen hergestellt werden.

Nach den abgeschlossenen Untersuchungen der Reaktionen wurden Überlegungen angestellt, wie das Produkt **16a** in das Produkt **17a** umgewandelt werden könnteTestreaktionen mit Brønsted-Säuren brachten keinen Erfolg. Jedoch konnten mit Lewis-Säuren die Umlagerung von **16a** zu **17a** bestätigt werden. Speziell die Lewis-Säure Silber$^{I}$-Triflat bestätigte die Umlagerung zu 33% (s. Schema 22).



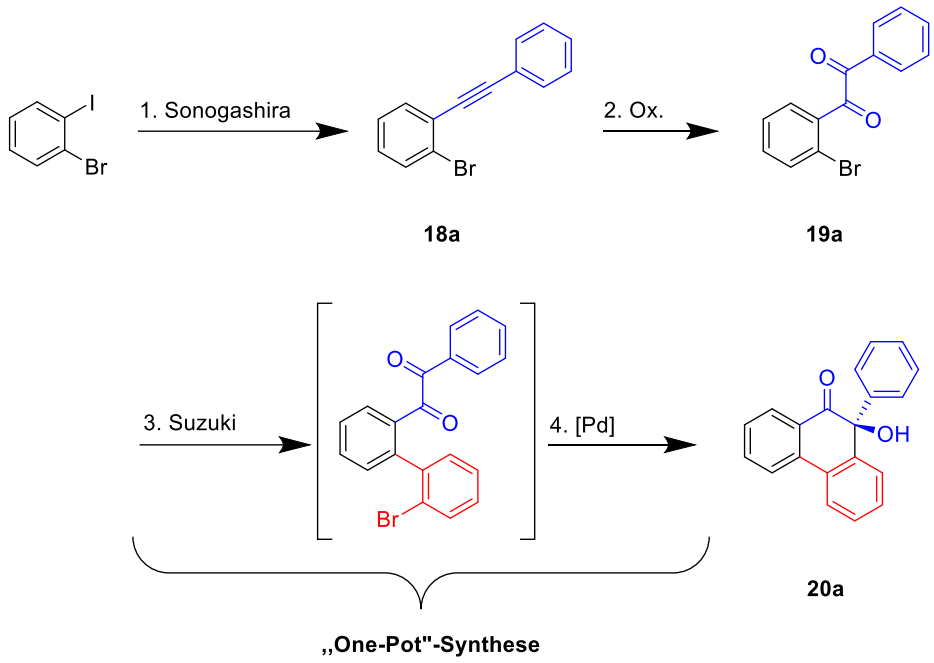

**16a** **17a** 33%

**Schema 22:** Umlagerung von **16a** zu **17a**.

Weitere Testreaktionen zeigten, dass die die Lewis-Säuren AgOTf, $Cu(OTf)_2$ und $Tl(OTf)_3$ in flourierten Lösungsmitteln wie Benzotrifluorid und Tetrafluorbenzen ebenfalls die Umlagerung begünstigen. Jedoch wurde bei bei diesen Testreaktionen aufgrund zu geringer Mengen keine Ausbeute ermittelt.

Der Erfolg der Entwicklung dieses neuen Synthesewegs veranlasste die Überprüfung seiner Allgemeingültigkeit. Ausgehend von 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen konnte gezeigt werden, dass die Pd-katalysierte Zyklisierung sehr gut funktioniert. Es sollte jetzt gezeigt werden, dass der Syntheseweg unabhängig des Startmaterials gilt. Daher wurde das 1-Brom-2-iodbenzen als chemisch einfachstes Beispiel für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Der Synthesweg ist in der Durchführung analog zum Beispiel des 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen und sieht wie folgt aus:



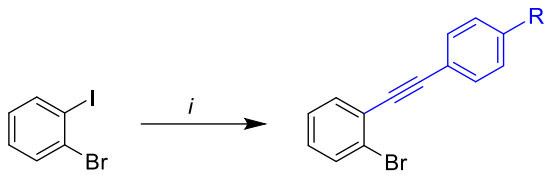

**Schema 23:** Syntheseroute zur Herstellung von (*R*/*S*)-10-Hydroxy-10-phenylphenanthren-9(10*H*)-on **22a**.

Im ersten Reaktionsschritt (s. Schema 23) wurde wiederum eine regioselektive Sonogashira-Reaktion in 2-Position durchgeführt und das Prdokut **18a** in einer sehr guten Ausbeute erhalten. Die Reaktionsbedingungen sind literaturbekannt und wurden aus der Arbeit von Kikuchi aus dem 2013 übernommen.[105] Es wurde bewusst 1-Brom-2-iodbenzen als Startmaterial gewählt statt des 1,2-Dibrombenzen, um Isolierungsprobleme von Di-Kupplungsprodukten zu umgehen. Darauf folgte die Oxidation der Dreichfachbindung zum 1,2-Dion **19a**. Hier wurden die Reaktionsbedingungen vom vorherigen System übernommen. Diese mussten jedoch aufgrund zu geringer Ausbeute optimiert werden. Im Anschluss wurde die vorher entwickelte „One-Pot"-Synthese, die eine Suzuki-Reaktion und Pd-katalysierte Zyklisierung beinhaltet, auf dieses System angewendet, um das Enantiomeren-Gemisch (*R*/*S*)-10-Hydroxy-10-phenylphenanthren-9(10*H*)-on **20a** zu erhalten. Da es sich jedoch um ein neues chemisches System handelt, mussten Optimierungen sowohl an der Oxidation, als auch an

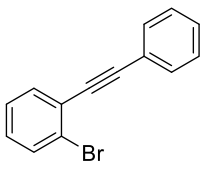
der „One-Pot“-Synthese vorgenommen werden. Im Folgenden wird im Detail auf diesen Syntheseweg eingegangen.

Wie soeben erwähnt wurde als erstes die regioselektive Sonogashira-Kreuzkupplung untersucht. Die Tabelle 21 zeigt das Produktspektrum der Sonogashira-Reaktion am 1-Brom-2-iodbenzen.

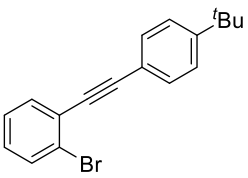
**Tabelle 21:** Synthese von 1-Brom-2-(arylethinyl)benzenen **18a-c**.[a)]



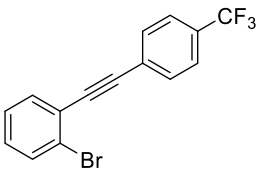

**18a-c**




**18a)** 97%




**18b)** 99%




**18c)** 93%

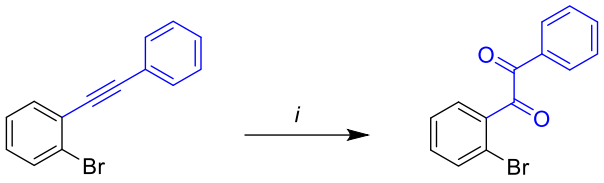
a) Isolierte Ausbeuten.

**Reaktionsbedingungen (*i*):** 1-Brom-2-iodbenzen (1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.5 mol%), CuI (5 mol%), Phenylacetylen (1.1 Äq), $NEt_3$, RT, 5 h.

Die Sonogashira-Reaktion mit den literaturbekannten Reaktionsbedingungen von Kikuchi *et.al.* lieferte das unsubstituierte Produkte **18a** in einer sehr guten Ausbeute von 93%.[105] Zusätzlich konnten zwei *para*-substituierte Derivate hergestellt werden. **18b** mit der *tert*-Butylgruppe konnte mit einer Ausbeute von 99% fast quantitativ erhalten werden. **18c** mit der Trifluormethylgruppe zeigte eine leicht verringerte Ausbeute 93%. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die verringerte Nukleophilie des Acetylens im Transmetallierungs-Schritt in der Sonogashira-Reaktion durch den negativen induktiven Effekt des Substituenten (s. Kapitel 1.2.3).

Im Anschluss erfolgte die Oxidation der Dreifachbindung. Diese wurde zunächst am unsubstituierten Produkt **18a** getestet. Es folgte eine kurze Optimierung dieser Reaktion, die in Tabelle 22 gezeigt ist.

**Tabelle 22:** Optimierung der Oxidation der Dreifachbindung an **18a**.[a)]




**18a** **19a**

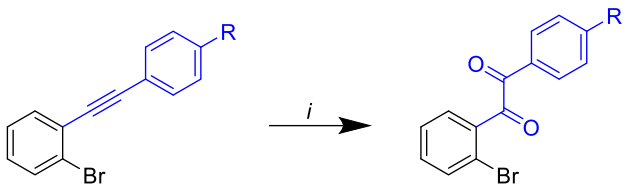
| | Kat. [Äq.] | Co.-Kat. [Äq.] | Lösungsmittel | Temp./Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $Pd(OAc)_2$ [0.1] | $CuBr_2$ [0.1] | DMSO | 120 C/18 h | 29% |
| **2** | $Pd(OAc)_2$ [0.1] | $CuBr_2$ [0.2] | DMSO | 120 °C/18 h | 41% |
| **3** | $Pd(OAc)_2$ [0.1] | $CuBr_2$ [0.1] | DMSO | 130 °C/18 h | 55%[b)] |

a) Isolierte Ausbeuten; b) Ausbeute unrein. Aufgrund von erschwerter Isolierung wurde Eintrag 2 favorisiert.

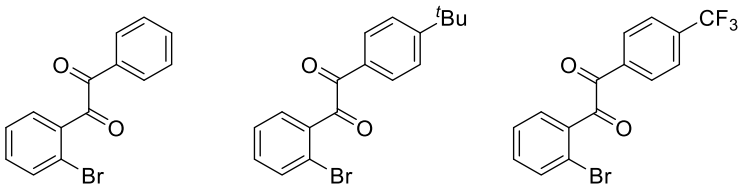
Die Reaktionsbedingungen der Oxidation von Yangie Wu *et.al.*, die für das Produkt **14a** vorher gut funktionierten, waren hier mit 29% (Eintrag 1) zu gering. In Eintrag 2 wurde der Versuch unternommen die Menge des $CuBr_2$ von 0.1 Äq auf 0.2 Äq zu erhöhen. Dies führte zu einer Erhöhung der Ausbeute auf 41%. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 120 °C auf 130 °C in Eintrag 3 führte zwar zu einer höheren Ausbeute von unreinen 55%, doch mussten aufgrund des Aufkommens von mehr Nebenprodukten mehrere säulenchromatographische Aufreinigungen erfolgen. Folglich wurden die Reaktionsbedingungen von Eintrag 2 für Folgereaktionen adaptiert.

Desweiteren wurden Oxidationsreaktionen an den Sonogahshira-Produkten des Benzensystems durchgeführt (**18a-c**). Die Ergebnisse sind der Tabelle 23 zu entnehmen.

**Tabelle 23:** Syntese von 1-(2-Bromphenyl)-2-arylethan-1,2-dionen **19a-c**.[a)]




**18a-c** **19a-c**




**19a)** 41% **19b)** 54% **19c)** 32%

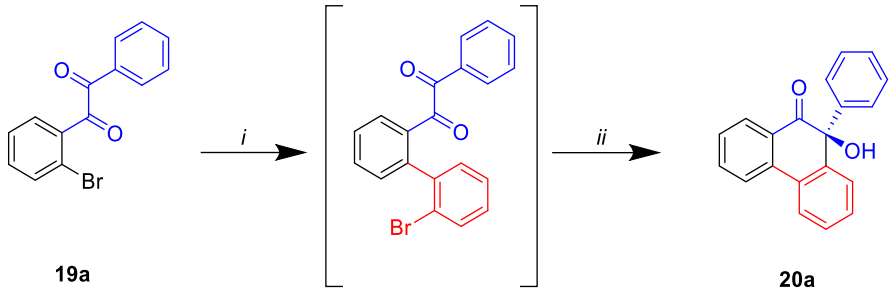
a) Isolierte Ausbeuten.

**Reaktionsbedingungen (*i*): 18a-c** (1 Äq.), $Pd(OAc)_2$ (0.1 Äq.), $CuBr_2$ (0.2 Äq.), DMSO, über Nacht.

Die Produkte der Oxidationsreaktionen an den Startmaterialien **18a-c** mündeten in moderaten Ausbeuten von 32-54% der 1-(2-Bromphenyl)-2-arylethan-1,2-dione **19a-c**. Das Derivat **19b** mit der *tert*-Butylgruppe zeigte die höchste Ausbeute mit 54%. Die geringste Ausbeute mit 32 % wurde mit dem $CF_3$-Derivat (**19c**) erzielt.

Anschließend wurde die zuvor entwickelte „One-Pot"-Synthese an dem Deirvat **19a** getestet. Hierfür war eine Optimierung nötig und die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

**Tabelle 24:** Optimierung der ,,One-Pot"-Synthese für **20a**.[a)]




**19a** **20a**

| | Durchführung | Ausbeute |
|---|---|---|
| **A)** | ***i)*** **19a** (1.0 Äq.), $Pd(MeCN)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h; ***ii)*** „One-Pot“: $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h. | Spuren |
| **B)** | ***i)*** **19a** (1.0 Äq), $Pd_2dba_3$ (2.5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (20 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonetril/$H_2O$, 80 °C, 20 h; ***ii)*** „One-Pot“: $Pd_2dba_3$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (0.2 Äq.), 80 °C, 5 h. | 17% |
| **C)** | ***i)*** **19a** (1.0 Äq), $Pd_2dba_3$ (2.5 mol%), SPhos (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h; ***ii)*** „One-Pot“: $Pd_2dba_3$ (5 mol%), SPhos (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h. | 55% |
| **D)** | ***i)*** **19a** (1.0 Äq), $Pd_2dba_3$ (2.5 mol%), SPhos (7.5 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h; ***ii)*** „One-Pot“: $Pd_2dba_3$ (5 mol%), SPhos (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h. | 40% |
| **E)** | ***i)*** **19a** (1.0 Äq), $Pd_2dba_3$ (2.5 mol%), SPhos (7.5 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), NaOH (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h; ***ii)*** „One-Pot“: $Pd_2dba_3$ (5 mol%), SPhos (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (1.8 Äq), 80 °C, 5 h. | - |
| **F)** | ***i)*** **19a** (1.0 Äq), $Pd(OAc)_2$ (5 mol%), XPhos (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $NEt_3$, Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h; ***ii)*** $Pd_2dba_3$ (5 mol%), SPhos (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (1.8 Äq), 80 °C, 5 | 45% |

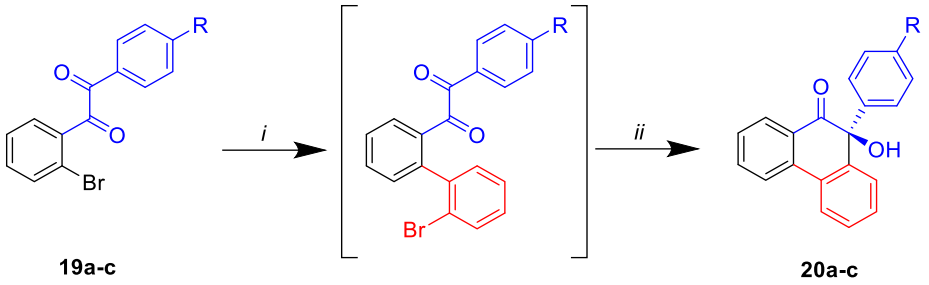
a) Isolierte Ausbeuten.

Eintrag **A)** diente der Überprüfung, ob die Zyklisierung überhaupt auf das neue System anwendbar ist. Die Reaktionsbedingungen wurden, bis auf den Katalysator, aus der Tabelle 15 übernommen. Die Reaktionskontrolle zeigte Spuren eines neuen Produkts, welches vermeintlich das Zyklisierungsprodukt zu sein schien. Desweiteren fiel auf, dass sich das Startmaterial **18a** kaum umgesetzt hatte. Dies bedeutete, dass nicht nur die Suzuki-Reaktion im ersten Reaktionsschritt,

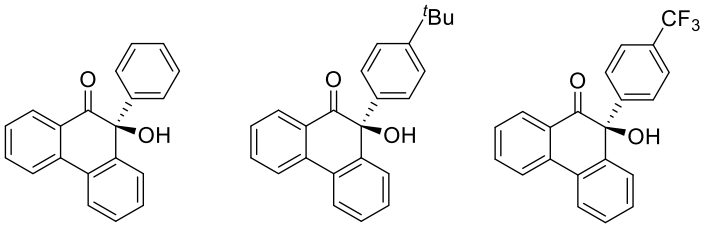
sondern auch die Zyklisierung im zweiten Schritt optimiert werden mussten. Daher wurde in Eintrag **B)** in beiden Reaktionsschritten auf den reaktiveren Katalysator $Pd_2dba_3$ gewechselt und gleichzeitig das Phenylacetylen auf eine katalytische Menge von 0.2 Äq. reduziert. Die Ausbeute erhöhte sich zwar auf 17% des gewünschten Produkts **20a**, jedoch zeigte die Reaktionskontrolle, dass das vorhandene Produkt der Suzuki-Reaktion nicht komplett zyklisierte. Deshalb wurden die ursprünglichen 1.8 Äq. des Phenylacetylens für weitere Optimierungen beibehalten. In Eintrag **C)** konnte mit den Reaktionsbedingungen: ***i*)** **19a** (1.0 Äq), $Pd_2dba_3$ (2.5 mol%), SPhos (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h; ***ii*)** „One-Pot“: $Pd_2dba_3$ (5 mol%), SPhos (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h eine Ausbeute von 55% erzielt werden. Die Reaktionskontrolle zeigte die vollständige Umsetzung des Intermediats der Suzuki-Reaktion zum zyklisierten Produkt. Allerdings war auf der Reaktionskontrolle immer noch Startmaterial zu erkennen. Der Fokus lag daher bei den folgenden Optimierungen nur noch auf der Suzuki-Reaktion im ersten Schritt. Hier für wurde in Eintrag **D)** die Menge des Liganden SPhos von 10 mol% auf 7.5 mol% reduziert, was eine Verringerung der Ausbeute auf 40% zur Folge hatte. Der Wechsel auf die stärkere Base NaOH in Eintrag **E)** zeigte keine Effizienz auf die Suzuki-Reaktion. Das Katalysator-Liganden System auf $Pd(OAc)_2$/XPhos zu ändern, führte zu einer Ausbeute von 45%. Da sich die Ausbeute der Suzuki-Reaktion nicht mehr ohne Weiteres erhöhen ließ, wurden für weitere Arbeiten die Reaktionsbedingungen von Eintrag **C)** angenommen.

Im Anschluss wurden die Benzen basierten Startmaterialien **19a-c** zur Reaktion gebracht. Die hierfür optimierten Reaktionsbedingungen der „One-Pot“-Synthese wurden auf diese Systeme angwendet um eine Allgemeingültigkeit der entwickelten Methode zu untersuchen. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse aufgeführt.

**Tabelle 25:** Synthese von (*R*/*S*)-10-hydroxy-10-(*p*-aryl)phenanthren-9(10*H*)-onen **20a-c**.[a)]




**19a-c** **20a-c**




**20a)** 55% **20b)** 36% **20c)** 38%

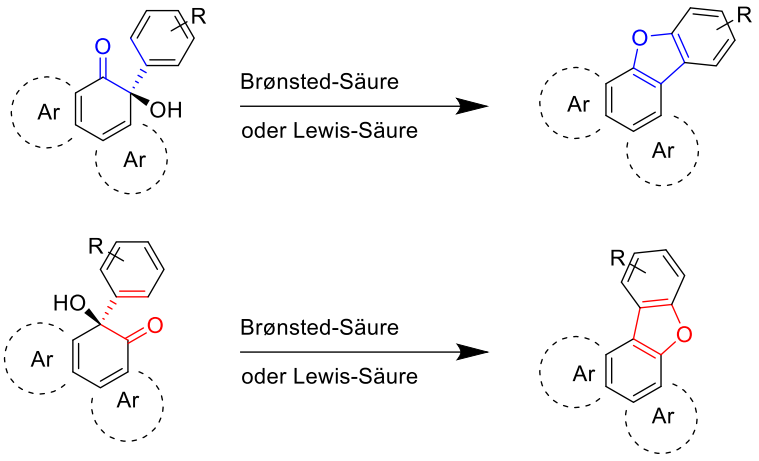
a) Isolierte Ausbeuten.

**Reaktionsbedingungen:** *i*) **19a-c** (1 Äq.), $Pd_2dba_3$ (2.5 mol%), SPhos (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.), Acetonitril/$H_2O$ (4:1), 80 °C, 20 h; *ii*) $Pd_2dba_3$ (5 mol%), SPhos (20 mol%), DIPA (10 Äq.), Phenylacetylen (1.8 Äq.), 80 °C, 5 h.

Die Produkte **20a-c** konnten in moderaten Ausbeuten von 36-55% erhalten werden. Das Produkt mit der *tert*-Butylgruppe **20b** (36%) und die $CF_3$-Gruppe **20c** (38%) weisen fast identische Ausbeuten auf. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten, die durch die anfängliche Sonogashira-Reaktion eingeführt wurden, keinen Einfluss auf die Ausbeute der Zyklisierung haben. Das Derivat **20a** ist, gemessen an der Ausbeute, noch am ehesten mit den Thiophen-basierten Derivaten vergleichbar. Insgesamt verläuft die Pd-katalysierte Zyklisierung am Benzen-System im Vergleich in moderateren Ausbeuten.

### 3.3.3 Einleitung der Zyklisierung zu den Benzofuran-Derivaten

Die Synthese verschiedener tertiärer *α*-Hydroxycarbonyle wurde im vorherigen Abschnitt im Detail beschrieben. Durch die Abspaltung der Hydroxygruppe durch Säuren können Benzofuran-Derivate synthetisiert werden. Diese Synthesestrategie ist in Schema 24 veranschaulicht.




**Schema 24:** Synthesestrategie zu Darstellung von Benzofuran-Derivaten.

An dieser Stelle lohnt sich ein Blick auf das Benzofuran als einfachsten Vertreter dieser Substanzklasse. Benzofuran kommt in der Natur in Steinkohleteer vor.[106] Klassisch chemisch wird Benzofuran durch eine zweistufige Reaktion gewonnen. Als erstes wird nasschemisch 2-Hydroxybenzaldehyd mit Chlor-Essigsäure in Gegenwart von Natriumhydroxid zu 2-(2-Formylphenoxy)essigsäure alkyliert und anschließend mit Natriumhydroxid in Essigsäureanhydrid und Eisseig zu Benzofuran zyklisiert.[107] Ältere Synthesevorschriften berichten von der Herstellung ausgehend von Cumarin durch eine anfängliche Bromierung und anschließender Decarboxylierung[108], oder der Durchleitung von Cumarindampf durch ein Eisenrohr bei 860 °C[109]. Ferner, die Synthese von Phenanthro[9,10-*b*]benzofuran-Derivaten, welche unter anderm im nachfolgendem Kapitel beschrieben wird, wurde erstmals von H. Ofenburg und seinen Mitarbeitern publiziert, die sie durch Photozyklisierung von 2,3-Diphenylbenzo[*b*]furanen realisierten.[110] Eine erst kürzlich veröffentlichte Arbeit berichtet von einer „One-Pot"-Synthese ausgehend von Benzoesäure-Derivaten mit Diaryliodonium-Salzen, die über eine Pd-katalysierte Tandem C-H-Arylierung/Decarboxylierung-Annullierung, die unter anderem zu Phenanthro[9,10-*b*]benzofuran führt.[111] Das Schwefelanalogon Benzo[*b*]phenanthro[9,10-*d*]thiophen ist zugänglich durch die Pd-Annulierung von 9,9-Dimethyl-9-stannafluoren in Gegenwart von Dibromarenen erreichbar.[112] Für diese Substanzklassen sind die Zugangsmöglichkeiten gut untersucht. Das Interesse dieser Moleküle hat die letzten Jahrezente erhöhtes Interesse erfahren, unter anderem aufgrund ihrer Einsatzmöglichkeiten als hoch effizienter OLEDs.[113] Darüber hinaus besitzen Moleküle mit einem Benzofuran[*b*,*d*,]furan-Gerüst pharmakologische Eigenschaften, wie

beispielsweise das Vialinin B, dass ein starkes Hemmungspotenzial gegenüber der Produktion des Tumornekrosefaktors (TNF)-$\alpha$ in Zellen der basophilen Leukämie von Ratten.[114] In Abbildung 16 ist Vialinin B gezeigt.

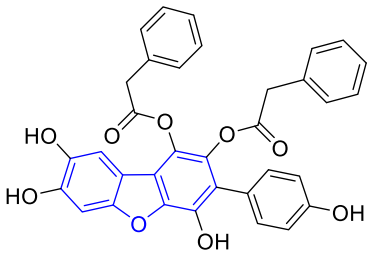


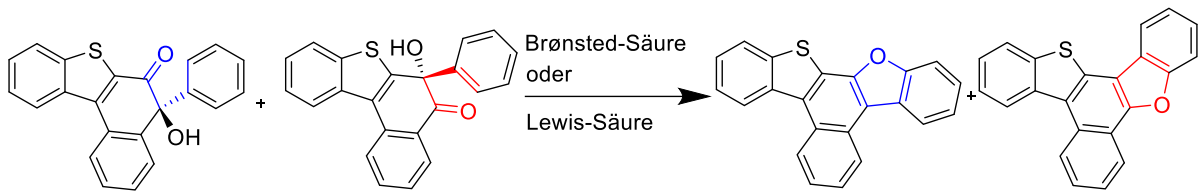

**Abbildung 16:** Struktur von Vialinin B.

Ausgehend der hergestellten tertiäreren $\alpha$-Hydroxycarbonyle im Kapitel 3.3.2 lassen sich die Produkte mittels Brønsted- oder Lewis-Säuren zu Benzofuran-Derivaten zyklisieren. Diese Methode wurde untersucht und optimiert. Anschließend wurden aufgrund der Einsatzmöglichkeiten als OLEDs UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmessungen und zusätzlich zyklovoltammetrische Messungen, sowie DFT-Berechnungen durchgeführt.

### 3.3.4 Ergebnisse

Zunächst ist es wichtig zu erwähnen, dass eine große Anzahl an Testreaktionen und Optimierungen der tertiäreren $\alpha$-Hydroxycarbonyle **16a** und **17a** aus der Mischung beider erfolgten, da zu diesem Zeitpunkt das Trennungsproblem noch nicht gelöst war (s. Tabelle 15, Kapitel 3.3.2). Daher sind in der folgenden Tabelle 26 die Gesamtausbeuten angegeben.

**Tabelle 26:** Testreaktionen der Synthesen von **21a** und **22a** aus der Mischung **16a** und **17a**.[a)]




**16a** **17a** **21a** **22a**

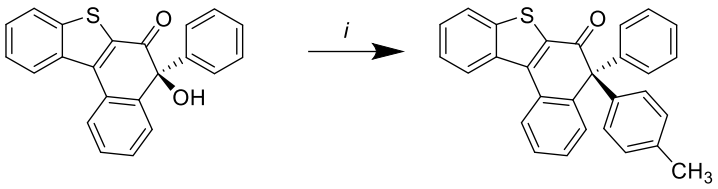
| | Säure [Äq.] | Lösungsmittel | Temp./Zeit | Gesamtausbeute |
|---|---|---|---|---|
| **1** | TFA [5] | HFIP | RT, 2 h | -[b)] |
| **2** | Essigsäure [5] | HFIP | RT, 2 h | -[b)] |
| **3** | TfOH [60] | - | 0 °C, 30 min | Zersetzung |
| **4** | MsOH [60] | - | 100 °C/1 h | Zersetzung |
| **5** | MsOH [15] | Touol | RT-100 °C, 3 h | Spuren/Zersetzung |
| **8** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | Toluol | 100 °C/1 h | 21% |
| **9** | *p*TsOH· $H_2O$ [15] | Xylol | 140 °C/3 h | 14% |
| **10** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | Toluol | 85 °C/1 h | Kein Produkt |
| **11** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | HFIP | 0-60 °C/3 h | Kein Produkt |
| **12** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | Toluol | 100 °C/24 h | 17% |
| **13** | *p*TsOH · $H_2O$ [5] | Toluol | 0 °C/1 h | Zersetzung |
| **14** | MsOH [5] | Toluol | -60 °C/1 h | Spuren/Zersetzung |

a) Isolierte Gesamtausbeuten; b) Startmaterial zurückgewonnen.

In den Testreaktionen wurden diverse Brønsted-Säuren wie Trifluoressigsäure, Essigsäure, Trifluormethansulfonsäure (TfOH), MsOH und *p*TsOH · $H_2O$ eingesetzt. Aufgrund der geringen Säurestärken der TFA und Essigsäure in HFIP (Eintrag 1 und 2) wurden die Startmaterialien zurück gewonnen und kein Produkt entstand. Der Einsatz von reiner TfOH bei 0 °C in Toluol (Eintrag 13) führten zur Zersetzung der Startmaterialien (Eintrag 3), was auf den hohen $pK_s$-Wert zurück zu führen ist.[115] Dasselbe geschah in Gegenwart von MsOH (Eintrag 4 und 14). Eine Gesamtausbeute von 21% konnten isoliert werden (Eintrag 8). Der Wechsel auf Xylol bei 140 °C verringerte die Gesamtausbeute auf 14% (Eintrag 9). Geringere Reaktionstemperaturen wie 85 °C in Toluol (Eintrag 10), 60 °C in HFIP

(Eintrag 11) und die Erhöhung der Reaktionszeit auf 24 h in Toluol bei 100 °C zeigten keinen positiven Einfluss auf die Gesamtausbeute.

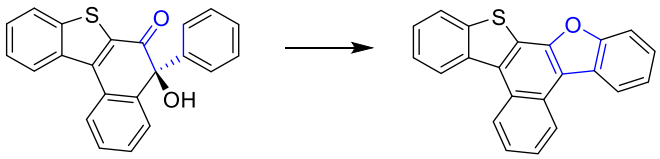
An dieser Stelle ist es wichtig auf die Nebenreaktion einzugehen, die bei dieser Art der Zyklisierung auftritt. Neben der Zyklisierung kann eine nukleophile Substitution stattfinden, bei der die Hydroxygruppe durch das Lösungsmittel Toluol ersetzt wird (s. Schema 25).[5] Der Einsatz von reaktionsträgeren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Benzotrifluorid, kann das Auftreten dieser Nebenreaktion verringern.




**Schema 25:** Nukleophile Substitution als Nebenreaktion.[5]

Die Testreaktionen aus der Tabelle 26 gaben Hinweise, welche Brønsted-Säuren einen positiven Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben. Nachdem es gelang die Produkte **16a** und **17a** zu trennen, konnten gezieltere Optimierungen vorgenommen werden. Die Optimierungsdaten sind in der Tabelle 27 zusammengefasst.

**Tabelle 27:** Optimierung der Synthese von **21a**.[a)]




**16a** **21a**

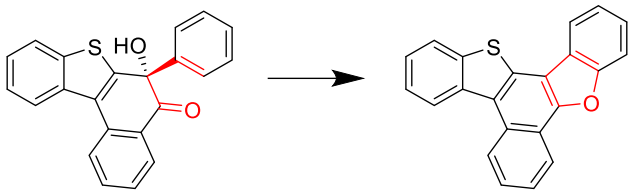
| | Brønsted/Lewis-Säure [Äq.] | Lösungsmittel | Temp./Zeit. | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|
| **1** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | Toluol | 100 °C/1 h | 25% |
| **2** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | Benzotrifluorid | 100 °C/1 h | 31% |
| **3** | $Sc(OTf)_3$ [2] | Toluol | 100 °C/1 h | 70% |
| **4** | $Y(Otf)_3$ [2] | Toluol | 100°C/1 h | - |

a) Isolierte Ausbeuten.

Durch die Testreaktionen der Tabelle 26 wurde *p*TsOH · $H_2O$ als favorisierte Brønsted-Säure ermittelt. In Eintrag 1 wurde diese in Toluol bei 100 °C über eine Stunde mit dem Startmaterial **16a** zur Reaktion gebracht und es wurde eine Ausbeute von 25% erzielt. Um die zuvor erwähnte unerwünschte Nebenreaktion des Lösungsmittels Toluol zu minimieren, wurde das weniger reaktive Lösungsmittel Benzotrifluorid in Eintrag 2 eingesetzt. Die Ausbeute erhöhte sich minimal auf 31%. Neben Brønsted-Säuren können ebenfalls Lewis-Säuren für diese Art der Zyklisierung eingesetzt werden. Scandium(III)-Trifluormethansulfonat ($Sc(OTf)_3$) in Toluol erhöhte die Ausbeute auf 70% (s. Eintrag 3). Zum Vergleich wurde auch Yittrium(III)-Trifluormethansulfonat eingesetzt (Eintrag 4). Die Reaktionskontrolle zeigte jedoch kein Produkt.

Schließlich wurde eine Optimierung der Darstellung von **22a** mithilfe dieser Erkenntnisse vorgenommen. Die Ergebnisse sind der Tabelle 28 zu entnehmen.

**Tabelle 28:** Optimierung der Synthese von **22a**.[a)]




**17a** **22a**

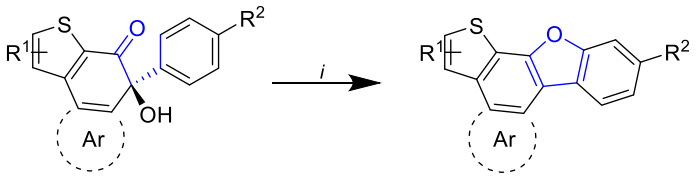
| | Säure [Äq.] | Lösungsmittel | Temp./Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|
| **1** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | Toluol | 100 °C/1 h | 6% |
| **2** | $Sc(OTf)_3$ [2] | Toluol | 100 °C/1 h | 45% |

a) Isolierte Ausbeuten.

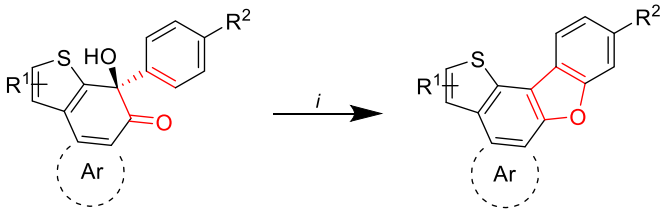
Im Vergleich zum Isomer **21a** ist die Ausbeute von **22a** mit 6% unter gleichen Reaktionsbedingungen mit der Brønsted-Säure *p*TsOH · $H_2O$ (Eintrag 1) wesentlich geringer. Durch $Sc(OTf)_3$ eröhte sich die Ausbeute auf 45%.

Die deutlich höheren Ausbeuten der Lewis-Säure $Sc(OTf)_3$ im Gegensatz zu den getesteten Brønsted-Säuren, veranlasste die Anwendbarkeit der Methode mit diesem System zu untersuchen. In der folgenden Tabelle 29 sind Ergebnisse der Zyklsierungen protokolliert.

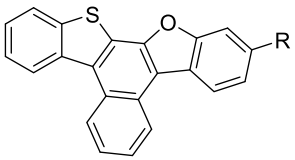
**Tabelle 29:** Darstellung der Benzofuran-Derivate.[a)]

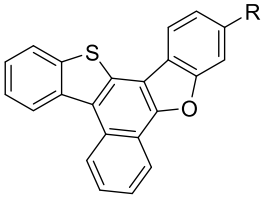



**16a-d, 16f-g** **21a-c**

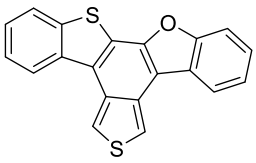


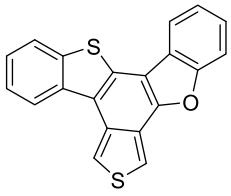

**17a-d, 17f-g** **22a-c**



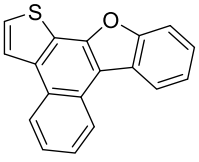



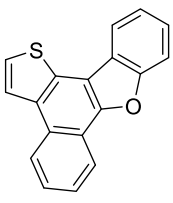

| | | | |
|---|---|---|---|
| **21a)** R = H | 70% | **22a)** R = H | 47% |
| **21b)** R = F | 81% | **22b)** R = F | 58% |
| **21c)** R = $OCH_3$ | 93% | **22c)** R = $OCH_3$ | 95% |




**23)** -[b)] **24)** -[b)]




**25)** -[b)] **26)** -[b)]

a) Isolierte Ausbeuten; b) Zersetzung des Startmaterials. (An dieser Stelle ein Dankeschön an meine Kollegin Alexandra Khomutetckaia für ihre Hilfe bei der Durchführung)

Wie der Tabelle 29 zu entnehmen ist, konnten sechs Produkte in moderaten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Die Startmaterialien, bei denen durch die anfängliche Sonogashira-Reaktion Substituenten in *para*-Position eingeführt wurden (**16a**, **16c**, **16d**, **17a**, **17c**, **17d**), konnten erfolgreich umgesetzt werden. Das aus der Optimierung erhaltene unsubstituierte Produkt **21a** wurde in einer guten Ausbeute von 70% isoliert. Das dazugehörige Konstitutionsisomer **22a** hingegegen konnte in einer Ausbeute von 47% erhalten werden. Der elektronenziehende Substituent Fluor konnte in Produkt **21b** erfolgreich mit 81% isoliert werden. Das Konstitutionsisomer **22b** wies eine Ausbeute von 58% auf. Die Derivate mit den Methoxygruppen als $\pi$-Donor in den Produkten **21c** und **22c** konnten in nahezu quantitativen Ausbeuten von 93% im Falle von **21c** und 95% von **22c** erhalten werden. Hier scheint sich der +M-Effekte sehr positiv auf die Ausbeuten auszuwirken. Desweiteren ließen sich die Startmaterialien **16f** bzw. **17f** und **16g** bzw. **17g** nicht zu ihren Zyklisierungsprodukten umsetzen, da Zersetzungen bzw. nur Nebenreaktionen stattfanden. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte zusätzlich die Verbidnung **22a** bestätigt werden (s. Abbildung 17).

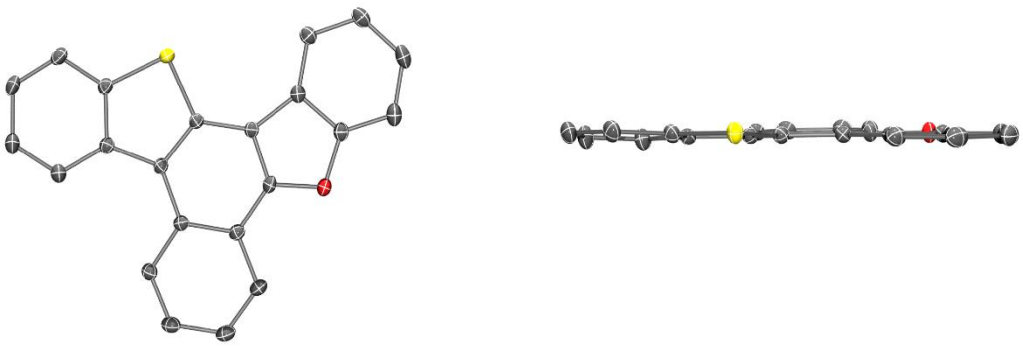
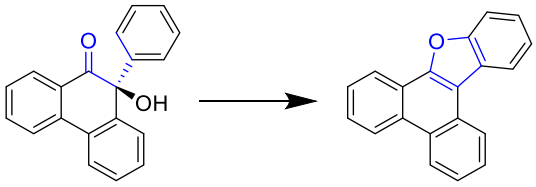


**Abbildung 17:** Röntgenkristallstruktur von **22a**.

Die Benzothiophen-Einheit ist mit 1.52° sehr leicht aus der Ebene herausgedreht. Die Benzofuran-Einheit im Vergleich zu 0,67°. Dadurch ist die Verbindung nicht ganz planar ausgerichtet.

Neben den Benzothiophen-Derivaten wurden ebenfalls die Benzen-Derivate der gleichen Zyklisierungsmethode unterzogen. Zunächst wurde eine kurze Optimierung am Beispiel von **20a** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 30 zusammengefasst.

**Tabelle 30:** Optimerungsdaten der Synthese von **27a**.[a)]

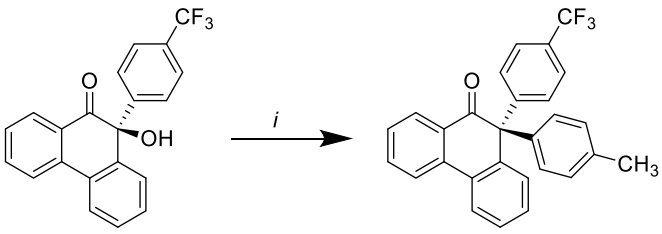



**20a** **27a**

| | Brønsted- oder Lewis-Säure [Äq.] | Lösungsmittel | Temp./Zeit | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|
| **1** | *p*TsOH · $H_2O$ [15] | Toluol | 100 °C/1 h | 3% |
| **2** | *p*TsOH · $H_2O$ [20] | Toluol | 100 °C/1 h | 5% |
| **3** | $Sc(OTf)_3$ [2] | Toluol | 100 °C/1 h | 10% |

a) Isolierte Ausbeuten.

Es wurde die Brønsted-Säure *p*TsOH · $H_2O$ mit 15 Äq und 20 Äq. In Toluol bei 100 °C für eine Stunde am Startmaterial **20a** getestet (Eintrag 1 und 2). Das Produkt **27a** wies mit 3% und 5% jedoch unzureichende Ausbeuten auf. Auch der Einsatz von $Sc(OTf)_3$ konnte die Ausbeute nur auf 10% erhöhen. Es wurde daraufhin entschieden die Reaktionsbedingungen von Eintrag 3 auf das Startmaterial **20c** anzuwenden (s. Schema 26).



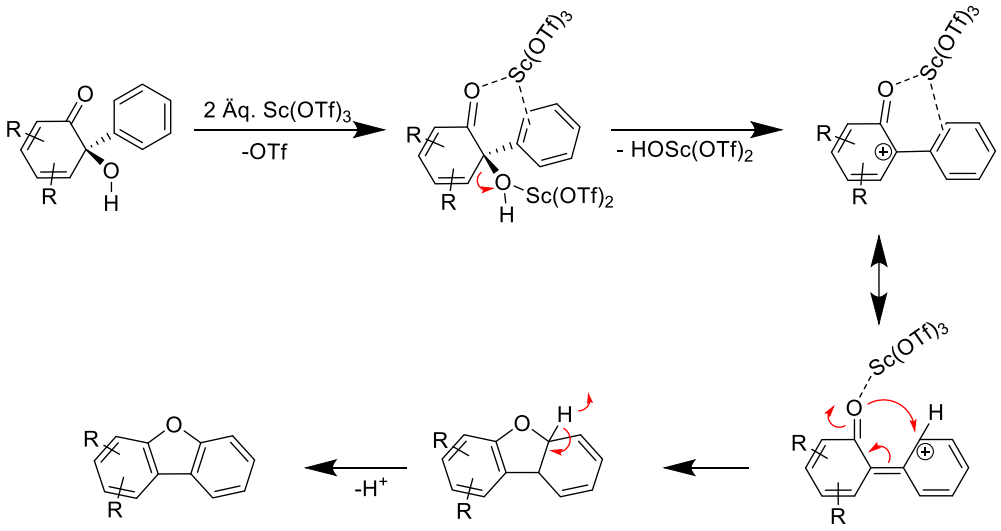

**20c** **27b**
44%

**Schema 26:** Nukleophile Substitution an **20c** durch das Lösungsmittel Toluol.

**Reaktionsbedingungen (*i*): 20a** (1 Äq.), $Sc(OTf)_3$ (2 Äq.), Toluol, 100 °C, 1 h.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen an **20c** konnte kein Zyklisierungsprodukt erhalten werden. Stattdessen lief eine nukleophile Substitution ab, in der die Hydroxygruppe durch das Lösungsmittel Toluol ersetzt und das Produkt **27b** isoliert wurde. Eine Testreaktion mit Benzotrifluorid als Lösungsmittel ergab nur Spuren des Produkts.

Für ein besseres Verständnis der Zyklisierung wird in Schema 27 ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.




**Schema 27:** Postulierter Reaktionsmechanismus der Zyklisierung vermittelt durch $Sc(OTf)_3$.

Die Scandium(III)-Triflat Einheiten koordinieren jeweils an den Sauerstoffatomen. Nachdem $HOSc(OTf)_2$ abstrahiert wird, entsteht eine positive Ladung die so im Gleichgewicht steht, dass die in den Phenylring übergehen kann. Das freie Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs greift nun am positiv geladenen Kohlenstoff an. Der an diesem Kohlenstoff gebundene Wasserstoff wird im Anschluss abstrahiert und das Produkt wird gebildet.

Desweiteren wurden UV-VIS- und Emissionsspektren aufgenommen. In Abbildung 18, 19 und 20 sind alle Zyklisierungsprodukte dargestellt und die Daten in Tabelle 31 zusammengefasst (diese ist nach den Disskussionen der Graphen gezeigt). Die in Dichlormethan gemessenen Produkte sind farblich passend unter den Abbildungen dargestellt.

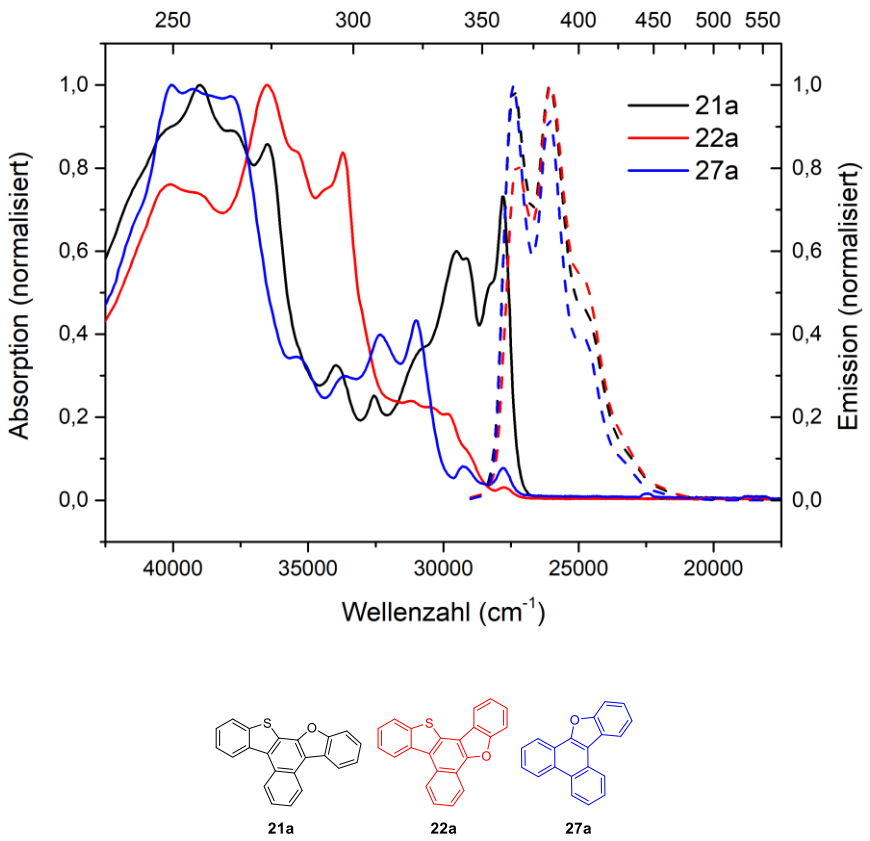



**Abbildung 18:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **21a**, **22a** und **27a**.

In Abbildung 18 sind die Absorptions- und Emmisionsspektren der unsubstituierten Derivate **21a**, **22a** und **27a** abgebildet. Die Derivate zeigen Maxima im Bereich zwischen 296 nm bis 360 nm. Die Maxima mit der höchsten Rotverschiebung im Absorptionsspektrum liegen jeweils bei 360 nm, wobei das Maximum für das Derivat **21a** eine starke Intensität zeigt, während eine geringe Intensität für das Konstitutionsisomer **22a** und das Derivat **27a** detektiert werden konnte. Die Emissionspektren offenbaren eine hohe Analogie mit zwei Maxima bei 365 nm und 383 nm, wobei letzteres für jedes Produkt eine Schulter besitzt.

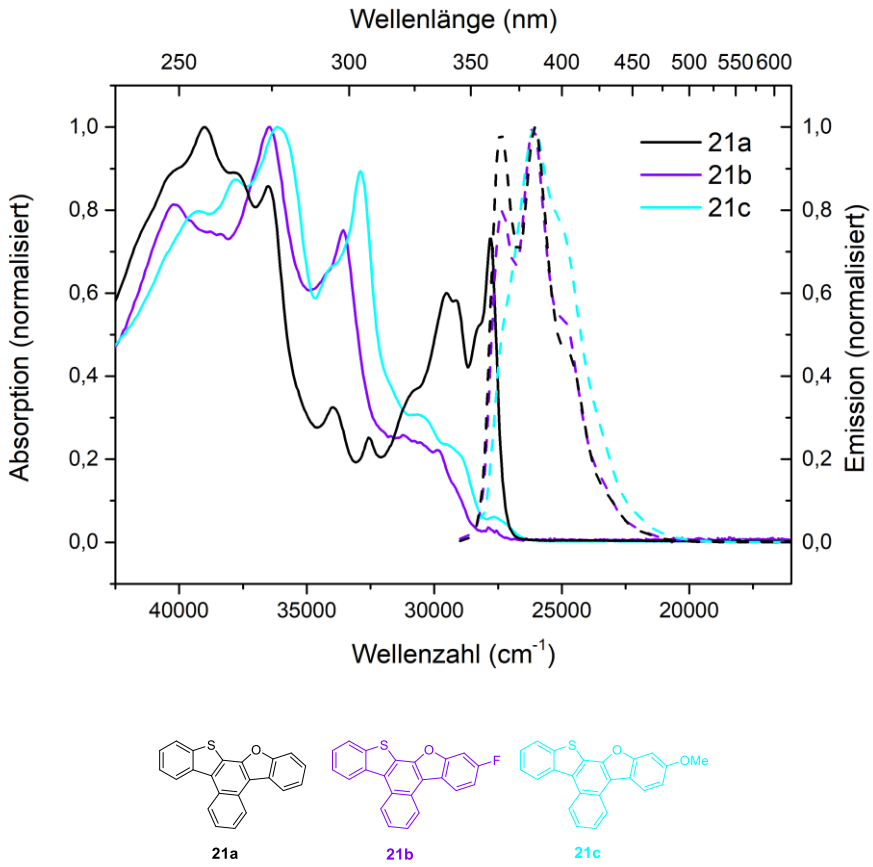



**Abbildung 19:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **21a**, **21b** und **21c**.

Desweiteren sind in Abbildung 19 die Absorptions- und Emmisionsspektren der Derivate **21b** und **21c** im Vergleich zu **21a** abgebildet. Auch hier liegen die Maxima im Bereich zwischen 296 nm bis 362 nm, wobei hier die Intensität der Maxima mit den höchsten Wellenlängen geringe Intensitäten für das Fluor-Derivat **21b** und das Methoxy-Derivat **22c** zeigen (vgl. **21c** und **22c**) während das unsubstituierte Produkt **21a** erhöhte Intensität zeigt. In den Emissionsspektren fällt auf, dass das Fluor-Derivat **21b** zwei Maxima bei 365 nm und 383 nm (mit einer Schulter) zeigt, während das Methoxy-Derivat **21c** ein breites Signal besitzt mit einem Maximum bei 383 nm (mit einer Schulter). Dies lässt den Schluss zu, dass die Lage des Schwefels in Relation zum Sauerstoff folglich einen Einfluss auf die Emissionsfähigkeit der Substanzen **21c** und **22c** hat.

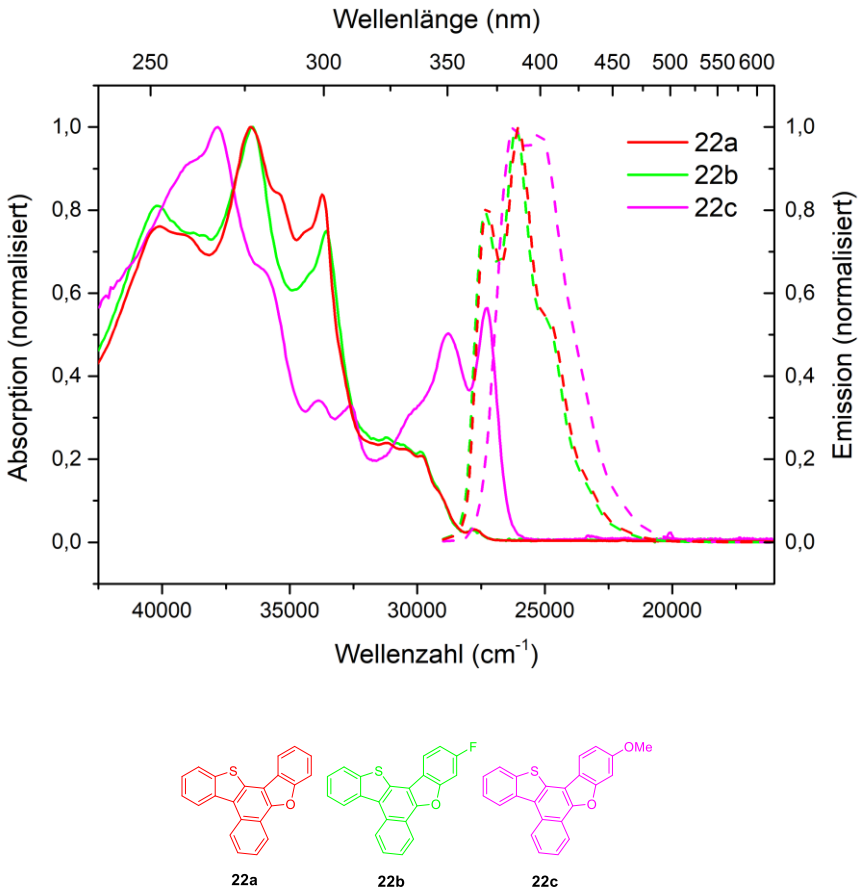



**Abbildung 20:** Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **22a**, **22b** und **22c**.

In Abbildung 20 sind die Absorptions- und Emmisionsspektren der Derivate **22b** und **22c** im Vergleich zu **22a** dargestellt. Während das Absortpionsspektrum des Fluor-Derivats (**22b**) dem des unsubstituierten Produkts **22a** gleicht, zeigt das Methoxy-Derivat **22c** eine höhere Intensität der Maxima mit einer Rotverschiebung von circa 6 nm zu 347 nm und 366 nm. In den Emissionsspektren fällt auf, dass **22a** und **22b** fast identische Verläufe der Graphen aufweisen mit zwei Maxima bei 366 nm und 383 nm. Die beiden Maxima des Methoxy-Derivats **22c** zeigen eine Rotverschiebung zu höheren Wellenlängen um 17 nm bzw. 14 nm zu 383 nm und 397 nm. Allgemein sind die Feinstrukturen in den Spektren der gemessenen Substanzen mit literaturbekannten (Benzo)Furanen vergleichbar.[116] Die optische Bandlücke $E_{[0\text{-}0]}$ wurde aus den Schnittpunkten der Absorptions- und Emissionsspektren abgeschätzt. Mit Werten zwischen 3.3-3.5 eV liegen sie im Bereich gängiger organischer Halbleiter (< 4 eV).[87]

Die nachfolgende Tabelle 31 beinhaltet die Daten der Messungen. Zusätzlich wurden zyklovoltrametrische Messungen und DFT-Rechnungen vorgenommen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in dieser Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 31:** Spekroskopische Daten der Verbindungen **21a**, **21b**, **21c**, **22a**, **22b**, **22c** und **27a**.

| Derivat | **21a** | **21b** | **21c** | **22a** | **22b** | **22c** | **27a** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_{1,abs}$ [nm] | 296 | 298 | 304 | 297 | 298 | 298 | 309 |
| $\log\varepsilon_{\lambda1}$[a)] | 6,51 | 6,88 | 6,95 | 6,92 | 6,87 | 6,52 | 6,60 |
| $\lambda_{2,abs}$ [nm] | 307 | | | 320 | | 307 | 322 |
| $\log\varepsilon_{\lambda2}$[a)] | 6,40 | | | 6,38 | | 6,53 | 6,64 |
| $\lambda_{3,abs}$ [nm] | 339[b)] | 335 | | | 335 | 347[b)] | 342 |
| $\log\varepsilon_{\lambda3}$[a)] | 6,78 | 6,34 | | | 6,34 | 6,70 | 5,91 |
| $\lambda_{4,abs}$ [nm] | 360 | 360 | 362 | 360 | 360 | 366 | 360 |
| $\log\varepsilon_{\lambda4}$[a)] | 6,86 | 5,55 | 5,78 | 5,49 | 5,52 | 6,75 | 5,89 |
| $\lambda_{max1,em}$ | 365 | 365 | | 366 | 366 | 383 | 365 |
| $\lambda_{max2,em}$ | 384 | 383[b)] | 383[b)] | 384[b)] | 383[b)] | 397 | 383[b)] |
| $E_{(0-0)}$ [eV][c)] | 3,43 | 3,53 | 3,50 | 3,52 | 3,52 | 3,34 | 3,50 |
| $E_{(S+/S)}$ [V][d)] | 1,01 | | | 1,06 | | | |
| $E_{Homo\ (CV)}$[eV][e)] | -5,81 | | | -5,86 | | | |
| $E_{LUMO\ (CV)}$[eV][f)] | -1,83 | | | -1.78 | | | |
| $E_{Homo\ (DFT)}$[eV][g)] | -5,73 | | | -5,73 | | | |
| $E_{LUMO\ (DFT)}$[eV][g] | -1,84 | | | -1,63 | | | |
| $E_{gap}$ [eV][g)] | 3,89 | | | 4.1 | | | |
| $\varphi_{fluo}$ [%][h)] | 24 | 41 | 20 | 40 | 41 | 60 | 52 |

a) $10^{-5}$ L $mol^{-1}$ b) Das Maximum weist eine Schulter auf; c) Gemessen in Dichlormethan und bestimmt durch tangentiale Extrapolation des Schnittpunkts von Absorptions- und Emissionsspektrum; d) Bestimmt aus dem Oxidationspotential. Gemessen in $CH_2Cl_2$, 0,1 M $Bu_4NPF_6$, Glassy Carbon-Arbeitselektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard; e) Bestimmung aus dem Potential mit Ferrocen (4,8 eV) als Referenz[117]; f) Berechnet aus $E_{LUMO\ (CV)} = 1.16E_{(0-0)} - E_{HOMO\ (CV)}$ [118] ; g) Werte aus der DFT-Berechnung; h) Berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat (Anregung bei 330 nm) in 0,05 $mol \cdot L^{-1}$ $H_2SO_4$ als externer Standard ($\varphi_{fluo}$ 0,52).[88]

Die ermittelten Quantenausbeuten der untersuchten Verbindungen betragen zwischen 20-60%. Das Methoxy-Derivat **22c** besitzt mit 60% den höchsten und das Konstitutionsisomer **21c** mit 20% den geringsten Wert. Die Abhängigkeit der Lage des Schwefels in Relation zum Sauerstoff scheint einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften zu haben. Auch bei den unsubstituierten Produkten **21a** (24%) und **22a** (40%) ist diese Abhängigkeit zu beobachten. Die Fluor-Derivate **21b** (41%) und **22b** (41%) besitzen dieselbe Quantenausbeute und bestätigen nicht diesen Trend. Produkt **27a** hat eine Quantenausbeute von 52%.

Um einen Einblick in die elektrochemischen Eigenschaften zu bekommen, wurden zyklovoltametrische Messungen der Derivate **21a** und **22a** durchgeführt. Abbildung 21 zeigt für **21a** ein reversibles

Oxidationspotential von 1,01 V vs. $Fc^+/Fc$. Außerdem gibt es ein schwaches zweites reversibles Oxidationspotential bei 1,25 V vs. $Fc^+/Fc$. **22a** hat ein reversibles Oxidationspotential bei 1.06 eV vs. $Fc^+/Fc$ und ein zweites schwaches reversibles Oxidationspotential bei 1,24 eV vs. $Fc^+/Fc$. Mithilfe der Oxidationspotentiale lassen sich die Energien Höchstbesetzten-Orbitale berechnen.[117] Das Derivat **21a** hat eine HOMO-Energie von von 5,81 eV (berechnet -5,73 eV, s. Tabelle 28) und **22a** -5,86 eV (berechnet -5,73 eV). Die geringen Abweichungen der experimentellen und theoretischen Ergebnisse können aus dem gewählten Basissatz bei der DFT-Kalkulation resultieren. Ein weitere Möglichkeit ist, dass die Durchführung der CV in einem Lösungsmittel, die DFT-Berechnung jedoch im Vakuum stattfand.

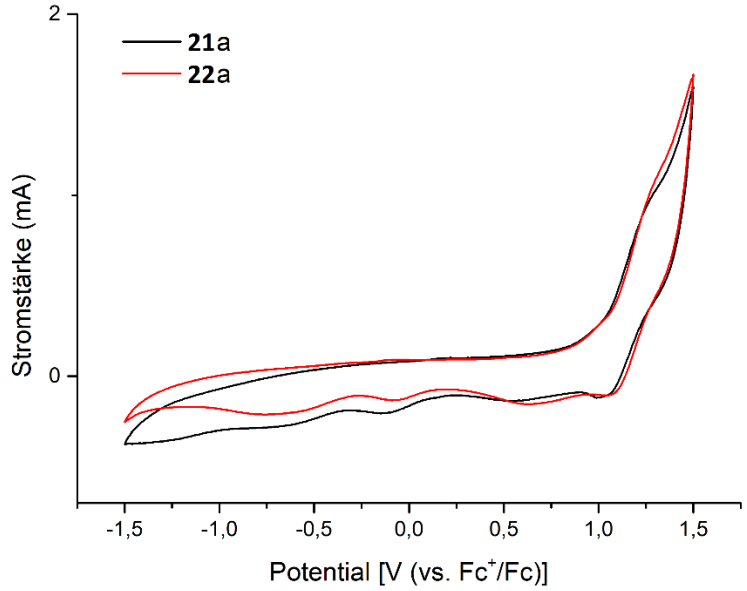



**Abbildung 21:** Zyklovoltammogramm der Verbindungen **21a** und **22a**.

# 4 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an fünf Projekten geforscht und dabei Synthesestrategien entwickelt, die zu den anfangs in Abbildung 1 erwähnten Verbindungsklassen führten. Es wurden aus einfachen, kommerziell erhältlichen oder aber selbst hergestellten polyhalogenierten Startmaterialien durch Pd-katalysierten Kreuzkupplungen oder Oxidationen funktionalisierte Ausgangsstoffe synthetisiert. Diese wurden durch insgesamt vier verschiedene Zykliserungsmethoden zu polyzyklischen Heterozyklen umgesetzt. Das Herzstück dieser Dissertation ist eine neu entwickelte Syntheseroute, die mit zwei aufeinanderfolgenden Zyklisierungsmethoden den Zugang zu gleichzeitig vier neuwertigen Konstitutionsisomeren ermöglicht.

Im ersten Projekt wurden neuwertige 10,11-substituierte Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivate in guten bis sehr guten Gesamtausbeuten synthetisiert. Die entstandenen Produkte **6a-h** resultierten in Isomerengemischen, welche sich durch ihre große Ähnlichkeit säulenchromatographisch nicht trennen ließen. Eines der Endprodukte (**6h**) konnte isomerenrein gewonnen werden. Die Versuche durch Hydrierungen die Stereozentren zu entfernen schlugen fehl, da der Schwefel auf die Katalysatoren desaktivierend wirkt.

In den beiden darauffolgenden Projekten konnten die Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivate **10a-l** in guten bis sehr guten Ausbeuten und Dibenzo[*c,h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivate **12a-f** als Konstitutionsisomere in moderaten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Durch die Bestimmung der optischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen konnten Quantenausbeuten von 0.2-11% ermittelt werden, wobei Derivat **10j** mit 11% den höchsten Werten besaß. Außerdem konnten die optischen Bandlücken mit Werten zwischen 3,04-3,18 eV bestimmt werden, die im Bereich von gängigen organischen Halbleitern liegen.

Die letzten beiden Projekte beinhalten die Entwicklung einer neuen Syntheseroute, in der aus 1,2-Dionen Benzofurane hergestellt werden konnten. Ausgehend von 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen konnten zunächst diverse tertiäre $\alpha$-Hydroxycarbonyle synthetisiert werden, die im Anschluss durch die Lewis-Säure $Sc(OTf)_3$ zu den korrespondierenden Benzofuranen zyklisiert werden konnten. Tertiäre $\alpha$-Hydroxycarbonyle die Thiophen-Bestandteile besitzen, konnten dabei nicht zyklisiert werden. Auch hier wurden durch die Bestimmungen der optischen Eigenschaften ausgewählter Beispiele Quantenausbeuten ermittelt. Mit beeindruckenden Werten von 20-60% hatte das Methoxy-Derivat **22c** mit 60% den höchsten Wert. Desweiteren wurden für die Derivate **21a** und **22a** zyklovoltrametrische Messungen durchgeführt, um einen Einblick in ihre elektrochemischen Eigenschaften zu gewinnen. Dabei konnten die Energien der HOMOs bestimmt werden, die mit den zyklovoltrametrischen bestimmten Werten mit einer geringen, zu erwartenden Abweichung,

übereinstimmten. Desweiteren konnten die optischen Bandlücken mit Werten zwischen von 3,34-3,53 eV bestimmt werden, die im Bereich von gängigen organischen Halbleitern liegen.

Die Pd-katalyierte Zyklisierung wurde in dieser Arbeit am vorliegenden System zum ersten Mal dokumentiert. Ähnliche Reaktionen an 1,2-Dionen sind zwar literaturbekannt, aber noch wenig untersucht. Durch die Bestätigung der allgemeinen Anwendbarkeit, läd dieser Reaktionstyp zu genauren Untersuchungen ein, um die Reaktion besser kontrollieren zu können und auf verschiedene Systeme mit zwei benachbarten Brom-Einheiten zu expandieren.

# 5 Anhang

## 5.1 Literaturverzechnis


[1] R. Barroso, M.-P. Cabal, R. Badía-Laiño, C. Valdés, *chemistry* **2015**, *21*, 16463–16473.

[2] Y. Y. T. Jin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5259–5262.

[3] T. Q. Hung,T. T. Dang, A. Villinger, T. van Sung, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9041–9044.

[4] T. K. Chen., W. T. Flowers, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1139–1140.

[5] J. Z. L. Chen, *Chem.: Asian J* **2012**, *7*, 2510–2515.

[6] S. Pathania, R. K. Narang, R. K. Rawal, *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *180*, 486–508.

[7] S. Tehranchian, T. Akbarzadeh, M. R. Fazeli, H. Jamalifar, A. Shafiee, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 1023–1025.

[8] K. I. Molvi, V. Sudarsanam, M. M Patel, N. Haque, *J Enzyme Inhib Med Chem .* **2008**, *23*, 819–828.

[9] R. K. Russel, J. B. Press, R. A. Rampulla, J. J. McNally, R. Fallotico, J. A. Kaiser, D. A. Bright, A. Tobia **1988**, 1786–1793.

[10] Z. Chen, T. C. Ku, K. L. Seley-Radtke, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 4274–4276.

[11] C. Kim, K. S. Choi, J. H. Oh, H.-J. Hong, S.-H. Han, S. Y. Kim, *Front. Chem.* **2015**, 2401–2409.

[12] J.-S. Wu,S S.-W. Cheng, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Chem. Soc. Rev* **2015**, *44*, 1113–1154.

[13] R. Shah, P. K. Verma, *Chem. Cent. J.* **2018**, *12*, 137.

[14] W. Xie, B. Li, X. Cai, M. Li, Z. Qiao, X. Tang, K. Liu, C. Gu, Y. Ma, S.-J. Su, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 276.

[15] T. Anderson, *Liebigs Ann.* **1851**, 32–38.

[16] S. X. Lin, M. A. Curtis, J. Sperry, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2020**, *28*, 115820.

[17] Y. Hamada, in: *Pyridine* (Ed.: P. P. Pandey), InTech **2018**.

[18] J. T. Starr, R. J. Sciotti, D. L. Hanna, M. D. Huband, L. M. Mullins, H. Cai, J. W. Gage, M. Lockard, M. R. Rauckhorst, R. M. Owen, M. S. Lall, M. Tomilo, H. Chen, P. McCurdy, M. R. Barbachyn, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5302–5306.

[19] A. Basnet, P. Thapa, R. Karki, H. Choi, J.-H. Choi, M. Yun, B.-S. Jeong, Y. Jahng, Y. Na, W.-J. Cho, Y. Kwon, C.-S. Lee, E.-S. Lee, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 42–47.

[20] R. Vrancken, J. Paeshuyse, A. Haegeman, G. Puerstinger, M. Froeyen, P. Herdewijn, P. Kerkhofs, J. Neyts, F. Koenen, *Antivir. Res.* **2008**, *77*, 114–119.

[21] M. D. Wittman, B. Balasubramanian, K. Stoffan, U. Velaparthi, P. Liu, S. Krishnanathan, J. Carboni, G. Aixin, R. Attar, M. Gottardis, C. Chang, B. Jacobs, Y. Sun, S. Hansel, M. Zoeckler, D. M. Vyas, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 974–977.

[22] Y. Ling, Z.-Y. Hao, D. Liang, C.-L. Zhang, Y. Wang, *Drug Des. Devel.* **2021**, *15*, 4289–4338.

[23] a) S.-J. Su, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2125–2130; b) Y. Sun, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1881–1886.

[24] a) Y. S. Park, D. J. Dibble, J. Kim, R. Lopez, E. Vargas, A. A. Gorodetsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3352–3355; b) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.

[25] J. H. Delcamp, A. Yella, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 376–380.

[26] Z.-C. Chen, L. Tong, Z.-B. Du, Z.-F. Mao, X.-J. Zhang, Y. Zou, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 2634–2638.

[27] R. Banerjee, *Int. J. Rev. Life. Sci.* **2012**, 7–16.

[28] Gopal Krishna Rao, K.N. Venugopala, P.N. Sanjay Pai, *J. Pharmacol. Toxicol.* **2007**, 481–488.

[29] a) J. Craigo, M. Callahan, R. Huang, A. Delucia, *Antivir. Res.* **2000**, *47*, 19–28; b) C. Cow, C. Leung, J. L. Charlton, *Can. J. Chem.* **2000**, 553–561.

[30] a) P. H. M. Peeters, L. Keinan-Boker, Y. T. van der Schouw, D. E. Grobbee, *Breast Cancer Res. Treat.* **2003**, 171–183; b) P. Knekt, H. Adlercreutz, H. Rissanen, A. Aromaa, L. Teppo, M. Heliövaara, *Br. J. Cancer* **2000**, *82*, 1107–1110.

[31] Y. Zhang, Z.-J. Xin, J.-J. Xue, Y. Li, *Chin. J. Chem* **2008**, 1461–1464.

[32] V. Meyer, *Chem. Ber.* **1883**, 14565-1478.

[33] a) A. Gandini, A. Silvestre, C. P. Neto, A. F. Sousa, M. Gomes, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 295–298; b) A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 1203–1379.

[34] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267–1300.

[35] G. V. Naccarelli, D. L. Wolbrette, H. M. Patel, J. C. Luck, *Curr. Opin. Cardiol.* **2000**, 64–72.

[36] W. Schroth, *Z. Chem.* **1989**, 204.

[37] C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 325–346.

[38] V. Grignard, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1900**, 1322–1324.

[39] K. Tamao, K. Sumatini, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 4374–4376.

[40] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a-144a.

[41] K. Y. M. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437.

[42] a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 5518; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 2320.

[43] a) E. N. S. Baba, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 6729; b) A. O. King, N. Okukado, E. Nesgishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 683; c) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, 1821.

[44] A. S. N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, 2457–2483.

[45] a) A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 9298; b) K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1998**, 461.

[46] a) C. A. Hutton, A. K. L. Yean, *Tetrahedron Lett.*, 7899; b) M. Nunes, A. L. Monteiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 1443.

[47] C. F. R. A. C. Lima, A. S. M. C. Rodrigues,V. L. M. Silva, M. S. Silva, L. M. N. B. F. Santos, *ChemCatChem* **2014**, 1291-1302.

[48] K. Sonogashira, Y. Tohada, N. Hagihara, *Tertahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.

[49] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313–3315.

[50] a) M. Oestereich, *The Mizroki-Heck Reaction*, Wiley, Chichester **2009**; b) P. Knochel, G. A. Molander, *fs,* 810th ed., Elvisier, Amsterdam **2014**; c) S. Bräse, A. de Meijere, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and more,* 533rd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2014**.

[51] J. E. Camp, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 425–433.

[52] C. González-Rodríguez, L. Escalante, J. A. Varela, L. Castedo, C. Saá, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1531–1533.

[53] J.-T. Hong, M.-J. Kang, H.-Y. Jang, *Bull Korean Chem Soc* **2010**, *31*, 2085–2087.

[54] H. Vieregge, H. J. T. Bos, T. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1959**, 664.

[55] a) G. Dennler,M. C. Scharber ,C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338; b) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719–1730.

[56] a) M. Huang, R. Yu, K. Xu, S. Ye, S. Kuang, X. Zhu, Y. Wan, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4485–4491; b) C. G. Zhen, Z.-K. Chen, Q.-D. Liu, Y.-F. Dai, R. Y. C. Shin, S.-Y. Chang, J. Kieffer, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2425–2429.

[57] C.- H. Chen, Y.-J. Cheng, C.-Y. Chang, C.-S. Hsu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8415–8424.

[58] F. Boberg, C.D. Czogalla, K.F. Torges, G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1598–1607.

[59] C.-D. C. F. Boberg, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* **1987**, 83–86.

[60] F. B. C.-D. Czogalla, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* **1988**, *35*, 127–131.

[61] a) R. Ferraccioli, D. Carenzi, E. Motti, M. Catellani, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 722–723; b) K. Matcha, A. P. Antonchick., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11960–11964; c) M. L. Y.-Q. Fang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 538–549.

[62] V. K. Aggarwal, E. Alonso, I. Bae, G. Hynd, K. M. lydon, M. J. Palmer, M. Patel, M. Porcelloni, J. Richardson, R. A. Stenson, J. R. Studley, J.-L. Vasse, C. L. Winn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 10926–10940.

[63] a) G. Wu, Y. Deng, H. Luo, T. Li, Y. Zhang, J. Wang, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 874–877; b) J. Barluenga, M. Tomás-Gamasa, P. Moriel, F. Aznar, C. Valdés, *chemistry* **2008**, *14*, 4792–4795.

[64] J. Barluenga, P. Moriel, C. Valdés, F. Aznar, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5683–5686.

[65] A. Modvig, T. L. Andersen, R. H. Taaning, A. T. Lindhardt, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5861–5868.

[66] a) J. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2010**, *12*, 5502; b) L. S. Escandón, S. Ordóñez, A. Vega, F. V. Díez, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 742–750; c) N. S. Nasri, J. M. Jones, V. A. Dupont, A. Williams, *Energy Fuels* **1998**, *12*, 1130–1134.

[67] H. C. C. Graebe, *B. dt. chem. Ges.* **1870**, 746–747.

[68] A. Berthsen, *Ann. Chem. Pharm.* **1884**, 224.

[69] S. F. Robertson, A. A. Leitch, I. Korobkov, V. Dmitriy J. L. Brusso, *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 1106–1110.

[70] T. -J. Wang, W.-W. Chen, Y. Li, Yi, M.-H. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 6580–6586.

[71] Y. Lian, J. R. Hummel, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12548–12551.

[72] M. Wang, Q. Fan, X. Jiang, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 216–219.

[73] a) J. Reed, *J. Chem. Prak.* **1887**, 298–322; b) (E. Lehmann) [**1941**, 2,242,585]; c) E. R. Blout, R. S. Corley, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 755–760; d) E. R. Blout, R. S. Corley, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 763–769; e) C. A. Rosario, G. M. Holder, C. C. Duke, *J. Org. Chem.* **1987**, 1064–1072.

[74] E. Ammon, L. Ohlendorf, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 5867–5875.

[75] A. F. F. Ullmann, *Ber.* **1903**, 1027.

[76] a) J. André, P. Jacquignon, N. P. Buu-Hoï, F. Périn, *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, 4213; b) J. Cymerman-Craig, J. W. Loder, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 4309–4314.

[77] A. Flader, L. Ohlendorf, P. Ehlers, E. Ammon, A. Villinger, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2981–2991.

[78] L. Liu, B. Xu, G. B. Hammond., *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 606–614.

[79] M. O. Frederick, J. A. Mulder, M. R. Tracey, R. P. Hsung, J. Huang, K. C. M. Kurtz, L. Shen, C. J. Douglas., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2368–2369.

[80] K. Bera, S. Sarkar, S. Jalal, U. Jana, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8780–8786.

[81] I. K. Y. Jung, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4600–4603.

[82] M. Blanco Ponce, S. Parpart, A. Villinger, E. T. Rodríguez, P. Ehlers, P. Langer, *Synthesis* **2021**, *53*, 1237–1246.

[83] P. Ehlers, A. Petrosyan, A. Neubauer, T. Bröse, S. Lochbrunner, T. Ghochikyan, A. Saghyan, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 8627–8640.

[84] P. Oechsle, P. Hou, U. Flörke, J. Paradies, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3770–3776.

[85] S. Parpart, S. Boldt, P. Ehlers, P. Lange, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 122–125.

[86] a) W. S. V. Zanker, *Chem. Ber.*, *1957*, 2253; b) P. S. V. Zanker, *Chem. Ber.* **1959**, 615.

[87] J. C. S Costa, R. J. S. Taveira, C. Lima, A. Mendes, L. Santos, *Opt. Mater.* **2016**, 51–60.

[88] A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83.

[89] S. Reimann, P. Ehlers, L. Ohlendorf, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1510–1520.

[90] V. Lyaskovskyy, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2007**, *13*, 3113–3119.

[91] A. Gao, F. Yang, Y. Wu, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4950–4954.

[92] M. G. EDWARDS, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 1935–1937.

[93] E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *1973*, 287–290.

[94] G. Shevchenko, S. Dehn, B. List, *Synlett* **2018**, *29*, 2298–2300.

[95] Y.-F. Liang, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 548–552.

[96] a) H. Brunner, H. Kagan, G. Kreutzer, *Tetrahedron Asymmetry* **2001**, *12*, 497–499; b) K. Jia, Y. Pan, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2478–2481; c) C. Palomo, M. Oiarbide, J. M. García, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4150–4164; d) Y. Shingai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 957–959; e) F. A. Davis, M. C. Weismiller, *J. Org. Chem.* **1990**, 3715–3717.

[97] A. E. Fiebig, R. Filler, *Chem. Commun.* **1968**, 606–607.

[98] a) A. E. Fiebig, R. Filler, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 546; b) R. Filler, A. E. Fiebig, M. Y. Pelister, *J. Org. Chem.* **1980**, 1290–1295.

[99] L. G. Quan, M. Lamrani, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4827–4828.

[100] H.-L. Wang, Y.-M. Li, G.-W. Wang, H. Zhang, S.-D. Yang, *Asian J. Org. Chem* **2013**, *2*, 486–490.

[101] Y.-X. Jia, D. Katayev, E. P. Kündig, *ChemComm* . **2010**, *46*, 130–132.

[102] a) I. Shin, S. D. Ramgren, M. J. Krische, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5776–5780; b) Y.-X. Jia, J. M. Hillgren, E. L. Watson, S. P. Marsden, E. P. Kündig, E. Peter, *Chem. Commun.* **2008**, 4040–4042.

[103] E. Kavak, M. A. S. Algso, M. Konus, C. Yılmaz, A. Lazoğlu, S. U. Karaağaç, A. Kivrak, *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 91–99.

[104] Y. Nagamoto, Y. Yamaoka, S. Fujimura, Y. Takemoto, K. Takasu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1008–1011.

[105] T. Ishida, S. Kikuchi, T. Tsubo, T. Yamada, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 848–851.

[106] A. S. G. Kraemer, *Ber.* **1909**, 911.

[107] A. W. Burgsthaler, L. R. Worden, *Org. Synth.* **1966**, 28.

[108] G. E. R. Fittig, *Ann.* **1883**, 162.

[109] N. A. Orlow, W. W. Tistschenko, *Ber.* **1930**, 2948.

[110] A. Couture, A. Lablache-Combier, H. Ofenberg, *Tetrahedron* **1975**, 2023–2028.

[111] T. Hu, K. Xu, Z. Ye, K. Zhu, Y. Wu, F. Zhang, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7233–7237.

[112] I. Nagao, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7573–7576.

[113] a) H. W. Lee, S. Jeong, S. E. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55*, 06GK07; b) S. Jang, K. H. Lee, J. Y. Lee, Y. Lee, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9599–9608.

[114] a) C. Xie, H. Koshino, Y. Esumi, J. Onose, K. Yoshikawa, N. Abe, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2006**, 5424–5426; b) J. Onose, C. Xie, Y.-Q., S. Takahashi, H. Koshino, K. Yasunaga, N. abe, K. Yoshikawa, *Biol. Pharm. Bull.* **2008**, 831–833.

[115] A. Trummal, L. Lipping, I. Kaljurand, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Chem.* **2016**, *120*, 3663–3669.

[116] a) H. Chang, H. Liu, E. Dmitrieva, Q. Chen, J. Ma, P. He, P. Liu, A. A. Popov, X.-Y. Cao, X.-Y. Wang, Y. Zou, A. Narita, K. Müllen, H. Peng, Y. Hu, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15181–15184; b) H. S. Prakash Rao, S. Vijjapu, *RSC Adv* **2014**, *4*, 25747–25758; c) S. A. Tucker, W. E. Acree, M. J. Tanga, M. Zander, J. C. Fetzer, S. Tokita, K. Hiruta, K. Kitahara, H. Nishi, *Appl Spectrosc* **1991**, *45*, 1188–1192.

[117] J .Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, 551.

[118] J. Sworakowski, *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125–130.

## 5.2 Experimenteller Teil

Alle eingesetzten Chemikalien und trockenenen Lösungsmittel stammen aus kommerziellen Quellen und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für die Dünnschichtchromatographie wurde Merck DC-Kieselgel 60 F254 auf Aluminiumfolie verwendet. Für die säulenchromatographischen Aufreinigungen wurde Merck Silica Gel 60 (Partikelgröße 63-200 µm) verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel für die säulenchromatographischen Aufreinigungen und Extraktionen wurden vor Benutzung destilliert. Die Detektion erfolgte unter UV-Strahlung mit den Wellenlängen 254 nm und 366 nm durchgeführt. Schmelzpunktbestimmungen (**Smp.**) erfolgten mit einem Micro-Hot-Stage GalenTM III (Cambridge Instruments). Magnetische Kernresonanzspektren (**NMR**) wurden mit einem Bruker AVANCE 300 III, 250 II oder 500 Spektrometer bei Raumtemperatur oder 100-120 °C durchgeführt (s. Angaben). Die chemischen Verschiebungen der $^{1}$H- und $^{13}$C-Spektren sind in ppm angegeben und referenzieren sich auf die Standardsignale von $CDCl_3$ ($^{1}$H: 7.2600 ppm; $^{13}$C: 77.160 ppm) und DMSO ($^{1}$H: 2.500 ppm; $^{13}$C: 38.520 ppm). Die Signalcharakterisierung sieht wie folgt aus: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), pseudo-Triplett (pt), Multiplett (m), quartett (q). Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 380, 550 oder 6700 FT-IR, sowie einem Bruker Alpha-II Spektroskop mittels Totalreflexionsexperiment (**ATR**) aufgenommen. Als Bezeichnung der Signale wurden schwach (w), medium (m), stark (s) und sehr stark (vs) verwendet. Einfache und hochauflösende Massenspektren (**MS**/**HRMS**) wurden auf gekoppelten Spektrometern gemessen. Dabei wurde Gaschromatographie (**GC**) oder Flüssigchromatographie (LC) vorangestellt. Die hergestellten Proben wurden entweder mittels Elektronenstoßionisation (EI) durch ein Agilent 6890/5973 oder 7890/5977 Spektrometer (HP-5 Kapillarsäule) als GC-MS unter Verwendung von

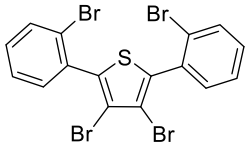
Helium als Trägergas oder durch Elektronensprayionisation (ESI) mit einem Agilent 1200/6210 Time of Flight (TOF) Spektrometer (LC-MS) aufgenommen. Die Röntgenstrukturanalyse erfolgte entweder mit einem Bruker D8 QUEST Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II-CCD Diffraktometer. Absorptionsspektren (**UV/VIS**) wurden mit einem Agilent Cary 60 UV-Vis Spektrophotometer und Emissionsspektren (**Fluoreszenz**) mit einem Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spektrophotometer aufgenommen. Die zyklovoltammetrischen Messungen (**CV**) wurden in $CH_2Cl_2$ mit $Bu_4NPF_6$ (0.1 M) als Trägerelektrolyt, einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff, ANE2 ($Ag/AgNO_3$ 0.01 M in MeCN) als Referenzelektrode, einer Platin-Gegenelektrode und Ferrocen (1 mM in MeCN) als externem Standard durchgeführt. Ein AMETEK PARSTAT 4000 diente dabei als Potentiostat.

## 5.3 Synthesevorschriften und Produktcharakterisierungen

### 5.3.1 Kapitel 3.1: Auto-Tandem-Reaktion

**Synthesevorschrift A:** Darstellung von 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen (**2**).

**3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen (2)**

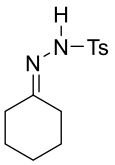



Analog der Literatur[3] konnte die Verbindung **2** aus 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (1 Äq.), 2-Bromphenylboronsäure (2.2 Äq.) $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol%), $Na_2CO_3$ (2 M), 1,4-Dioxan, 6 h als weißer Feststoff erhalten werden (84%); **Smp.:** 130 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.71 (dd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^4J$ = 1.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.47 - 7.44 (m, 2H. $H_{Ar}$), 7.43 - 7.39 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.34 - 7.30 (m, 2H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 137.8, 133.8 ($C_{Ar/Thio}$), 133.3, 132.8, 131.0, 127.5 ($CH_{Ar}$), 125.0, 114.4 ($C_{Ar/Thio}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1455 (w), 1430 (w), 1284 (w), 1053 (w), 1026 (w), 872 (w), 855 (w), 740 (m), 649 (w), 602 (w), 439 (w) $cm^{-1}$.

**Allgemeine Synthesevorschrift A:** Darstellung von Tosylhydrazonen **(5a-h)**

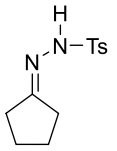
In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 250 mL Rundkolben wurden die Ketone **3a-h** (10.2 mmol, 1 Äq.), Tosylhydrazin (10.2 mmol, 1 Äq.) in 50 mL absoluten Methanol (**3a**, **3d**, **3g**, **3f**, **3h** ) oder in 50 mL absoluten Ethanol (**3b**, **3c**, **3e**) gelöst und 6 h bei RT (**3a**, **3d**, ) oder reflux (**3b**, **3c**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h**) gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch filtriert und mit eiskaltem Methanol bzw. Ethanol nachgewaschen. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit einem Heptan/Ethylacetat-Gemisch als Laufmittel aufgereinigt.

***N*'-Cyclohexyliden-4-methylbenzensulfonhydrazid (5a)**



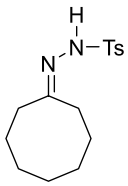
Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5a** als weißer Feststoff erhalten werden (2499.5 mg, 92%); **Smp.:** 158-162 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.83 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.29 (d, $^{3}J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.41 (s, 3H, $CH_3$), 2.27 - 2.19 (m, 4H, $H_{2\ Alkyl}$), 1.67 - 1.53 (m, 6H, $H_{2\ Alkyl}$) ppm*. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 163.7 (C=N), 144.0, 135.6 ($C_{Ar}$), 129.6, 128.2 ($CH_{Ar}$), 35.4, 27.1, 26.9, 25.8, 25.4 ($CH_{2\ Alkyl}$), 21.7 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3225 (w), 2934 (w), 2595 (w), 1333 (m), 1290 (w), 1164 (m), 1053 (m), 958 (w), 921 (w), 861 (w), 814 (m), 772 (w), 715 (m), 661 (m), 583 (m), 550 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 266 ([M]$^+$, $C_{13}H_{18}N_2O_2S$, 6), 157 (37), 140 (15), 139 (19), 111 (100), 94 (27), 91 (56), 84 (18), 81 (38), 79 (21), 67 (84), 65 (32). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{13}H_{19}N_2O_2S$ ([M+H)$^+$] 267.1167, gefunden 267.1173. *Das Wasserstoff am Stickstoff ist nicht detektierbar.

***N*'-Cyclopentyliden-4-methylbenzenesulfonhydrazid (5b)**



Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5b** als weißer Feststoff erhalten werden (1956.0 mg, 76%); **Smp.:** 155-162 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.78 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.22 (d, $^{3}J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.34 (s, 3H, $CH_3$), 2.28 - 2.21 (m, 2H, $H_{Alykl}$), 2.15 - 2.07 (m, 2H, $H_{Alkyl}$), 1.73 - 1.54 (m, 4H, $H_{Alkyl}$) ppm*. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 168.4 (C=N), 143.9, 135.7 ($C_{Ar}$), 129.6, 128.0 ($CH_{Ar}$), 33.5, 28.1, 24.8, 24.8 ($CH_2$), 21.6 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3208 (w), 2969 (w), 2595 (w), 1395 (w), 1335 (w), 1156 (w), 1090 (w), 1032 (w), 1012 (w), 923 (w), 814 (w), 760 (w), 668 (m), 633 (m), 546 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 252 ([M]$^+$, $C_{12}H_{16}N_2O_2S$, 6), 157 (10), 140 (14). 139 (15), 97 (100), 96 (37 ), 92 (11), 91 (48), 80 (33), 69 (13), 68 (16), 67 (80), 65 (32), 53 (13), 41 (28), 39 (18). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2S$ ([M]$^+$) 253.1010, gefunden 253.1013. *Der Wasserstoff am Stickstoff ist nicht im detektierbar.

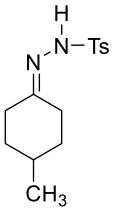
***N*'-Cyclooctyliden-4-methylbenzenesulfonhydrazid (5c)**



Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5c** als weißer Feststoff erhalten werden (2522.5 mg, 84%); **Smp.:** 131-139 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.81 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.24 (d, $^{3}J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.36 (s, 3H, $CH_3$), 2.26 - 2.18 (m, 4H, $H_{2\ Alkyl}$), 1.65 - 1.51 (m, 4H, $H_{2\ Alkyl}$)1.41 - 1.28 (m, 4H, $H_{2\ Alkyl}$), 1.18 - 1.08 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$) ppm*. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 164.2 (C=N), 143.7, 135.7 ($C_{Ar}$), 129.4, 127.8 ($CH_{Ar}$), 36.1, 27.9, 27.0, 26.3, 24.9, 24.8, 23.9 ($CH_{2\ Alkyl}$), 21.5 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3022 (w), 2926 (w), 1597 (w), 1488 (w), 1391 (w), 1327 (m), 1154 (m), 1090 (m), 925 (w), 900 (w), 816 (m), 744 (m), 671 (m), 573 (m),

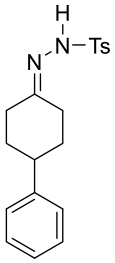
556 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 294 ($[M]^+$, $C_{15}H_{22}N_2O_2S$, 4), 157 (24), 140 (12), 139 (100), 110 (12), 95 (18), 92 (15), 91 (51), 82 (26), 81 (28), 79 (13), 69 (14), 68 (11), 67 (55), 65 (23), 55 (24), 54 (12), 41 (28), 39 (14). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{15}H_{23}N_2O_2S$ ($[M+H]^+$) 295.1480, gefunden 285.1477. *Der Wasserstoff am Stickstoff ist nicht detektierbar.

**4-Methyl-*N*'-(4-methylcyclohexyliden)benzenesulfonhydrazid (5d)**



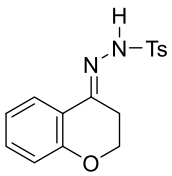
Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5d** als weißer Feststoff erhalten werden (686.4 mg, 24%); **Smp.:** 146 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.76 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.23 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.35 (s, 3H, $CH_3$),2.66 - 2.28 (m, 2H), 2.12 - 1.71 (m, 4H, $H_{Alkyl}$), 1.64 - 1.49 (m, 1H, $H_{Alkyl}$), 1.13 - 0.93 (m, 2H), 0.84 (d, $^3J$ = 6.5 Hz, 3H, $CH_3$) ppm. (Der Wasserstoff am Stickstoff ist nicht im $^1$H detektierbar) **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 165.1 (C=N), 144.1, 135.5 ($C_{Ar}$), 129.7, 128.3 ($CH_{Ar}$), 34.8, 34.6, 33.7 ($CH_{2\ Alkyl}$), 31.7 ($CH_{Alkyl}$), 26.5 ($CH_{2\ Alkyl}$), 21.8, 21.4 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3219 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2866 (w), 1595 (w), 1401 (w), 1327 (m), 1166 (m), 1092 (w), 1037 (w), 929 (w), 816 (w), 758 (w), 661 (m), 579 (m), 554 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 280 ($[M]^+$, $C_{14}H_{20}N_2O_2S$, 5), 157 (33), 1125 (98), 108 (23), 97 (31), 95 (36), 91 (66), 81 (100), 67 (37), 65 (29), 55 (40), 41 (21). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{14}H_{21}N_2O_2S$ ($[M+H]^+$) 281.1324, gefunden 281.1326. *Der Wasserstoff am Stickstoff ist nicht detektierbar.

**4-Methyl-*N*'-(4-phenylcyclohexyliden)benzenesulfonhydrazid (5e)**



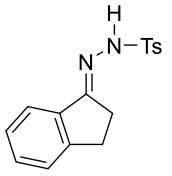
Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5e** als weißer Feststoff erhalten werden (3182.2 mg, 91%); **Smp.:** 133-138 °C. **$^1$H NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.79 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H. $H_{Ar}$), 7.25 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.32 - 7.19 (m, 2H, $H_{Ph}$), 7.17 - 7.05 (m, 3H, $H_{Ph}$), 2.81 - 2.61 (m, 2H, $H_{Alkyl}$), 2.57 - 2.46 (m, 1H, $H_{Alkyl}$), 2.36 (s, 3H, $CH_3$), 2.26 - 1.82 (m, 4H, $H_{Alkyl}$), 1.68 - 1.46 (m, 2H, $H_{Alkyl}$) ppm*. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 145.3, 144.1, 135.6, 130.1, ($C_{Ar/C=N}$) 129.7, 128.7, 128.3, 126.8, 126.6 ($CH_{Ar/Ph}$), 43.4 ($CH_{Alkyl}$), 35.2, 34.0, 32.9, 26.7 ($CH_{2\ Alkyl}$), 21.8 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3260 (w), 2918 (w), 1642 (w), 1597 (w), 1492 (w), 1442 (w), 1387 (w), 1319 (m), 1156 (m), 1090 (w), 1008 (m), 923 (w), 812 (m), 758(m), 664 (m), 559 (m), 546 (m), 525 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 343 (29), 342 ($[M]^+$, $C_{19}H_{22}N_2O_2S$, 56), 238 (31), 172 (50), 157 (27), 141 (28), 130 (28), 129 (32), 128 (37), 115 (100), 104 (68), 103 (25), 91 (69), 78 (25), 77 (37), 73 (25). **HRMS (ESI-TOF):** berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2S$ ($[M+H]^+$) 343.1480, gefunden 343.1476. *Der Wasserstoff am Stickstoff ist nicht detektierbar.

***N*'-(Chroman-4-yliden)-4-methylbenzenesulfonhydrazid (5f)**



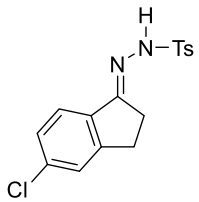
Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5f** als weißer Feststoff erhalten werden (2419.7 mg, 75%); **Smp.:** 193 °C. **$^{1}$H-NMR** (500 MHz, DMSO): $\delta$ = 10.53 (s, 1H, H-N), 7.84 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.71 (dd, $^{3}J$ = 7.9 Hz, $^{4}J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.43 (d, $^{3}J$ = 8.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.30 - 7.25 (m, 1H, $H_{Ar}$), 6.96 - 6.93 (m, 1H, $H_{Ar}$), 6.89 - 6.86 (m, 1H, $H_{Ar}$), 4.22 - 4.17 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.75 - 2.72 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.38 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, DMSO): $\delta$ = 156.8 (C=N), 147.76, 143.42, 136.1 ($C_{Ar}$), 131.3, 129.5, 127.6, 124.2, 121.2 ($CH_{Ar}$), 119.7 ($C_{Ar}$), 117.5 ($CH_{Ar}$), 64.5, 25.6 ($CH_{2\ Alkyl}$), 21.0 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3178 (w), 2874 (w), 1599 (w), 1453 (w), 1403 (w), 1317 (w), 1261 (w), 1212 (w), 1158 (m), 1078 (w), 1020 (w), 942 (w), 810 (w), 750 (w), 723 (w), 670 (w), 606 (w), 544 (m), 433 (w) cm$^{-1}$. **HRMS (ESI-TOF):** berechnet für $C_{16}H_{17}N_2O_3S$ [(M+H)$^{+}$] 317.0960, gefunden 317.0957.

***N*'-(2,3-Dihydro-1*H*-inden-1-yliden)-4-methylbenzenesulfonhydrazid (5g)**



Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5g** als weißer Feststoff erhalten werden (1286.8 mg, 42%); **Smp.:** 189-193 °C. **$^{1}$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.94 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.73 - 7.69 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.31 (d, $J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.36 - 7.20 (m, 3H, $H_{Ar}$), 3.09 - 3.01 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.72 - 2.67 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.39 (s, 3H, $CH_3$) ppm*. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 162.9 (C=N), 148.6, 144.2, 137.1, 135.6 ($C_{Ar}$), 131.1, 129.7, 128.2, 127.2, 125.5, 122.4 ($CH_{Ar}$), 28.5, 26.9 ($CH_{2\ Alkyl}$), 21.7 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3198 (w), 1644 (w), 1597 (w), 1438 (w), 1391 (w), 1325 (w), 1160 (m), 995 (w), 913 (w), 814 (w), 756 (m), 664 (m), 542 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 300 ([M]$^{+}$, $C_{16}H_{16}N_2O_2S$, 16), 145 (94), 144 (14), 128 (67), 117 (15), 116 (100), 115 (95), 91 (27), 65 (14). **HRMS (ESI-TOF):** berechnet für $C_{16}H_{17}N_2O_2S$ ([M+H)$^{+}$] 301.1011, gefunden 301.1010. *Der Wasserstoff am Stickstoff ist nicht detektierbar.

***N*'-(5-Chlor-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)-4-methylbenzenesulfonhydrazid (5h)**



Analog der Synthesevorschrift A konnte das Produkt **5h** als weißer Feststoff erhalten werden (2971.2 mg, 87%); **Smp.:** 198-200°C. **$^{1}$H-NMR** (500 MHz, DMSO): $\delta$ = 10.43 (s, 1H, H-N), 7.82 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.46 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.43 (s, 1H, $H_{Ar}$), 7.40 (d, $^{3}J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.31 - 7.29 (m, 1H, $H_{Ar}$), 3.03 - 2.97 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.80 - 2.73 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.37 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, DMSO): $\delta$ = 160.7 (C=N), 150.6, 143.3, 136.2, 136.1, 135.1 ($C_{Ar}$), 129.5, 127.5, 127.3, 125.8, 122.4 ($CH_{Ar}$), 27.8, 27.5 ($CH_{2\ Alkyl}$), 21.0 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3209 (w), 2923 (w), 1638 (w), 1594 (w), 1399 (w), 1342 (w), 1323 (w),

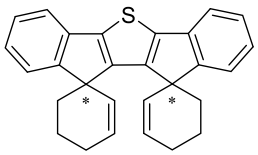
1164 (m), 1010 (m), 917 (w), 819 (m), 760 (m), 677 (m), 655 (m), 559 (m), 542 (m) $cm^{-1}$. **HRMS (ESI-TOF):** berechnet für $C_{16}H_{16}{}^{35}ClN_2O_2S$ ($[M+H]^+$) 335.0621, gefunden 335.0616.

**Synthesevorschrift B:** Darstellung von 10,11-substituierten Diindeno[1,2-*b*:2‘,1‘-*d*]thiophen-Derivaten am Beispiel des Isomerengemischs (1*R*/*S*,11’*R*/*S*)-Dispiro[cyclohexan-1,10'-diinden[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclohexan]-2,2''-dien (**6a**).

In einem dreimal sekurierten Druckrohr wurden 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen (**2**) (0.27 mmol, 1 Äq.), Tosylhydrazon (**5a**) (1.08 mmol, 4 Äq), $Pd_2dba_3$ (2 mol%), XPhos (4 mol%), Li$^t$BuO (8 Äq.) in 4 mL 1,4-Dioxan vorgelegt und anschließend 48 h bei 100 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktiongemisch dreimal aus Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Im Anschluss erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung mit Heptan als Laufmittel.

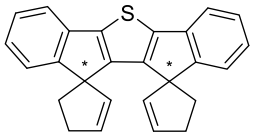
Das isolierte Produkt besteht aus einem nicht trennbaren Diastereomerengemisch, daher beziehen sich die Ausbeuteangaben auf die Gesamtausbeute.

**(1*R*/*S*,11’*R*/*S*)-Dispiro[cyclohexan-1,10'-diinden[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclohexan]-2,2''-dien (6a)**



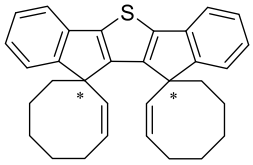

Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6a** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 287.7 mg Tosylhydrazin **5a** als beiger Feststoff erhalten werden (105.0 mg, 99%; Ratio: 1:0.5); **Smp.:** 230-240 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.49 - 7.43 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.39 - 7.37 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.32 - 7.25 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.16 (td, $^3J$ = 7.5 Hz, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.13 - 6.08 (m, 2H, $2H_{C=C}$), 6.03 - 5.97 (m, 2H, $2H_{C=C}$), 2.67 - 2.56 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.36 - 2.25 (m, 4H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.21 - 2.15 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$), 2.00 - 1.84 (m, 4H, $H_{2\ Alkyl}$), 1.50 - 1.43 (m, 2H, $H_{2\ Alkyl}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 154.5, 151.8, 144.4, 137.5 ($C_{Ar/Het}$), 129.6, 127.5, 125.0, 125.0, 124.9, 118.3 ($CH_{Ar}$/CH=CH), 50.8 ($C_{Chiral}$), 31.9, 24.7, 20.4 ($CH_{2\ Alkyl}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 1721 (w), 1599 (w), 1455 (w), 1286 (w), 1133 (w), 1022 (w), 985 (w), 923 (w), 802 (w), 748 (w), 723 (w), 703 (w), 633 (w), 556 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 394 (16), 393 (42), 392 ($[M]^+$, $C_{28}H_{24}S$, 100), 314 (15), 308 (8), 167 (13), 149 (25), 71 (11), 57 (14), 43 (9). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{28}H_{24}S$ ($[M]^+$) 392.15932, gefunden 392.16003.

**(1*R/S*,11'*R/S*)-dispiro[cyclopentan-1,10'-diindeno[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclopentan]-2,2''-dien (6b)**



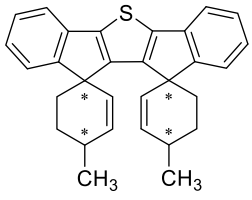
Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6b** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 272.3 mg Tosylhydrazin **5b** als beiger Feststoff erhalten werden (84.4 mg, 86%; Ratio: 1:0.46); **Smp.:** 231-238 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.37 - 7.35 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.30 - 7.20 (m, 6H, $H_{Ar}$), 6.14 (dt, $^3J$ = 5.4 Hz, $^4J$ = 2.2 Hz, 2H, $2H_{C=C}$), 5.47 (dt, $^3J$ = 5.7 Hz, $^4J$ = 2.1 Hz, 2H, $2H_{C=C}$), 2.88 - 2.67 (m, 6H, $H_{Alkyl}$), 2.30 - 2.16 (m, 2H, $H_{Alkyl}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 155.4, 150.6, 144.5, 137.3 ($C_{Ar/Het}$), 134.5, 133.2, 127.4, 125.5, 123.4, 118.1 ($CH_{Ar}$/CH=CH), 62.2 ($C_{Chiral}$), 33.5, 33.4($CH_{2\ Alkyl}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 2945 (w), 2847 (w), 1599 (w), 1475 (w), 1286(w), 1257 (w), 1017 (w), 917 (w), 748 (w), 709 (w), 618 (w), 559 (w), 457 (w), 405 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 366 (8), 365 (29), 364 ($[M]^+$, $C_{26}H_{20}S$, 100), 363 (6), 321 (12), 315 (8), 308 (12), 303 (6), 302 (8), 289 (10), 167 (7), 166 (10), 165 (16), 161 (9), 154 (7). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{26}H_{20}S$ ($[M]^+$) 364.12802, gefunden 364.12772.

**(1*R/S*,2*Z*,2''*Z*,11'*R/S*)-dispiro[cyclooctan-1,10'-diindeno[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclooctan]-2,2''-dien (6c)**



Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6c** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 317.7 mg Tosylhydrazin **5c** als beiger Feststoff erhalten werden (109.3 mg, 89%, mehr als 2 Diastereomere); **Smp.:** 245-250 °C. Die NMR-Spektren sind aufgrund der hohen Anzahl an Isomeren nicht auswertbar. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2848 (w), 1599 (w), 1461 (w), 1288 (w), 1026 (w), 995 (w), 851 (w), 816 (w), 781 (w), 740 (w), 676 (m), 567 (w), 447 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 450 (20), 449 (71), 448 ($[M]^+$, $C_{32}H_{32}S$, 100), 321 (6), 309 (11), 308 (12), 297 (7), 295 (7), 285 (6), 284 (7), 154 (6). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{32}H_{32}S$ ($[M]^+$) 448.22192, gefunden 448.22226.

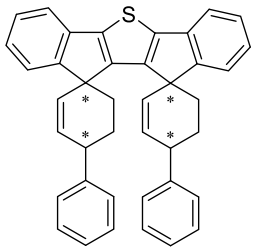
**(1*R/S*,4*R/S*,4''*R/S*,11'*R/S*)-4,4''-dimethyldispiro[cyclohexan-1,10'-diindeno[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclohexan]-2,2''-dien und weitere Isomere (6d)**



Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6d** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 302.5 mg Tosylhydrazin **5d** als beiger Feststoff erhalten werden (104.7 mg, 99%; mehere Isomere); **Smp.:** 205-210 °C. Die NMR-Spektren sind aufgrund der hohen Anzahl an Isomeren nicht auswertbar. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3195 (w), 2923 (w), 2887 (w), 1597 (w), 1457 (w), 1386 (w), 1333 (w),

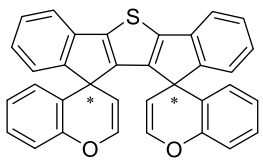
1286 (w), 1169 (w), 936 (w), 907 (w), 824 (w), 748 (m), 559 (w), 454 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 421 (33), 420 ($[M]^+$, $C_{30}H_{28}S$, 100), 335 (11), 322 (12), 321 (18), 309 (15), 308 (22), 295 (10), 289 (10), 68 (26), 67 (20), 41 (11), 29 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{30}H_{28}S$ ($[M]^+$) 420.19062, gefunden 420.19042.

**4,4''-Diphenyldispiro[cyclohexan-1,10'-diinden[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-cyclohexan]-2,2''-dien und weitere Isomere (6e)**



Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6e** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 369.5 mg Tosylhydrazin **5e** als beiger Feststoff erhalten werden (126.9 mg, 86%; mehrere Isomere); **Smp.:** 101-104 °C. Die NMR-Spektren sind aufgrund der hohen Anzahl an Isomeren nicht auswertbar. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2852 (w), 1714 (w), 1684 (w), 752 (m), 699 (m), 523 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 546 (18), 545 (40), 544 ($[M]^+$, $C_{40}H_{32}S$, 100), 542 (6), 415 (5), 414 (13), 310 (5), 309 (5), 308 (6), 284 (6), 272 (5), 257 (5), 105 (6), 91 (6), 44 (18). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 662 (22), 647 (22), 546 (23), 545 (37), 544 ($[M]^+$, $C_{40}H_{32}S$, 100), 149 (43), 115 (21), 105 (41), 104 (26), 91 (26), 77 (25), 71 (21), 57 (30), 55 (21). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{40}H_{32}S$ ($[M]^+$) 544.22192, gefunden 544.22119.

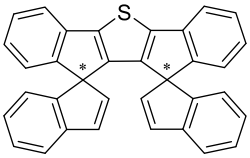
**(4*R*/*S*,11'*R*/*S*)- Dispiro[chromen-4,10'-diinden[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',4''-chromen] (6f)**



Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6f** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 341.4 mg Tosylhydrazin **5f** als beiger Feststoff erhalten werden (94.0 mg, 70%; Ratio: 1:0.18); **Smp.:** 280-285 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.43 - 7.40 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.44 - 7.40 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.12 - 7.09 (m, 4H, $H_{Ar}$), 6.82 (d, $^3J$ = 6.2 Hz, 2H, $2H_{C=C}$), 6.76 (ddd, $^3J$ = 8.3 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.6 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.65 (ddd, $^3J$ = 8.2 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, $^5J$ = 0.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.29 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.04 (ddd, $^3J$ = 7.8 Hz, $^4J$ = 1.7 Hz, $^5J$ = 0.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 4.63 (d, $^3J$ = 6.2 Hz, 2H, $2H_{C=C}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 158.7, 152.8, 150.4, 144.8 ($C_{Ar/Het}$), 141.9 ($CH_{Ar/}$ CH=CH), 136.5 ($C_{Ar/Het}$), 127.9, 127.8, 127.7, 126.4, 125.8, 123.3 ($CH_{Ar/}$ CH=CH), 120.4 ($C_{Ar/Het}$), 118.3, 116.9, 103.9 ($CH_{Ar/}$ CH=CH), 48.1 ($C_{Chiral}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3066 (w), 2924 (w), 1663 (w), 1581 (w), 1482 (w), 1455 (m), 1311 (w), 1282 (m), 1257 (m), 1222 (w), 989 (w), 754 (m), 569 (w), 435 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 494 (12), 493 (37), 492 ($[M]^+$, $C_{34}H_{20}O_2S$, 100), 491 (20), 459 (11), 399 (13),

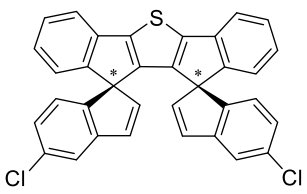
398 (14), 246 (10), 215 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{34}H_{20}O_2S$ ([M]$^+$) 492.11785, gefunden 492.11745.

**(1*R*/*S*,11'*R*/*S*)-Dispiro[inden-1,10'-diinden[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-inden] (6g)**



Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6g** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 324.1 mg Tosylhydrazin **5g** als beiger Feststoff erhalten werden (70.0 mg, 56%; Ratio (1:0.09); **Smp.:** 248-252 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.37 (ddd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.1 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.14 (td, $^3J$ = 7.5 Hz, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.88 - 6.83 (m, 4H, $H_{Ar}$), 6.82 - 6.77 (m, 2H, $H_{Ar}$), 6.67 (dd, $^3J$ = 5.4 Hz, $^5J$ = 0.6 Hz, 2H, $2H_{C=C}$), 6.51 - 6.43 (m, 4H, $H_{Ar}$) 6.19 (ddd, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.7 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 5.84 (d, $^3J$ = 5.4 Hz, 2H, $2H_{C=C}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 147.7, 146.6, 144.0, 143.9, 143.3, 139.3 ($C_{Ar/Het}$), 137.2, 133.7, 127.7, 127.1, 125.8, 125.7, 123.0, 121.8, 121.0, 118.5 ($CH_{Ar}$/ CH=CH), 65.4 ($C_{Chiral}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2924 (w), 1599 (w), 1457 (w), 1282 (w), 1257 (w), 1078 (w), 1014 (w), 923 (w), 865 (w), 828 (w), 736 (m), 577 (w), 433 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 462 (11), 461 (36), 460 ([M]$^+$, $C_{34}H_{20}S$, 100), 459 (45), 458 (16), 457 (16), 456 (16), 229 (20), 228 (13), 222 (11). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{34}H_{20}S$ ([M]$^+$) 460.112802, gefunden 460.12786.

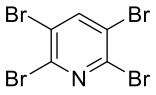
**5,5''-Dichlordispiro[inden-1,10'-diinden[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen-11',1''-inden] (6h)**



Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **6h** ausgehend von 150 mg 3,4-Dibrom-2,5-bis(2-bromphenyl)thiophen **2** und 360.8 mg Tosylhydrazin **5h** als beiger Feststoff erhalten werden (73.1 mg, 51%); **Smp.:** 110-114 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.41 - 7.33 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.16 (td, $^3J$ = 7.5, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.95 - 6.92 (m, 2H, $H_{Ar}$), 6.88 (td, $^3J$ = 7.5 Hz, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.61 (d, $^3J$ = 5.4 Hz, 2H, $2H_{C=C}$), 6.55 - 6.49 (m, 4H, $H_{Ar}$), 6.11 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 5.90 (d, $^3J$ = 5.4 Hz, 2H, $2H_{C=C}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 146.9, 146.6, 145.8, 142.4, 142.3 ($C_{Ar/Het}$), 139.3 ($CH_{Ar}$/CH=CH), 139.2, 133.3 ($C_{Ar/Het}$), 132.7, 128.1, 126.0, 125.6, 123.0, 122.8, 121.2, 118.7 ($CH_{Ar}$/CH=CH), 64.9 ($C_{Chiral}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2920 (w), 1599 (w), 1453 (w), 1414 (w), 1282 (w), 1183 (w), 1080 (w), 966 (w), 892 (w), 804 (w), 754 (m), 721 (w), 441 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 530 ([M]$^+$, $C_{34}H_{18}{}^{37}Cl^{35}ClS$, 42), 528 ([M]$^+$, $C_{34}H_{18}{}^{35}Cl_2S$, 55), 494 (33), 493 (71), 458 (67), 457 (49), 456 (92), 281 (100), 253 (77), 251 (43), 229 (63), 227 (36), 210 (30), 208 (56), 207 (51), 195 (37), 193 (71), 192 (31), 191 (32), 179 (43), 51 (35). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{34}H_{18}{}^{35}Cl_2S$ ([M]$^+$) 528.05008, gefunden 528.04322; berechnet für $C_{34}H_{18}{}^{35}Cl^{37}ClS$ ([M]$^+$) 530.04713, gefunden 530.04103.

## 5.3.2 Kapitel 3.2.2: Alkinyl-Carbonyl-Metathese zur Darstellung von Dibenzo[*a*,*j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten

**2,3,5,6-Tetrabrompyridin (7)**

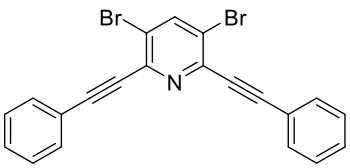


Die Verbindung **7** konnte konnte analog der Synthesevorschrift von Chen und Flowers[4] als weißer Feststoff erhalten werden (27%); **Smp.:** 85-87 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.01 (s, 1H, $CH_{Pyr}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 159.2 ($C_{Pyr}$), 146.7 ($CH_{Pyr}$), 134.8 ($C_{Pyr}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 1455 (w), 1284 (w), 1115 (w), 1053 (w), 1026 (w), 985 (w), 740 (m), 649 (w), 602 (w), 439 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 399 ($[M]^+$, $C_5HN^{81}Br_4$, 16), 397 ($[M]^+$, $C_5HN^{79}Br^{81}Br_3$, 66), 395 ($[M]^+$, $C_5HN^{79}Br_2{}^{81}Br_2$, 100), 393 ($[M]^+$, $C_5HN^{79}Br_3{}^{81}Br$, 70) 391 ($[M]^+$, $C_5HN^{79}Br_4$, 17), 318 (13), 316 (39), 314 (40), 312 (40), 237 (11), 233 (11), 156 (11), 154 (10), 75 (41), 74 (10). **HRMS** (ESI): berechnet für $C_5HN^{79}Br_4$ ($[M]^+$) 390.68370, gefunden 390.68374; berechnet für $C_5HN^{79}Br_3{}^{81}Br$ ($[M]^+$) 392.68165, gefunden 392.68187; berechnet für $C_5HN^{79}Br_2{}^{81}Br_2$ ($[M]^+$) 394.67961, gefunden 394.67980; berechnet für $C_5HN^{79}Br^{81}Br_3$ ($[M]^+$) 396.67756, gefunden 396.67773; berechnet für $C_5HN^{81}Br_4$ ($[M]^+$) 398.67551, gefunden 398.67564.

**Synthesevorschrift C:** Darstellung von 3,5-Dibrom-2,6-bis(arylethinyl)pyridinen (**8a-g**) am Beispiel von 3,5-Dibrom-2,6-bis(phenylethinyl)pyridin (**8a**)

In ein dreimalig sekuriertes Druckrohr wurden 2,3,5,6-Tetrabrompyridin (**7**) (0.51 mmol, 1 Äq.), Phenylacetylen (1.12 mmol, 2.2 Äq), $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%), CuI (10 mol%) in 6 mL Diisopropylamin suspendiert und anschließend bei 30 °C 45 min gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde destilliertes Wasser zugegeben und mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung mit einem Heptan/Dichlormethan-Gemisch.

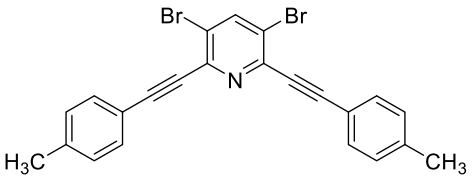
**3,5-Dibrom-2,6-bis(phenylethinyl)pyridin (8a)**



Analog der Synthesevorschrift C konnte das Produkt **8a** ausgehend von 200.0 mg 2,3,5,6-Tetrabrompyridin **7** und 122.7 µL Phenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (175.5 mg, 79%); **Smp.:** 128-130 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.15 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.69 - 7.61 (m, 4H, $H_{Ph}$), 7.42 - 7.33 (m, 6H, $H_{Ph}$). **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 142.8 ($CH_{Ph/Ar}$), 142.6 ($C_{Ph/Ar}$), 132.4, 129.8,

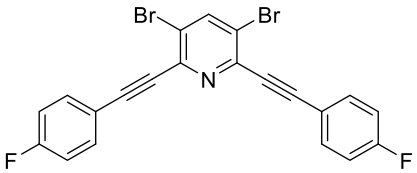
128.6 ($CH_{Ph/Pyr}$), 122.3, 121.7 ($C_{Ph/Pyr}$), 95.5, 86.7 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2210 (m), 1517 (m), 1490 (m), 1400 (m), 1208 (m), 1153 (m), 1039 (m), 887 (m), 755 (m), 684 (m), 529 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 440 (11), 439 ($[M]^+$, $C_{21}H_{11}{}^{81}Br_2N$, 49), 438 (23), 437 ($[M]^+$, $C_{21}H_{11}{}^{81}Br\,{}^{79}BrN$, 100), 436 (16), 435 ($[M]^+$, $C_{21}H_{11}{}^{79}Br_2N$, 50), 277 (22), 276 (11), 275 (21), 250 (7), 218 (8), 150 (28). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{21}H_{12}Br_2N$ ($[M+H]^+$) 435.9336, gefunden 435.9331.

**3,5-Dibrom-2,6-bis(*p*-tolylethinyl)pyridin (8b)**




Analog der Synthesevorschrift C konnte das Produkt **8b** ausgehend von 200.0 mg 2,3,5,6-Tetrabrompyridin **7** und 141.5 µL 4-Methylphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (210.3 mg, 89%); **Smp.:** 173-175 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.15 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.54 (d, $^3J$ =8 .1 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.21 - 7.16 (m, 4H, $H_{Ar}$), 2.38 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 142.8 ($CH_{Ar/Pyr}$), 142.8 ($C_{Ar/Pyr}$), 140.2, 132.3, 129.4 ($CH_{Ar/Pyr}$), 122.0, 118.8 ($C_{Ar/Pyr}$), 95.9, 86.4 ($C_{Alkin}$), 21.82 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3021 (w), 2950 (w), 2916 (w), 2853 (w), 2205 (m), 1777 (w), 1602 (w), 1518 (w), 1506 (w), 1398 (m), 1206 (w), 1154 (m), 1042 (m), 895 (w), 806 (m), 743 (w), 660 (w), 623 (w), 527 (m), 453 (m), 425 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 468 (12), 467 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br_2N$, 51), 466 (27), 465 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br{}^{79}BrN$, 100), 464 (16), 463 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{79}Br_2N$, 50), 304 (7), 288 (9), 232 (6), 164 (6), 163 (11), 151 (7). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{15}{}^{79}Br{}^{81}BrN$ ($[M]^+$) 464.95453, gefunden 464.95502.

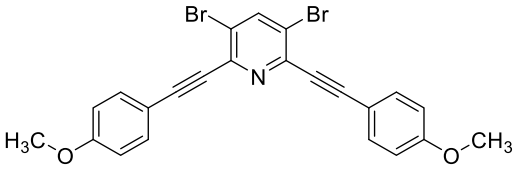
**3,5-Dibrom-2,6-bis((4-fluorphenyl)ethinyl)pyridin (8c)**




Analog der Synthesevorschrift C konnte das Produkt **8c** ausgehend von 200.0 mg 2,3,5,6-Tetrabrompyridin **7** und 128.1 µL 4-Fluorphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (173.0 mg, 72%); **Smp.:** 169-171 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.21 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.63 (dd, $^3J$ = 9.0 Hz, $^4J$ = 5.4 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.11 - 7.06 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 163.54 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 252.0 Hz, $C_{Ar}$), 143.0 ($CH_{Ar}$), 142.5 ($C_{Ar}$), 143.5 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 8.7 Hz, $CH_{Ar}$), 122.4 ($C_{Ar}$), 117.9 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.5 Hz, $C_{Ar}$), 116.1 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 22.3 Hz, $CH_{Ar}$), 94.5 ($C_{Alkin}$), 86.5 (d, $^5J_{C\text{-}F}$ = 1.4 Hz, $C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -108.2 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2961 (w), 2243 (w), 2213 (m), 1896 (w), 1597 (w), 1537 (w), 1519 (w), 1504 (m), 1402 (m), 1371 (w), 1227 (m), 1217 (m), 1151 (m), 1090 (w), 1044 (m), 832 (m), 727 (m), 526 (m), 532 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 476 (12), 475 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br_2F_2N$, 51), 474 (24), 473 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br{}^{79}BrF_2N$, 100),

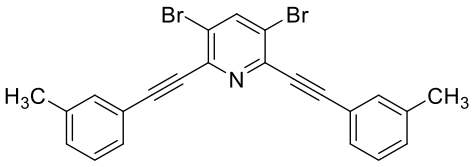
472 (13), 471 ([M]$^+$, $C_{23}H_{15}{}^{79}Br_2F_2N$, 52), 313 (28), 312 (7), 311 (11), 236 (15), 168 (27). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{21}H_{10}F_2{}^{79}Br_2N$ ([M+H]$^+$) 471.9148, gefunden 471.9146.

**3,5-Dibrom-2,6-bis((4-methoxyphenyl)ethinyl)pyridin (8d)**



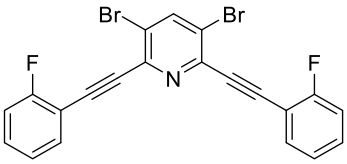

Analog der Synthesevorschrift C konnte das Produkt **8d** ausgehend von 200.0 mg 2,3,5,6-Tetrabrompyridin **7** und 145.0 µL 4-Methoxyphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (212.2 mg, 84%); **Smp.:** 160-162 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.13 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.58 (d, $^3J$ = 8.9 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 6.90 (d, $^3J$ = 8.9 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 3.84 (s, 6H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 160.9, 142.8 ($C_{Ar}$), 142.7, 134.1 ($CH_{Ar}$), 121.6 ($C_{Ar}$), 114.3 ($CH_{Ar}$), 113.8 ($C_{Ar}$), 96.0, 86.0 ($C_{Alkin}$), 55.5 ($OCH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 2829 (w), 2245 (w), 2212 (m), 1604 (m), 1568 (w), 1523 (m), 1509 (m), 1417 (w), 1404 (w), 1370 (w), 1295 (m), 1245 (m), 1159 (m), 1106 (w), 1040 (m), 1019 (m), 826 (m), 793 (w), 531 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 500 (12), 499 ([M]$^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br_2NO_2$, 46), 498 (24), 497 ([M]$^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br^{79}BrNO_2$, 100), 496 (19), 495 ([M]$^+$, $C_{23}H_{15}{}^{79}Br_2NO_2$, 51), 484 (8), 482 (14), 480 (8), 251 (12), 250 (10), 249 (8), 248 (15). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{23}H_{16}NO_2{}^{79}Br_2$ ([M+H]$^+$) 495.9548, gefunden 495.9554.

**3,5-Dibrom-2,6-bis(*m*-tolylethinyl)pyridin (8e)**



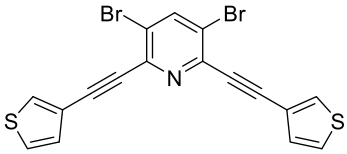

Analog der Synthesevorschrift C konnte das Produkt **8e** ausgehend von 200.0 mg 2,3,5,6-Tetrabrompyridin **7** und 141.1 µL 3-Methylphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (168.6 mg, 72%); **Smp.:** 124-125 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.16 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.48 - 7.43 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.29 - 7.19 (m, 4H, $H_{Ar}$), 2.37 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 142.8 ($CH_{Ar/Pyr}$), 142.7, 138.4 ($C_{Ar/Pyr}$), 132.91, 130.72, 129.53, 128.5 ($CH_{Ar/Pyr}$), 122.3, 121.6 ($C_{Ar/Pyr}$), 95.8, 86.5 ($C_{Alkin}$), 21.3 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2215 (m),1517 (m), 1484 (m), 1395 (s), 1212 (m), 1142 (m), 1039 (s), 892 (s), 872 (m), 775 (vs), 744 (s), 682 (vs) cm$^{-1}$ **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 468 (15), 476 ([M]$^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br_2N$, 51), 466 (27), 465 ([M]$^+$, $C_{23}H_{15}{}^{81}Br^{79}BrN$, 100), 464 (21), 463 ([M]$^+$, $C_{23}H_{15}{}^{79}Br_2N$, 49), 304 (9), 288 (8), 232 (8), 164 (7), 163 (14), 152 (11). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{23}H_{16}{}^{79}Br_2N$ ([M+H]$^+$) 463.9649, gefunden 463.9650.

**3,5-Dibrom-2,6-bis((2-fluorphenyl)ethinyl)pyridin (8f)**



Analog der Synthesevorschrift C konnte das Produkt **8f** ausgehend von 200.0 mg 2,3,5,6-Tetrabrompyridin **7** und 126.7 µL 2-Fluorphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (163.2 mg, 68%); **Smp.:** 175-182 °C. **$^{1}$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.21 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.63 (td, $^{3}J$ = 7.5 Hz, $^{4}J$ = 1.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.43 - 7.38 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.19 - 7.11 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz): $\delta$ = 163.3 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 254.7 MHz, $C_{Ar}$), 143.1 ($CH_{Ar/Pyr}$), 142.4 ($C_{Ar}$), 134.1 ($CH_{Ar/Pyr}$), 131.7 (d, $^{3}J_{C\text{-}F}$ = 8.1 Hz, $CH_{Ar}$), 124.3 (d, $^{4}J_{C\text{-}F}$ = 3.8 Hz, $CH_{Ar}$), 122.8 ($C_{Ar}$), 115.9 (d, $^{2}J_{C\text{-}F}$ = 20.6 Hz, $CH_{Ar}$), 91.2 (d, $^{4}J_{C\text{-}F}$ = 3.3 Hz, $C_{Alkin}$), 88.9 ($C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -107.6 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3087 (w), 2217 (w), 1574 (w), 1517 (w), 1492 (m), 1447 (w), 1401 (m), 1259 (m), 1220 (w), 1150 (w), 1100 (w), 1045 (m), 826 (w), 754 (s), 579 (w), 580 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 476 (11), 475 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{81}Br_2F_2N$, 48), 474 (23), 473 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{81}Br^{79}BrF_2N$, 100), 471 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{79}Br_2F_2N$, 50), 314 (6), 313 (25), 311 (10), 236 (9), 169 (6), 168 (33), 145 (6), 144 (8). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{21}H_{10}{}^{79}Br_2F_2N$ ($[M+H]^+$ 471.9148, gefunden 471.9153.

**3,5-Dibrom-2,6-bis(thiophen-3-ylethinyl)pyridin (8g)**

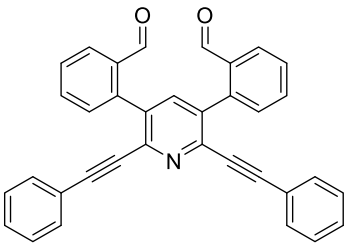


Analog der Synthesevorschrift C konnte das Produkt **8g** ausgehend von 200.0 mg 2,3,5,6-Tetrabrompyridin **7** und 110.7 µL 3-Ethynylthiophen als beiger Feststoff erhalten werden (180.5 mg, 79%); **Smp.:** 168-170 °C. **$^{1}$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.15 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.71 (dd, $^{3}J$ = 2.9 Hz, $^{4}J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Thio}$), 7.33 (dd, $^{3}J$ = 5.0 Hz, $^{4}J$ = 2.9 Hz, 2H, $H_{Thio}$), 7.28 (dd, $^{3}J$ = 5.0 Hz, $^{4}J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Thio}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 142.9 ($CH_{Hetar}$), 142.6 ($C_{Hetar}$), 131.5, 130.1, 125.9 ($CH_{Hetar}$), 122.0, 120.9 ($C_{Hetar}$), 90.8, 86.4 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1529 (m), 1424 (m), 1381 (m), 1208 (m), 1142 (m), 1043 (s), 861 (m), 779 (vs), 622 (s) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 453 (6), 452 (12), 451 ($[M]^+$, $C_{17}H_7{}^{81}Br_2NS_2$, 59), 450 (21), 449 ($[M]^+$, $C_{17}H_7{}^{79}Br^{81}BrNS_2$, 100), 448 (11), 447 ($[M]^+$, $C_{17}H_7{}^{79}Br_2NS_2$, 50), 289 (17), 244 (11), 225 (6), 224 (7), 156 (21). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{17}H_8{}^{79}Br_2NS_2$ ($[M+H]^+$) 447.8469, gefunden 447.8469.

**Synthesevorschrift D:** Darstellung von 2,2'-(2,6-Bis(arylethinyl)pyridin-3,5-diyl)arylaldehyden (**9a-l**)

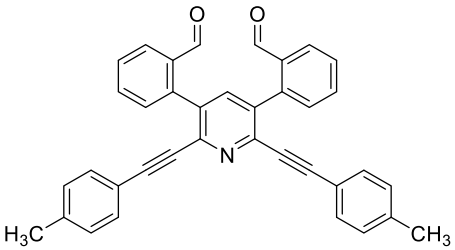
Für die Produkte **9a-g** wurde in ein dreimalig sekuriertes Druckrohr die 3,5-Dibrom-2,6-bis(arylethinyl)pyridine **8a-g** (0.275 mmol, 1 Äq.), 2-Formylphenylboronsäure (3 Äq.), $Pd(OAc)_2$ (10 mol%), SPhos (20 mol%) und $K_3PO_4$ (4 Äq.) in einem THF/$H_2O$-Gemisch (8:1) suspendiert und für 22 h bei 65 °C gerührt. Für die Produkte **9f-l** wurde 3,5-Dibrom-2,6-bis(phenylethinyl)pyridin **8a** bzw. 3,5-Dibrom-2,6-bis(thiophen-3-ylethinyl)pyridin **8g** (0.275 mmol, 1 Äq.) und die entsprechenden Boronsäuren (3 Äq.), $Pd(OAc)_2$ (10 mol%), SPhos (20 mol%) und $K_3PO_4$ (4 Äq.) in einem THF/$H_2O$-Gemisch (8:1) suspendiert und für 22 h bei 65 °C gerührt Nach beendeter Reaktion wurden die Reaktionsgemische mit destilliertem Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Im Anschluss erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung mit einem Heptan/Ethylacetat-Gemisch.

**2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd (9a)**



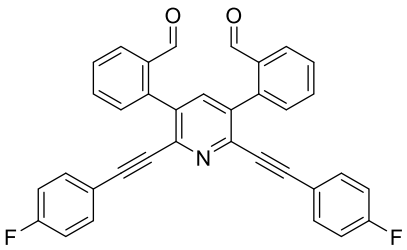
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9a** ausgehend von 120.2 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **8a** und 123.7 mg 2-Formylphenylboronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (120.7 mg, 90%); **Smp.:** 187-189 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.11 (s, 2H, C*H*O), 8.14 (dd, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.77 (d, $J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Pyr}$), 7.73 (d, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.71 - 7.60 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.54 (dd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.39 - 7.20 (m, 10H, $H_{Ph}$) ppm.**$^{13}$C-NMR** (75 Hz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.8 (C=O), 143.0, 140.4 ($C_{Ar}$), 139.1 ($CH_{Ar}$), 135.9 ($C_{Ar}$), 134.5 (bs, $C_{Ar}$), 134.0 (bs, $CH_{Ar}$), 132.1 ($CH_{Ar}$), 131.7 (bs, $CH_{Ar}$), 129.6, 129.5 ($CH_{Ar}$), 128.7 (bs, $CH_{Ar}$), 128.5 ($CH_{Ar}$), 121.7 ($C_{Ar}$), 94.9, 87.4 ($C_{Alkin}$) $cm^{-1}$. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2923 (w), 2847 (w), 2746 (w), 2211 (w), 1691 (w), 1594 (w), 1570 (w), 1419 (m), 1393 (m), 1194 (m), 1093 (w), 1069 (w), 1000 (w), 825 (w), 754 (m), 687 (m), 634 (w), 532 (m), 443 (w). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 488 (12), 487 ([M]$^+$, $C_{35}H_{21}NO_2$, 35), 486 (20), 460 (8), 459 (34), 458 (72), 456 (9), 432 (14), 431 (57), 430 (100), 429 (10), 428 (23) 426 (9), 354 (10), 352 (14). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{21}NO_2$ ([M]$^+$) 487.15668, gefunden 487.15624.

**2,2'-(2,6-Bis(*p*-tolylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd (9b)**



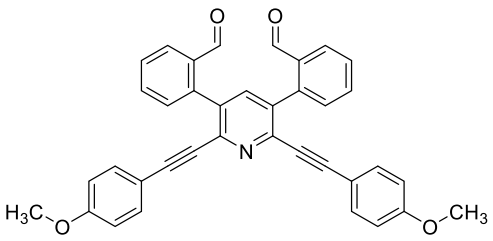
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9b** ausgehend von 125.6 mg 3,5-Dibrom-2,6-bis(*p*-tolylethinyl)pyridin **8b** und 123.7 mg 2-Formylphenylboronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (94.7 mg, 68%); **Smp.:** 201-203 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.09 (s, 2H, C*H*O), 8.11 (dd, $^{3}J$ = 7.6 Hz, $^{4}J$ = 1.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.74 (d, $J$ = 1.5, 1H, $H_{Pyr}$), 7.70 (dd, $^{3}J$ = 7.5 Hz, $^{3}J$ = 1.6 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.65 - 7.58 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.51 (dd, $^{3}J$ = 7.4 Hz, $^{4}J$ = 0.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.13 (d, $^{3}J$ = 8.2 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.06 (d, $^{3}J$ = 8.0 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 2.30 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.6 (C=O), 143.0, 140.4, 139.8 ($C_{Ar}$), 138.9 ($CH_{Ar}$), 135.5, 134.4 (bs, $C_{Ar}$), 133.8 (bs, $CH_{Ar}$), 131.8, 131.5 (bs, $CH_{Ar}$), 129.3, 129.2 ($CH_{Ar}$), 128.4 (bs, $CH_{Ar}$), 118.5 ($C_{Ar}$), 95.2, 87.0 ($C_{Alkin}$), 21.6 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (w), 2844 (w), 2754 (w), 2203 (w), 1693 (m), 1594 (w), 1510 (w), 1410 (w), 1392 (w), 1271 (w), 1195 (w), 945 (w), 811 (m), 768 (m), 658 (w), 634 (w), 529 (m), 444 (w), 426 (w). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (27), 515 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_2$, 82), 514 (36), 500 (10), 488 (16), 487 (56), 486 (94), 472 (17), 470 (10), 460 (21), 459 (83), 458 (100), 456 (11), 444 (10), 442 (12), 366 (10), 214 (10). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{26}NO_2$ ($[M+H]^+$) 516.1964, gefunden 516.1966.

**2,2'-(2,6-Bis((4-fluorphenyl)ethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd (9c)**



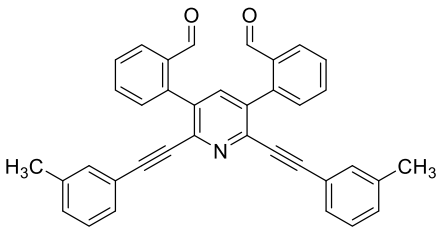
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9c** ausgehend von 130.1 mg 3,5-Dibrom-2,6-bis((4-fluorphenyl)ethinyl)pyridin **8c** und 123.7 mg 2-Formylphenylboronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (112.3 mg, 78%); **Smp.:** 194-196 °C. **$^{1}$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.10 (s, 2H, C*H*O), 8.13 (d, $^{3}J$ = 7.6 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.79 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.76 - 7.72 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.68 - 7.63 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.52 (d, $^{3}J$ = 7.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.23 (dd, $^{3}J$ = 8.6 Hz, $^{4}J$ = 5.4 Hz, 4H $H_{Ar}$), 6.99 - 6.95 (m, 4H,$CH_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 Hz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.7 (C=O), 163.3 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 251.8 Hz, $C_{Ar}$), 142.9, 140.3 ($C_{Ar}$), 139.0 ($CH_{Ar}$), 135.9, 134.4 ($C_{Ar}$), 134.1 (d, $^{3}J_{C\text{-}F}$ = 8.5 Hz, $CH_{Ar}$), 133.9 ($CH_{Ar}$), 131.6 (bs, $CH_{Ar}$), 129.5 ($CH_{Ar}$), 128.7 (bs, $CH_{Ar}$), 117.7 (d, $^{4}J_{C\text{-}F}$ = 3.6 Hz, $C_{Ar}$), 116.0 (d, $^{2}J_{C\text{-}F}$ = 22.3 Hz, $CH_{Ar}$), 93.8, 87.1 ($C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -108.47 (bs, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (w), 2847 (w), 2751 (w), 2210 (w), 1692 (m), 1595 (m), 1506 (m), 1411 (w), 1390 (w), 1228 (m), 1196 (w), 1154 (m), 1001 (w), 944 (w), 833 (m), 763 (m), 657 (w), 635 (w), 530 (w), 448 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 524 (9), 523 ($[M]^+$, $C_{35}H_{19}O_2NF_2$, 26), 522 (11), 495 (27), 494 (51), 468 (13), 467 (55), 466 (100), 464 (15), 370 (10), **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{19}O_2NF_2$ ($[M]^+$) 523.13784, gefunden 523.13699.

**2,2'-(2,6-Bis((4-methoxyphenyl)ethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd (9d)**



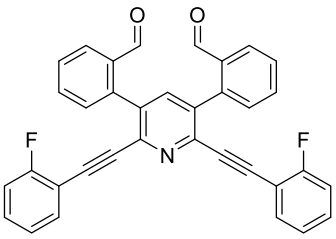
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9d** ausgehend von 136.7 mg 3,5-Dibrom-2,6-bis((4-methoxyphenyl)ethinyl)pyridin **8d** und 123.7 mg 2-Formylphenylboronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (115.9 mg, 77%); **Smp:** 98-100°C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.10 (s, 2H, CHO), 8.13 (dd, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 2H, $CH_{Ar}$), 7.75 (d, $J$ = 1.5 Hz, 1H, $CH_{Pyr}$), 7.73 - 7.70 (m, 2H, $CH_{Ar}$), 7.66 - 7.60 (m, 2H, $CH_{Ar}$), 7.54 - 7.50 (m, 2H, $CH_{Ar}$), 7.21 - 7.16 (m, 4H, $CH_{Ar}$), 6.82 - 6.77 (m, 4H, $CH_{Ar}$), 3.79 (s, 6H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.8 (C=O), 160.7, 143.3, 140.7 ($C_{Ar}$), 139.0 ($CH_{Ar}$), 135.1, 134.5 (bs, $C_{Ar}$), 133.9 (bs, $CH_{Ar}$), 133.7 ($CH_{Ar}$), 131.7 (bs, $CH_{Ar}$), 129.3 ($CH_{Ar}$), 128.4 (bs, $CH_{Ar}$), 114.2 ($CH_{Ar}$), 113.7 ($C_{Ar}$), 95.4, 86.7 ($C_{Alkin}$), 55.5 ($OCH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2924 (w), 2747 (w), 2206 (m), 1692 (w), 1601 (m), 1508 (m), 1411 (w), 1247 (m), 1172 (w), 1107 (w), 1025 (m), 960 (w), 907 (w), 829 (m), 757 (w), 727 (m), 536 (m), 513 (w), 443 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 549 (8), 548 (14), 547 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_4$, 71), 546 (31), 520 (13), 519 (47), 518 (100), 492 (8), 491 (25), 490 (33),404 (7), 403 (8), 402 (9), 201 (8). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{37}H_{25}NO_4$ ($[M]^+$) 547.17781, gefunden 547.17846.

**2,2'-(2,6-Bis(*m*-tolylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd (9e)**



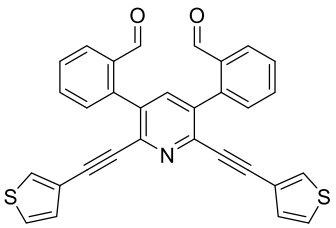
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9e** ausgehend von 123.2 mg 3,5-Dibrom-2,6-bis(*m*-tolylethinyl)pyridin **8e** und 123.7 mg 2-Formylphenylboronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (91.9 mg, 66%); **Smp:** 189-194°C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.10 (s, 2H, C*H*O), 8.13 (d, $^3J$ = 7.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.75 (d, $J$ = 1.7 Hz, 1H, $H_{Pyr}$), 7.73 (dd, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.66 - 7.62 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.53 (d, $^3J$ = 7.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.17 - 7.11 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.07 - 7.03 (m, 4H, $H_{Ar}$), 2.28 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.7 (C=O), 143.0, 140.5 ($C_{Ar}$), 139.0 ($CH_{Ar}$), 138.1, 135.7 ($C_{Ar}$), 134.4 (bs, $C_{Ar}$), 133.9 (bs, $CH_{Ar}$), 132.5 ($CH_{Ar}$), 131.6 (bs, $CH_{Ar}$), 130.4, 129.4, 129.1 ($CH_{Ar}$), 128.6 (bs, $CH_{Ar}$), 128.4 ($CH_{Ar}$), 121.4 ($C_{Ar}$), 95.1, 87.1 ($C_{Alkin}$), 21.3 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2833 (w), 2213 (m), 1605 (m), 1510 (s), 1412 (m), 1294 (m), 1245 (s), 1216 (m), 1156 (m), 1074 (m), 1018 (m), 822 (s), 746 (m), 560 (w), 530 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (26), 515 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_2$, 76), 514 (32), 488 (15), 487 (51), 486 (88), 472 (12), 460 (23), 459 (87), 458 (100), 457 (11), 456 (12), 444 (10), 442 (12), 368 (11), 366 (11), 228 (10), 221 (14) 220 (15), 214 (18), 213 (18). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{37}H_{25}NO_2$ ($[M]^+$) 515.18798, gefunden 515.18807.

**2,2'-(2,6-Bis((2-fluorphenyl)ethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd (9f)**



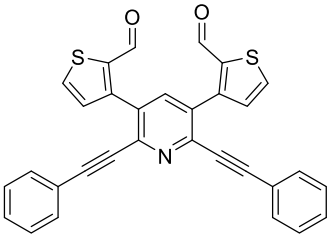
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9e** ausgehend von 130.1 mg 3,5-Dibrom-2,6-bis((2-fluorphenyl)ethinyl)pyridin **8f** und 123.7 mg 2-Formylphenylboronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (105.1 mg, 73%); **Smp:** 223-225°C. **$^{1}$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.09 (s, 2H, C*H*O), 8.10 (dd, $^{3}J$ = 7.7 Hz, $^{4}J$ = 1.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.76 - 7.72 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.70 (d, $J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Pyr}$), 7.67 - 7.60 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.56 - 7.51 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.38 - 7.27 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.06 (ddd, $^{3}J$ = 7.6 Hz, $^{3}J$ = 6.3 Hz, $^{4}J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.99 (ddd, $^{3}J$ = 9.4 Hz, $^{4}J$ = 6.0 Hz, $^{5}J$ = 1.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 191.0 (C=O), 163.1 (d, $^{1}J_{C-F}$ = 254.6 Hz, $C_{Ar}$), 142.4, 139.9 ($C_{Ar}$), 139.3 ($CH_{Ar}$), 136.5, 134.4, 134.0 ($C_{Ar}$), 133.9 ($CH_{Ar}$), 131.3 (d, $^{3}J_{C-F}$ = 7.9 Hz, $CH_{Ar}$), 129.4 ($CH_{Ar}$) 129.3 ($C_{Ar}$), 129.3 ($CH_{Ar}$), 124.1 (d, $^{4}J_{C-F}$ = 3.7 Hz, $CH_{Ar}$), 115.7 (d, $^{2}J_{C-F}$ = 20.3 Hz, $CH_{Ar}$), 110.6, 110.4 ($C_{Ar}$), 91.9 (d, $^{4}J_{C-F}$ = 3.1 Hz, $C_{Alkin}$), 88.0 ($C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -108.03 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2848 (w), 2228 (w), 1527 (w), 1412 (m), 1348 (w), 1234 (w), 1078 (w), 991 (w), 950 (w), 888 (w), 779 (w), 750 (w), 515 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 524 (14), 523 ($[M]^+$, $C_{35}H_{19}NO_2$, 42), 522 (15), 496 (11), 495 (38), 494 (73), 468 (25), 467 (100), 465 (14), 464 (23), 372 (13), 370 (15), 232 (20), 231 (12), 223 (12), 222 (15). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{19}NO_2$ ($[M]^+$) 523.13784, gefunden 523.13763.

**2,2'-(2,6-Bis(thiophen-3-ylethyinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd (9g)**



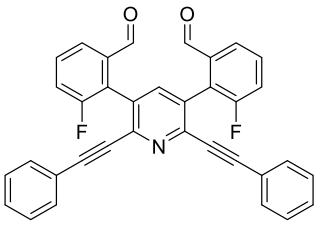
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9g** ausgehend von 123.5 mg 3,5-Dibrom-2,6-bis((2-fluorphenyl)ethinyl)pyridin **8f** und 123.7 mg 2-Formylphenylboronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (108.5 mg, 73%); **Smp:** 120-122°C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.09 (s, 2H, C*H*O), 8.12 (dd, $^{3}J$ = 7.7 Hz, $^{4}J$ = 1.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.76 (d, $J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Pyr}$), 7.72 (dd, $^{3}J$ = 7.5 Hz, $^{4}J$ = 1.6 , 2H, $H_{Ar}$), 7.67 - 7.59 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.51 (dd, $^{3}J$ = 7.61 Hz, $^{4}J$ = 0.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.37 (dd, $^{3}J$ = 3.0 Hz, $^{4}J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Thio}$), 7.22 (dd, $^{3}J$ = 5.0 Hz, $^{4}J$ = 3.0 Hz, 2H, $H_{Thio}$), 6.93 (dd, $^{3}J$ = 5.0 Hz, $^{4}J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Thio}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.7 (C=O), 143.0, 140.4 ($C_{Ar/Hetar}$), 139.0 ($CH_{Ar/Hetar}$), 135.6, 134.5 ($C_{Ar/Hetar}$), 133.9 (bs, $CH_{Ar/Hetar}$), 131.7 (bs, $CH_{Ar/Hetar}$), 131.0, 129.7, 129.4 ($CH_{Ar/Hetar}$), 128.5 (bs, $CH_{Ar/Hetar}$), 125.7 ($CH_{Ar/Hetar}$), 120.8 ($C_{Ar/Hetar}$), 90.3, 87.1 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 1599.1 (w), 1451 (w), 1284 (w), 1082 (w), 1016 (w), 966 (w), 890 (w), 863 (w), 806 (m), 752 (m), 744 (m), 723 (w), 439 (m) $cm^{-1}$. **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{31}H_{18}NO_2S_2$ ($[M+H]^+$) 500.0779, gefunden 500.0781.

**3,3'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(thiophen-2-carbaldehyd) (9h**



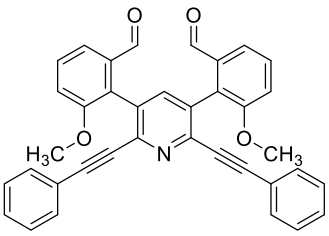
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9h** ausgehend von 120.2 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **8a** und 128.7 mg (2-Formylthiophen-3-yl)boronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (129.1 mg, 94%); **Smp:** 170-173°C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.96 (d, $J$ = 1.2 Hz, 2H, C*H*O), 7.86 (dd, $^{3}J$ = 5.0 Hz, $^{4}J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.81 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.42 - 7.31 (m, 12H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 182.7 (C=O), 144.8, 143.0, 140.7 ($C_{Ph/Hetar}$), 139.3, 134.2, 132.3 ($CH_{Ph/Hetar}$), 131.5 ($C_{Ph/Hetar}$), 131.3, 129.9, 128.6 ($CH_{Ph/Hetar}$), 121.5 ($C_{Ph/Hetar}$), 95.1, 87.2 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2990 (w), 2850 (w), 2209 (w), 1661 (w), 1490 (w), 1418 (w), 1368 (w), 1197 (w), 1030 (w), 882 (w), 785 (w), 754 (w), 686 (w), 666 (w), 532 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 500 (12), 499 ($[M]^+$, $C_{31}H_{17}NO_2S_2$, 29), 498 (58), 472 (13), 471 (29), 470 (70), 468 (12), 444 (29), 443 (76), 442 (100), 441 (18), 440 (31), 408 (12), 366 (12), 364 (13), 220 (20), 219 (12), 105 (13). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{31}H_{18}NO_2S_2$ ($[M]^+$) 500.0779, gefunden 500.0779.

**2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(3-fluorbenzaldehyd) (9i)**



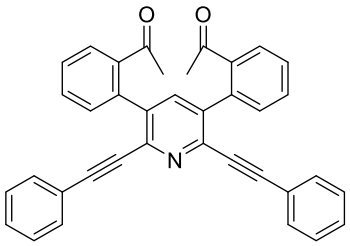
Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9i** ausgehend von 120.2 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **8a** und 138.5 mg (2-Fluoro-6-formylphenyl)boronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (106.4 mg, 80%); **Smp:** 162-164°C. **$^{1}$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.94 (s, 2H, C*H*O), 8.09 (dd, $^{3}J$ = 8.7 Hz, $^{3}J$ = 5.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.68 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.30 - 7.15 (m, 14H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C -NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 189.0 (C=O), 165.7 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 258.3 Hz, $C_{Ar}$), 143.1 ($C_{Ar}$), 142.8 (d, $^{3}J_{C\text{-}F}$ = 9.2 Hz, $C_{Ar}$), 138.7 ($CH_{Ar}$), 134.5 ($C_{Ar}$), 132.0 ($CH_{Ar}$), 131.8 (d, $^{3}J_{C\text{-}F}$ = 8.6 Hz, $CH_{Ar}$), 131.1 (bs, $C_{Ar}$), 129.8, 128.6 ($CH_{Ar}$), 121.3 ($C_{Ar}$), 118.6 (bs, $CH_{Ar}$), 116.9 (d, $^{2}J_{C\text{-}F}$ = 21.7 Hz, $CH_{Ar}$), 95.5, 86.9 ($C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -102.69 (bs, 2F, CF) ppm.**IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 2922 (w), 2866 (w), 2852 (w), 2206 (w), 1689 (m), 1600 (m), 1577 (m), 1521 (w), 1489 (w), 1418 (m), 1240 (m), 1189 (m), 1092 (w), 883 (m), 827 (m), 757 (m), 688 (m), 533 (m), 469 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 523 ($[M]^+$, $C_{35}H_{19}F_2NO_2$, 26), 522 (15), 495 (29), 494 (62), 468 (14), 467 (55), 466 (100), 464 (17), 390 (10), 388 (11). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{19}F_2NO_2$ ($[M]^+$) 523.13784, gefunden 523.13632.

**2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(3-methoxybenzaldehyd) (9j)**



Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9j** ausgehend von 120.2 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **8a** und 148.5 mg (2-Formyl-6-methoxyphenyl)boronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (140.0 mg, 93%); **Smp:** 100-102 °C. **$^{1}$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.95 (s, 2H, C*H*O), 8.10 (d, $^{3}J$ = 8.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.75 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.35 - 7.25 (m, 10H, $H_{Ar}$), 7.12 (ddd, $^{3}J$ = 8.8 Hz, $^{4}J$ = 2.5 Hz, $^{5}J$ = 0.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.98 (m, 2H, $H_{Ar}$), 3.91 (s, 6H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 189.5 (C=O), 163.9 (bs, $C_{Ar}$), 163.8 (bs, $C_{Ar}$), 142.8 (bs, $C_{Ar}$), 138.8 ($CH_{Ar}$), 135.8 ($C_{Ar}$), 132.1 ($CH_{Ar}$), 131.1 (bs, $CH_{Ar}$), 129.5 ($CH_{Ar}$), 128.5 (bs, $CH_{Ar}$), 127.9, 121.7 ($C_{Ar}$), 116.4 (bs, $CH_{Ar}$), 115.1 (bs, $CH_{Ar}$), 94.8, 87.3 ($C_{Alkin}$), 55.9 ($OCH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2931 (w), 2838 (w), 2209 (w), 1682 (m), 1591 (m), 1565 (m), 1490 (m), 1394 (w), 1306 (w), 1284 (w), 1240 (m), 1205 (m), 1175 (w), 1092 (w), 1017 (m), 965 (m), 754 (m), 687 (m), 558 (w), 466 (w). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 547 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_4$, 38), 546 (41), 518 (22), 435 (13), 331 (35), 197 (16), 196 (100), 195 (26), 181 (14), 177 (22), 165 (21). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{37}H_{25}NO_4$ ($[M]^+$) 547.17781, gefunden 547.17797.

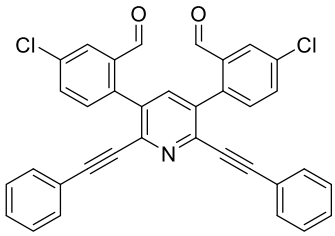
**1,1'-((2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(2,1-phenylen))bis(ethan-1-on) (9k)**



Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9k** ausgehend von 120.2 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **8a** und 135.3 mg (2-Acetylphenyl)boronsäure als beiger Feststoff erhalten werden (89.3 mg, 63%); **Smp:** 212-214 °C.

**$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.82 - 7.76 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.65 - 7.43 (m, 7H, $H_{Ar}$), 7.33 - 7.18 (m, 10H, $H_{Ph}$), 2.38 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 201.0 (C=O), 141.0, 139.9, 139.4 ($C_{Ar}$), 137.6 ($CH_{Ar}$), 137.2 ($C_{Ar}$), 132.0 ($CH_{Ar}$), 131.6 (bs, $CH_{Ar}$), 131.4, 129.2, 128.7, 128.6, 128.5 ($CH_{Ar}$), 122.2 ($C_{Ar}$), 93.3, 87.9 ($C_{Alkin}$), 29.2($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2922 (w), 2852 (w), 2215 (w), 1681 (m), 1594 (w), 1489 (m), 1415 (m), 1353 (m), 1284 (m), 1246 (m), 1223 (m), 1071 (w), 953 (m), 919 (m), 758 (m), 691 (m), 597 (m), 531 (m), 478 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (13), 515 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_2$, 39), 514 (39), 486 (7), 474 (13), 473 (50), 472 (100), 444 (11), 431 (10), 430 (29), 429 (11), 428 (22), 426 (9). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{26}NO_2$ ($[M+H]^+$) 516.1964, gefunden 516.1965.

**6,6'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(3-chlorbenzaldehyd) (9l)**

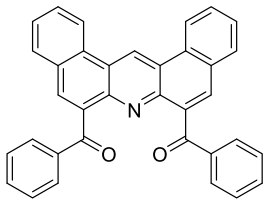


Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **9l** ausgehend von 120.2 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **8a** und 152.1 mg (4-Chlor-2-formylphenyl)boronsäure beiger Feststoff erhalten werden (105.6 mg, 69%); **Smp:** 158-160 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.96 (s, 2H, C*H*O), 8.03 (d, $^{4}J$ = 2.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.64 (m, 3H, $H_{Ar}$), 7.41 (d, $^{3}J$ = 8.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.34 - 7.10 (m, 10H, $H_{Ph}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 189.2 (C=O), 143.2 ($C_{Ar}$), 139.0 ($CH_{Ar}$), 138.4, 136.2 ($C_{Ar}$), 135.6 (bs, $C_{Ar}$), 134.7 ($C_{Ar}$), 133.9 (bs, $CH_{Ar}$), 133.1, 133.0, 132.0, 129.8, 128.6 ($CH_{Ar}$), 121.3 ($C_{Ar}$), 95.5, 87.0 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2850 (w), 2746 (w), 2207 (w), 1694 (m), 1586 (m), 1491 (w), 1422 (m), 1382 (m), 1182 (m), 1112 (w), 999 (w), 892 (m), 832 (m), 754 (m), 686 (m), 542 (m), 464 (w), 447 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 555 ($[M]^+$, $C_{37}H_{19}Cl_2NO_2$, 15), 528 (15), 526 (19), 500 (13), 498 (18), 356 (19), 355 (70), 354 (21), 353 (100), 226 (19), 73 (15). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{20}Cl_2NO_2$ ($[M+H]^+$) 556.0871, gefunden 556.0870.

**Synthesevorschrift E:** Darstellung von Diaryl[*α,j*]acridin-6,8-diylbis(arylmethanon)-Derivaten (**10a-l**)

In einen 50 mL Rundkolben wurden die Startmaterialien **9a-l** (0.205 mmol 1.0 Äq.), 2 mL HFIP und 5 Äq. MsOH gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 60 °C für 3 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde gesättigte $Na_2CO_3$-Lösung vorsichtig hinzugegeben und das Reaktionsgemisch mit Essigsäureethylacetat dreimal extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung mit einem Heptan/Essigsäureethylacetat-Gemisch als Laufmittel.

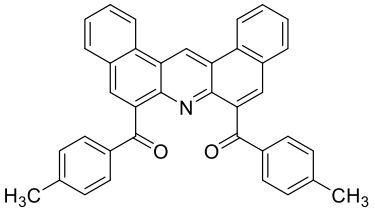
**Dibenzo[*α,j*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon) (10a)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10a** ausgehend von 100.0 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **9a** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (97.0 mg, 97%); **Smp:** 266-268 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.21 (s, 1H, $CH_{Acri}$), 8.94 (d, $^{3}J$ = 7.7 Hz, 2H, $CH_{Ar}$), 8.01 (s, 2H, $H_{Ar}$), 7.93 (dd, $^{3}J$ = 7.8 Hz, $^{4}J$ = 1.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.84 (ddd, $^{3}J$ = 8.4 Hz, $^{3}J$ = 7.1 Hz, $^{4}J$ = 1.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.71 (ddd, $^{3}J$ = 8.1 Hz, $^{3}J$ = 7.1 Hz, $^{4}J$ = 1.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.57 - 7.46 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.41 (ddt, $^{3}J$ = 7.9 Hz, $^{3}J$ = 6.9 Hz, $^{4}J$ = 1.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.30 - 7.14 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 Hz, $CDCl_3$): $\delta$ = 197.3 (C=O), 146.0, 138.4, 137.9 ($C_{Ar}$), 132.8, 131.6 ($CH_{Ar}$), 130.7, 130.5 ($C_{Ar}$), 129.8, 129.7, 128.6,

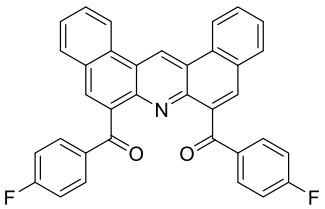
128.3, 128.0, 125.0 ($CH_{Ar}$), 123.7 ($C_{Ar}$), 123.0 ($CH_{Ar}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1660 (m), 1596 (w), 1580 (w), 1438 (w), 1450 (m), 1323 (m), 1279 (m), 1237 (m), 1217 (m), 1174 (m), 1067 (w), 888 (m), 827 (m), 749 (m), 700 (m), 498 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 488 (49), 487 ($[M]^+$, $C_{35}H_{21}NO_2$, 100), 410 (27), 383 (14), 382 (52), 354 (11), 105 (18), 77 (12). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{35}H_{22}NO_2$ ($[M+H]^+$) 488.1650, gefunden 488.1647.

**Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(*p*-tolylmethanon) (10b)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10b** ausgehend von 105.7 mg 2,2'-(2,6-Bis(*p*-tolylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **9b** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (86.7 mg, 82%); **Smp:** 304-306 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$ TFA): $\delta$ = 11.18 (s, 1H, $H_{Acri}$), 9.27 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 9.10 (s, 2H, $H_{Ar}$), 8.35 - 8.29 (m, 4H, $H_{Ar}$), 8.12 (dd, $^3J$ = 8.1 Hz, $^3J$ = 6.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.86 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.50 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 2.56 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$ TFA): $\delta$ = 198.9 (C=O), 149.2 ($CH_{Ar}$), 147.0, 138.3 ($C_{Ar}$), 136.1, 134.8 ($CH_{Ar}$), 133.8 ($C_{Ar}$), 133.0, 132.0, 130.9, 130.4 ($CH_{Ar}$), 130.0, 129.5, 126.4 ($C_{Ar}$), 123.9 ($CH_{Ar}$), 121.5 ($C_{Ar}$), 21.8 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951 (w), 2923 (w), 2851 (w), 1650 (m), 1602 (m), 1572 (m), 1323 (m), 1281 (m), 1243 (m), 1220 (m), 1179 (m), 911 (m), 892 (m), 840 (m), 782 (m), 752 (m), 730 (m), 554 (m), 496 (m), 469 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (34), 515 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_2$, 100), 514 (70), 500 (20), 498 (16), 487 (21), 486 (47), 472 (18), 394 (13), 380 (10), 366 (14), 211 (15). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{26}NO_2$ ($[M+H]^+$) 516.1964, gefunden 516.1966.

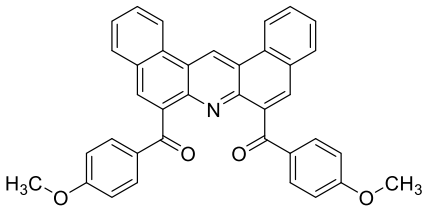
**Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis((4-fluorphenyl)methanon) (10c)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10c** ausgehend von 107.3 mg 2,2'-(2,6-Bis((4-fluorphenyl)ethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **9c** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (86.7 mg, 82%); **Smp:** 345 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.28 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 8.99 (d, $^3J$ = 8.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.04 (s, 2H, $2H_{Ar}$), 8.00 - 7.98 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.89 (ddd, $^3J$ = 8.3 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.79 - 7.75 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.54 (d, $^3J$ = 9.0 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 6.88 (pt, $^3J$ = 8.7 Hz, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 197.9 (C=O), 167.3 (d, $^1J_{C-F}$ = 259.1 Hz, $C_{Ar}$), 149.4 ($CH_{Ar}$), 138.4 ($C_{Ar}$), 136.5, 135.2 ($CH_{Ar}$), 133.5 (d, $^3J_{C-F}$ = 9.8 Hz, $CH_{Ar}$), 133.2 ($CH_{Ar}$), 132.9 (d, $^4J_{C-F}$ = 2.8 Hz, $C_{Ar}$), 132.2 ($CH_{Ar}$), 130.2, 129.6, 126.7 ($C_{Ar}$), 124.0 ($CH_{Ar}$), 121.3 ($C_{Ar}$), 117.2 (d, $^2J_{C-F}$ = 22.7 Hz, $CH_{Ar}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -105.19 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 2955 (w),

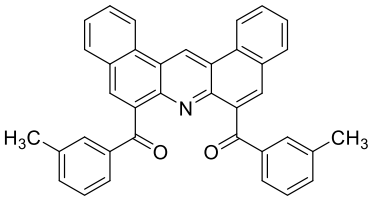
2922 (w), 2852 (w), 1671 (m), 1655 (m), 1595 (m), 1325 (m), 1218 (m), 1152 (s), 1060 (w), 890 (m), 839 (m), 764 (m), 750 (m), 616 (m), 573 (m), 553 (m), 494 (m), 437 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 524 (33), 523 ([M]$^+$, $C_{35}H_{19}F_2NO_2$, 92), 522 (71), 495 (43), 494 (100), 398 (24), 372 (16), 371 (15), 370 (35), 355 (18), 221 (20), 214 (28), 123 (17), 95 (16), 73 (15), 32 (20). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{35}H_{20}F_2NO_2$ ([M+H]$^+$) 524.1462, gefunden 524.1460

**Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis((4-methoxyphenyl)methanon) (10d)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10d** ausgehend von 112.3 mg 2,2'-(2,6-Bis((4-methoxyphenyl)ethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **9d** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (92.1 mg, 82%); **Smp:** 302 - 305 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 11.22 (s, 1H, $H_{Acri}$), 9.30 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 9.12 (s, 2H, $H_{Ar}$), 8.39 - 8.32 (m, 4H, $H_{Ar}$), 8.19 - 8.12 (m, 2H, $H_{Ar}$), 8.03 (d, $^3J$ = 8.8 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.24 (d, $^3J$ = 8.6 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 4.06 (s, 6H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 198.2 (C=O), 165.86 ($C_{Ar}$), 149.12 ($CH_{Ar}$), 138.56 ($C_{Ar}$), 136.33, 134.97, 133.93, 133.25, 132.26 ($CH_{Ar}$), 130.24, 129.88, 129.45, 126.72 ($C_{Ar}$), 124.01 ($CH_{Ar}$), 122.03 ($C_{Ar}$), 115.47 ($CH_{Ar}$), 56.15 ($OCH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2837 (w), 1660 (w), 1642 (w), 1595 (m), 1509 (m), 1327 (m), 1258 (m), 1244 (m), 1162 (m), 1025 (m), 886 (w), 822 (m), 783 (m), 739 (m), 627 (m), 554 (m), 482 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 548 (7), 547 ([M]$^+$, $C_{37}H_{25}NO_4$, 18), 546 (12), 518 (10), 64 (10), 60 (7), 45 (14), 44 (100), 42 (9), 36 (7), 32 (67). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{26}NO_4$ ([M+H]$^+$) 548.1862, gefunden 548.1861

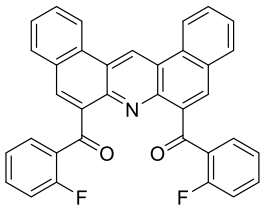
**Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(*m*-tolylmethanon) (10e)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10e** ausgehend von 105.7 mg 2,2'-(2,6-Bis(*m*-tolylethinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **9e** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (99.4 mg, 94%); **Smp:** 277-279 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$ TFA): $\delta$ = 10.25 (s, 1H, $H_{Acri}$), 8.97 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.01 (s, 2H, $H_{Ar}$), 7.95 (d, $^3J$ = 7.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.86 (pt, $^3J$ = 7.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.73 (pt,$^3$ $J$ = 7.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.39 (s, 2H, $H_{Ar}$), 7.21 (d, $^3J$ = 7.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.30 - 7.25 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.08 (pt, $^3J$ = 7.6 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.28 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$ TFA): $\delta$ = 197.5 (C=O), 146.1, 138.7, 138.0, 137.6 ($C_{Ar}$), 133.6, 131.4 ($CH_{Ar}$), 130.9, 130.6 ($C_{Ar}$), 1230.0, 129.9, 128.6, 128.4, 127.8, 127.3, 125.0 ($CH_{Ar}$), 123.7 ($C_{Ar}$), 123.0 ($CH_{Ar}$), 21.5

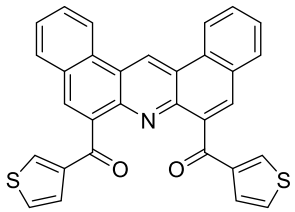
($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2852 (w), 1657 (m), 1599 (m), 1455 (w), 1319 (m), 1280 (m), 1251 (m), 1168 (m), 898 (m), 814 (m), 748 (m), 676 (m), 558 (m), 499 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (14), 515 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_2$, 38), 514 (18), 500 (14), 487 (8), 486 (20), 472 (7), 396 (7), 366 (7), 211 (11), 44 (100). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{26}NO_2$ ($[M+H]^+$) 516.1964, gefunden 516.1968.

**Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis((2-fluorphenyl)methanon) (10f)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10f** ausgehend von 107.2 mg 2,2'-(2,6-Bis((2-fluorphenyl)ethynyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **9f** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (101.8 mg, 95%); **Smp:** 289-292 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, DMSO): $\delta$ = 10.75 (s, 1H, $H_{Acri}$), 9.51 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.25 (s, 2H, $H_{Acri}$), 8.21 - 8.18 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.97 (ddd, $^3J$ = 8.4 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.87 - 7.81 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.53 (td, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.48 - 7.42 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.19 (td, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.97 - 6.89 (m, 2H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, DMSO): $\delta$ = 192.4 (C=O), 160.7 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 256.3 Hz, $C_{Ar}$), 138.8 ($C_{Ar}$), 135.0, 131.1 ($CH_{Ar}$), 130.8 (d, $^5J_{C\text{-}F}$ = 1.4 Hz, $CH_{Ar}$), 130.3, 130.0 ($C_{Ar}$), 129.8, 129.0, 128.5, 127.0 ($CH_{Ar}$), 126.2 ($C_{Ar}$), 124.4 ($CH_{Ar}$), 124.2 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.5 Hz, $CH_{Ar}$), 123.6 ($C_{Ar}$), 116.2 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 22.1 Hz, $CH_{Ar}$), 106.3 (d, $^5J_{C\text{-}F}$ = 1.5 Hz, $C_{Ar}$), ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, DMSO): $\delta$ = -110.92 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918 (m), 2850 (m), 1727 (m), 1601 (m), 1506 (m), 1397 (m), 1220 (m), 1160 (m), 1080 (m), 964 (m), 843 (s), 771 (m), 742 (s), 645 (m), 538 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 523 ($[M]^+$, $C_{35}H_{19}F_2NO_2$, 35), 522 (17), 504 (36), 503 (42),495 (49), 494 (100), 409 (26), 408 (87), 380 (26), 370 (20), 352 (15), 213 (33), 44 (19), 32 (85). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{35}H_{20}F_2NO_2$ ($[M+H]^+$ 524.1462, gefunden 524.1459.

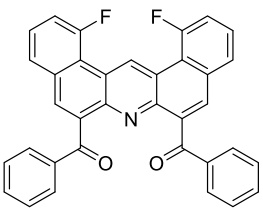
**Dibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diylbis(thiophen-3-ylmethanon) (10g)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10g** ausgehend von 102.4 mg 2,2'-(2,6-Bis(thiophen-3-ylethyinyl)pyridin-3,5-diyl)dibenzaldehyd **9g** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (101.4 mg, 99%); **Smp:** 277-279 °C. **$^1$H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.20 (s, 1H, $H_{Acri}$), 8.93 (d, $^3J$ = 8.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.05 (s, 2H, $H_{Ar}$), 7.93 (d, $^3J$ = 7.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.88 - 7.81 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.75 - 7.68 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.61 (dd, $^3J$ = 2.9 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Thio}$), 7.26 (dd, $^3J$ = 5.1 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{Thio}$), 7.15 (dd, $^3J$ = 5.1 Hz, $^4J$ = 2.9 Hz, 2H, $H_{Thio}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3105 (w), 2920 (w), 1651 (m), 1504 (m), 1407 (m), 1276 (m), 1220 (m), 1166 (m), 946 (w), 903 (m), 828 (m), 804 (m), 744 (m), 591 (m), 567 (m), 495 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 500 (31),

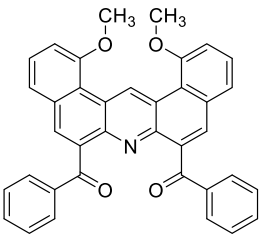
499 ([M]$^+$, $C_{31}H_{17}NO_2S_2$, 91), 498 (43), 484 (14), 482 (100), 470 (28), 388 (18), 386 (19), 385 (29), 384 (99), 360 (27), 358 (16), 328 (17), 207 (32), 111 (14). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{31}H_{18}NO_2S_2$ ([M+H]$^+$) 500.0779, gefunden 500.0782.

**(1,13-Difluordibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diyl)bis(phenylmethanon) (10i)**



Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10i** ausgehend von 107.3 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(3-fluorbenzaldehyd) **9i** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (85.8 mg, 80%); **Smp:** 350-352 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$ TFA): $\delta$ = 11.06 (s, 1H, $H_{Acri}$), 9.18 (s, 2H, $H_{Ar}$), 8.97 (dd, $^3J$ = 9.4 Hz, $^4J$ = 2.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.40 (dd, $^3J$ = 8.8 Hz, $^4J$ = 5.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.00 - 7.94 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.88 (td, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.76 – 7.71 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$ TFA): $\delta$ = 200.0 (C=O), 167.2 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 261.4 Hz, $C_{Ar}$), 149.6 ($CH_{Ar}$), 139.5 ($C_{Ar}$), 137.3 ($CH_{Ar}$), 136.6 ($C_{Ar}$), 136.4 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 10.1 Hz, $CH_{Ar}$), 135.5 ($CH_{Ar}$), 133.0 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 10.1 Hz, $C_{Ar}$), 130.7, 129.90 ($CH_{Ar}$), 126.6 ($C_{Ar}$), 126.0 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.9 Hz, $C_{Ar}$), 121.5 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 24.2 Hz, $CH_{Ar}$), 120.9 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 2.0 Hz, $C_{Ar}$), 110.6 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 24.5 Hz, $CH_{Ar}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -98.30 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071(w), 3058 (w), 1731 (w), 1666 (m), 1650 (m), 1580 (m), 1519 (m), 1495 (m), 1442 (m), 1326 (m), 1296 (m), 1220 (m), 1190 (m), 1178 (m), 868 (m), 738 (m), 695 (m), 546 (m), 486 (m), 449 (m) cm$^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 524 (32), 523 ([M]$^+$, $C_{35}H_{19}F_2NO_2$, 100), 522 (90), 506 (23), 495 (27), 494 (70), 446 (13), 416 (29), 390 (13), 389 (13), 388 (29), 222 (14), 77 (14), 32 (13). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{35}H_{20}F_2NO_2$ ([M+H]$^+$) 524.1462, gefunden 524.1467.

**(1,13-Dimethoxydibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diyl)bis(phenylmethanon) (10j)**

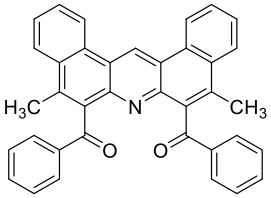


Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10j** ausgehend von 107.3 mg 2,2'-(2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(3-methoxybenzaldehyd) **9j** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (85.8 mg, 80%); **Smp:** 350-352 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, TFA): $\delta$ = * ,9.12 (s, 2H, $H_{Ar}$), 8.83 (d, $^4J$ = 2.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.32 (d, $^3J$ = 8.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.96 (d, $^3J$ = 7.8 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.91 - 7.84 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.78 (dd, $^3J$ = 8.8 Hz, $^4J$ = 2.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.76 - 7.70 (m, 4H, $H_{Ar}$), 4.32 (s, 6H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$, TFA): $\delta$ = 201.2 (C=O), 166.0 ($C_{Ar}$), 150.7 ($CH_{Ar}$), 139.9, 137.3 ($C_{Ar}$), 136.9, 136.2, 135.4 ($CH_{Ar}$), 133.7 ($C_{Ar}$), 130.7, 130.0 ($CH_{Ar}$), 125.9, 124.6 ($C_{Ar}$), 119.8 ($CH_{Ar}$), 119.2 ($C_{Ar}$), 108.8 ($CH_{Ar}$), 56.8 ($OCH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2999 (w), 2921 (w), 2840 (w), 1898 (w), 1650 (m), 1613 (m), 1595 (m), 1580 (m), 1468 (m), 1428 (m), 1340 (m), 12122 (m), 1110 (m),

1024 (m), 900 (m), 858 (m), 730 (m), 691 (m), 583 (m), 536 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 548 (23), 547 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_4$, 68), 546 (71), 534 (31), 533 (94), 532 (100), 519 (19), 518 (44), 516 (17), 505 (24), 504 (60), 355 (23), 77 (15), 32 (44). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{26}NO_4$ ($[M+H]^+$) 548.1862, gefunden 548.1857.

*Das Wasserstoffatom, welches sich an der Pyridin-Einheit befindet, ist im $^1$H-NMR Spektrum bei analogen Verbindungen bei einer chemischen Verschiebung bei ca. 11.00-11.25 ppm zu sehen. Das Wasserstoffatom des hier verwendeten Lösungsmittel TFA zeigt in diesem Spektrum ein breites und sehr hohes Signal, dass wahrscheinlich das fehlende Signal überlagert.

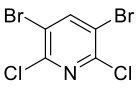
**(5,9-Dimethyldibenzo[*a,j*]acridin-6,8-diyl)bis(phenylmethanon) (10k)**




Analog der Synthesevorschrift E konnte das Produkt **10k** ausgehend von 105.6 mg 1,1'-((2,6-Bis(phenylethinyl)pyridin-3,5-diyl)bis(2,1-phenylen))bis(ethan-1-on) **9k** und 66.6 µL MsOH als beiger Feststoff erhalten werden (49.6 mg, 47%); **Smp:** 326 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$, TFA): $\delta$ = 11.03 (s, 1H, $H_{Acri}$), 9.23 (d, $^3J$ = 8.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.46 (d, $^3J$ = 8.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 8.27 -8.21 (m, 2H, $H_{Ar}$), 8.13 – 8.09 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.87 (dd, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.7 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.78 - 7.69 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.58 - 7.50 (m, 4H, $H_{Ar}$), 2.79 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63-MHz, $CDCl_3$, TFA): $\delta$ = 180.2 (C=O), 151.3, 137.6 ($C_{Ar}$), 136.6, 136.5, 135.9, 132.9 ($CH_{Ar}$), 131.7 ($C_{Ar}$), 130.8, 130.2 ($CH_{Ar}$), 130.0 ($C_{Ar}$), 128.4 ($CH_{Ar}$), 127.4, 124.5 ($C_{Ar}$), 123.9 ($CH_{Ar}$), 123.2 ($C_{Ar}$), 21.4 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3529 (w), 3454 (w), 3057 (w), 3028 (w), 2991 (w), 2955 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1725 (w), 1651 (m), 1596 (m), 1578 (m), 1449 (m), 1250 (m), 1215 (m), 891 (m), 757 (m), 703 (m), 679 (m), 515(m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 517 (8), 516 (34), 515 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_2$, 100), 514 (70), 500 (22), 487 (37), 486 (96), 472 (12), 438 (472), 438 (8), 381 (9), 380 (12), 379 (8), 378 (9), 366 (9), 77 (8), 32 (11). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{37}H_{26}NO_2$ ($[M+H]^+$) 516.1964, gefunden 516.1960.

## 5.3.3 Kapitel 3.2.3: Alkinyl-Carbonyl-Metathese zur Darstellung von Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten

### 3,5-Dibrom-2,6-dichlropyridin (11)

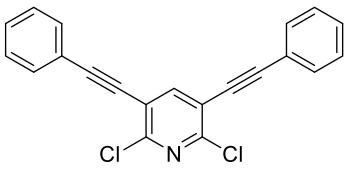


Die Verbindung **11** konnte konnte analog der Synthesevorschrift von Chen und Flowers[4] als weißer Feststoff erhalten werden; **Smp.: .**89 - 92 °C. **$^{1}$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.15 (s, 1H, $CH_{Pyr}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 119.0 ($C_{Pyr}$), 146.6 ($CH_{Pyr}$), 148.7 ($C_{Pyr}$) ppm. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 309 ([M]$^+$, $C_5H^{81}Br_2{}^{35}Cl_2N$, $C_5H^{81}Br^{79}Br^{37}Cl^{35}ClN$, $C_5H^{79}Br_2{}^{37}Cl_2N$, 30), 307 ([M]$^+$, $C_5H^{81}Br^{79}Br^{35}Cl_2N$, $C_5H^{79}Br_2{}^{37}Cl^{35}ClN$, 88), 305 ([M]$^+$, $C_5H^{79}Br_2{}^{35}Cl_2N$, 100), 303 (38), 272 (9), 270 (13), 226 (12), 224 (7), 147 (8), 145 (13), 110 (12). **HRMS** (EI): berechnet für $C_5HN^{79}Br_2{}^{35}Cl_2$ ([M]$^+$) 302.78473, gefunden 302.78491; berechnet für $C_5HN^{79}Br^{81}Br^{35}Cl_2$ ([M]$^+$) 304.78268, gefunden 304.78293; berechnet für $C_5HN^{81}Br^{35}Cl_2$ ([M]$^+$) 306.78064, gefunden 306.78065; berechnet für $C_5HN^{79}Br^{81}Br^{35}Cl^{37}Cl$ ([M]$^+$) 306.77973, gefunden 306.78065; berechnet für $C_5HN^{81}Br_2{}^{35}Cl^{37}Cl$ ([M]$^+$) 308.77769, gefunden 308.77816; berechnet für $C_5HN^{81}Br_2{}^{37}Cl_2$ ([M]$^+$) 310.77474, gefunden 310.77559.

**Synthesevorschrift F:** Darstellung von 2,6-Dichlor-3,5-bis(arylethinyl)pyridinen (**11a-d**) am Beispiel von 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethnyl)pyridin (**11a**)

In ein dreimalig sekuriertes Druckrohr wurden 2,6-Dichlor-3,5-dibrompyridin (0.66 mmol, 1 Äq.) **11**, $Pd(dba)_2$ (2 mol), $HP(^tBu)_3BF_4$ (2 mol%) in 3 mL THF und Triethylamin (1.3 mmol) suspendiert und anschließend Arylacetylen (2.1 Äq.) zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei RT für 20 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde destilliertes Wasser zugegeben und mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung mit einem Heptan/Dichlormethan-Gemisch.

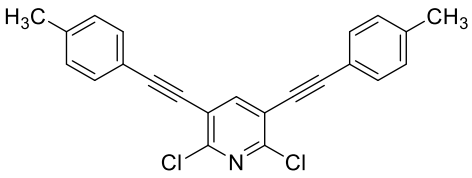
### 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin (11a)



Analog der Synthesevorschrift F konnte das Produkt **11a** ausgehend von 201.8 mg 2,6-Dichlor-3,5-dibrompyridin **11** und 152.2 µL Phenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (126.4 mg, 55%); **Smp.:** 140-141 °C. **$^{1}$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.99 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.61 - 7.54 (m, 4H, $H_{Ph}$), 7.43 - 7.36 (m, 6H, $H_{Ph}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 149.7 ($C_{Ph/Pyr}$), 144.9, 132.0, 129.6, 128.7 ($H_{Ph/Pyr}$), 122.0, 119.4 ($C_{Ph/Pyr}$), 98.3, 82.9 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w),

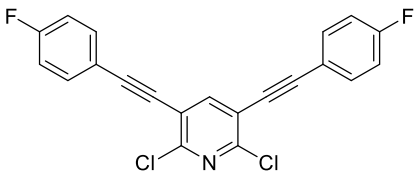
2215 (w), 1488 (w), 1442 (w), 1385 (w), 1230 (w), 1001 (w), 926 (w), 779 (w), 750 (m), 680 (m), 614 (w), 528 (w), 457 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 351 ($[M]^+$, $C_{21}H_{11}{}^{37}ClN$, 14), 350 (15), 349 ($[M]^+$, $C_{21}H_{11}{}^{37}Cl^{35}ClN$, 62), 348 (21), 347 ($[M]^+$, $C_{21}H_{11}{}^{35}Cl_2N$, 100), 277 (13), 275 (22), 174 (24), 126 (14), 125 (13). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{21}H_{11}{}^{35}Cl_2N$ $[M]^+$ 347.02631, gefunden 347.97887; berechnet für $C_{21}H_{11}{}^{35}Cl_2N$ $[M]^+$ 349.02336, gefunden 349.02191.

**2,6-Dichlor-3,5-bis(*p*-tolylethinyl)pyridin (11b)**




Analog der Synthesevorschrift F konnte das Produkt **11b** ausgehend von 201.8 mg 2,6-Dichlor-3,5-dibrompyridin (**11**) und 175.8 µL 4-Methylphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (113.8 mg, 46%); **Smp.:** 175-182 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.96 (s, 1H, $CH_{Pyr}$), 7.46 (d, $^3J$ = 8.1 Hz, 4H, $CH_{Ar}$), 7.21 - 7.18 (m, 4H, $CH_{Ar}$), 2.40 (s, 6H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 149.4 ($C_{Ar/Pyr}$), 144.7 ($CH_{Ar/Pyr}$), 140.0 ($C_{Ar/Pyr}$), 131.9, 129.5 ($CH_{Ar/Pyr}$), 119.6, 119.0 ($C_{Ar/Pyr}$), 98.6, 82.4 ($C_{Alkin}$), 21.8 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2192 (w), 2211 (w), 1498 (w), 1395 (w), 1381 (m), 1154 (w), 1109 (m), 913 (m), 830 (m), 808 (m), 732 (m), 624 (w), 528 (m), 457 (m), 427 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 379 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{37}Cl_2N$, 12), 378 (16), 377 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{37}Cl^{35}ClN$, 67), 376 (30), 375 ($[M]^+$, $C_{23}H_{15}{}^{35}Cl_2N$, 100), 304 (7), 303 (5), 302 (7), 301 (6), 288 (9), 276 (4), 188 (6), 187 (8), 151 (9), 139 (6), 138 (6). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{23}H_{16}{}^{35}Cl_2N$ $[M+H]^+$ 376.0660, gefunden 376.0659.

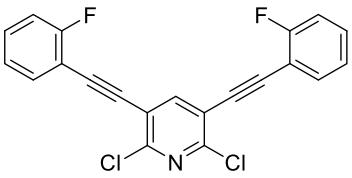
**2,6-Dichlor-3,5-bis((4-fluorphenyl)ethynil)pyridin (11c)**




Analog der Synthesevorschrift F konnte das Produkt **11c** ausgehend von 201.8 mg 2,6-Dichlor-3,5-dibrompyridin **11** und 158.8 µL 4-Fluorphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (104.4 mg, 41%); **Smp.:** 170-173 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.97 (s, 1H, $CH_{Pyr}$), 7.59 - 7.53 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.15 - 7.05 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 163.4 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 251.7 Hz, $C_{Ar}$), 149.7 ($C_{Ar}$), 144.8 ($CH_{Pyr}$), 134. (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 8.6 Hz, $CH_{Ar}$), 119.3 ($C_{Ar}$), 118.1 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.6 Hz, $C_{Ar}$), 116.1 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 22.2 Hz, $CH_{Ar}$), 97.2 ($C_{Alkin}$), 82.6 (d, $^5J_{C\text{-}F}$ = 1.5 Hz, $C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -108.56 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2219 (m), 1597 (w), 1500 (w), 1383 (m), 1218 (m), 1152 (m), 1109 (m), 913 (m), 847 (m), 830 (s), 812 (m), 746 (m), 732 (m), 668 (m), 600 (m), 528 (s), 460 (m), 429 (m) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 387 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{37}Cl_2F_2N$, 12), 386 (15), 385 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{37}Cl^{35}ClF_2N$, 67), 384 (24), 383 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{35}Cl_2F_2N$, 100),

313 (18), 312 (6), 311 (12), 286 (6), 192 (6), 191 (11), 169 (4), 144 (7), 143 (8). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{21}H_{10}{}^{35}Cl_2F_2N$ $[M+H]^+$ 384.0158, gefunden 384.0159.

**2,6-Dichlor-3,5-bis((2-fluorphenyl)ethynil)pyridin (11d)**



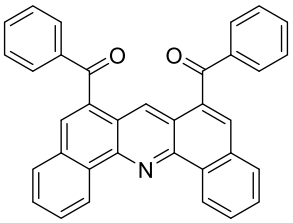

Analog der Synthesevorschrift F konnte das Produkt **11d** ausgehend von 201.8 mg 2,6-Dichlor-3,5-dibrompyridin **11** und 157.0 µL 2-Fluorphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (119,2 mg, 47%); **Smp.:** 154-156 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.04 (s, 1H, $H_{Pyr}$), 7.61 - 7.52 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.45 - 7.34 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.22 - 7.09 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 163.0 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 253.7 Hz, $C_{Ar}$) 150.1 ($C_{Ar/Pyr}$), 145.1 ($CH_{Ar/Pyr}$), 133.7 ($CH_{Ar/Pyr}$), 131.5 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 8.0 Hz, $CH_{Ar}$, 124.3 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 3.8 Hz, $CH_{Ar}$), 119.1 ($C_{Ar/Pyr}$), 115.9 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 20.6 Hz, $CH_{Ar}$), 110.9, 110.6 ($C_{Ar/Pyr}$), 91.8 ($C_{Alkin}$), 87.6 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.2 Hz, $C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 108.62 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2219 (w), 1572 (w), 1490 (w), 1449 (w), 1385 (w), 1261 (w), 1226 (w), 1113 (w), 1001 (w), 925 (w), 750 (m), 674 (w), 577 (w), 449 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 387 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{37}Cl_2F_2N$, 12), 386 (15), 385 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{37}Cl^{35}ClF_2N$, 67), 384 (23), 383 ($[M]^+$, $C_{21}H_9{}^{35}Cl_2F_2N$, 100), 313 (24), 311 (15), 286 (8), 192 (7), 191 (9), 169 (9), 144 (18), 143 (11). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{21}H_9{}^{35}Cl_2F_2N$ ($[M]^+$) 383.00746, gefunden 383.00682; berechnet für $C_{21}H_9{}^{37}Cl^{35}ClF_2N$ ($[M]^+$) 385.00451, gefunden 385.00434.

**Synthesevorschrift G:** Darstellung von Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon)-Derivaten (**12a-e**)

In einem dreimalig sekurierten Druckrohr wurden die Startmaterialien 2,6-Dichlor-3,5-bis(arylethinyl)pyridin (0.205 mmol, 1 Äq.) (**11a-d**), Tetrakis (5 mol%), 2-Formylphenylboronsäure (3 Äq.) und $K_3PO_4$ (4 Äq.) in einem THF/$H_2O$-Gemisch (4:1) suspendiert und bei 65 °C für 22 h gerührt. Desweiteren wurden 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin (0.205 mmol, 1 Äq.) (**11a**) mit (5-Methoxy)-2-formylphenylboronsäure (3 Äq.) bzw. 4-Chlor-2-formylphenylboronsäure (3 Äq.), Tetrakis (5 mol%), $K_3PO_4$ (4 Äq.) in einem THF/$H_2O$-Gemisch (4:1) suspendiert und bei 65 °C für 22 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die Reaktionsgemische zügig mit destilliertem Wasser versetzt und dreimal mit Essigsäureethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nun wurde der Rückstand in 2 mL HFIP aufgenmmen und in einen 25 mL Rundkolben überführt. Nach Zugabe von *p*TsOH · $H_2O$ (20 Äq.) wurde bei 60 °C unter Rückfluss 6 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde eine gesättigte $Na_2CO_3$-Lösung

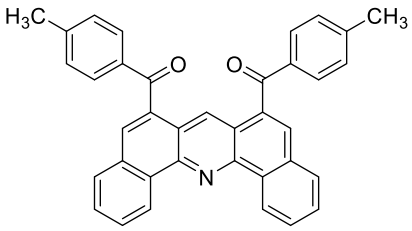
hinzugegeben und dreimal aus Essigsäureethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel wiederum am Rotationsverdampfer entfernt. Im Anschluss erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung mit einem Heptan/Essigsäurethylacetat-Gemisch.

**Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(phenylmethanon) (12a)**



Analog der Synthesevorschrift G konnte das Produkt **12a** ausgehend von 71.4 mg 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin **11a**, 91.9 mg 2-Formylphenylboronsäure und 779.9 mg *p*TsOH · $H_2O$ und als beiger Feststoff erhalten werden (97.0 mg, 97%); **Smp:** 248-250 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.79 (dd, $^3J$ = 8.2 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 9.54 (s, 1H, $H_{Acri}$), 8.00 (s, 2H, $H_{Acri}$), 7.97 - 7.94 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.94 - 7.92 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.84 - 7.77 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.65 - 7.58 (m, 2H. $H_{Ar}$), 7.52 - 7.44 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 196.6 (C=O), 146.02, 138.32, 134.0 ($C_{Ar}$), 133.4, 133.0 ($CH_{Ar}$), 132.9, 132.0 ($C_{Ar}$), 131.7, 130.6, 129.5, 129.7, 129.2, 128.6, 125.7 ($CH_{Ar}$), 123.3 ($C_{Ar}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 1651 (m), 1593 (w), 1449 (w), 1317 (w), 1273 (w), 1222 (w), 1173 (w), 1059 (w), 830 (w), 793 (w), 756 (m), 711 (m), 690 (m), 676 (m), 509 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 489 (8), 488 (49), 487 ($[M]^+$, $C_{35}H_{21}NO_2$, 100), 411 (8), 410 (27), 383 (14), 382 (52), 353 (9), 352 (8), 204 (14), 190 (10), 105 (18), 77 (12). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{21}O_2N$ ($[M]^+$) 487.15668, gefunden 487.15646.

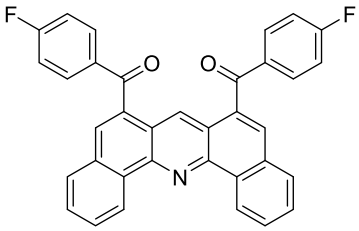
**Dibenzo[*c*,*h*]acridin-6,8-diylbis(*p*-tolylmethanon) (12b)**



Analog der Synthesevorschrift G konnte das Produkt **12a** ausgehend von 77.1 mg 2,6-Dichlor-3,5-bis(*p*-tolylethinyl)pyridin **11b**, 91.9 mg 2-Formylphenylboronsäure und 779.9 mg *p*TsOH · $H_2O$ und als beiger Feststoff erhalten werden (42,3 mg, 40%); **Smp:** 252-259 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.74 - 9.73 (m, 1H, $H_{Ar}$), 9.71 - 9.69 (m, 1H, $H_{Ar}$), 9.37 (s, 1H), 7.90 - 7.89 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.88 - 7.83 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.76 (d, $^3J$ = 8.2 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.76 - 7.69 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.19 (d, $^3J$ = 7.8 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 2.36 (s, 6H, $CH_3$). ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 196.3 (C=O), 146.01, 144.36, 135.74, 134.4 ($C_{Ar}$), 132.9 ($CH_{Ar}$), 132.9, 132.1 ($C_{Ar}$), 131.2, 130.8, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 125.7 ($CH_{Ar}$), 123.4 ($C_{Ar}$), 21.9 ($CH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 1649 (w), 1601 (w), 1451 (w), 1403 (w), 1315 (w), 1278 (w), 1168 (w), 781 (w), 754 (m), 727 (m), 468 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (32), 515 ($[M]^+$, $C_{37}H_{25}NO_2$, 100), 424 (11), 397 (10),

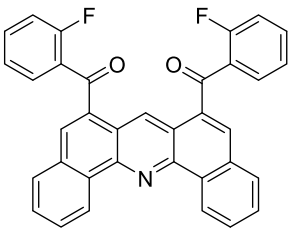
396 (33), 368 (12), 211 (16), 197 (13), 119 (32), 91 (16). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{37}H_{25}NO_2$ ([M]$^+$) 515.18798, gefunden 515.18925.

**Dibenzo[*c,h*]acridin-6,8-diylbis((4-fluorphenyl)methanon) (12c)**



Analog der Synthesevorschrift G konnte das Produkt **12c** ausgehend von 78.8 mg 2,6-Dichlor-3,5-bis((4-fluorphenyl)ethynil)pyridin **11c**, 91.9 mg 2-Formylphenylboronsäure und 779.9 mg *p*TsOH · $H_2O$ und als beiger Feststoff erhalten werden (102.0 mg, 95%); **Smp:** 254-257 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ =9.79 (d, $^3J$ = 8.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 9.44 (s, 1H, $H_{Acri}$), 7.99 - 7.94 (m, 6H, $H_{Ar}$), 7.95 (d, $^3J$ = 7.8 Hz, 4H, $H_{Ar}$), 7.84 - 7.81 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.15 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta$ = 195.1 (C=O), 166.1 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 255.6 Hz, $C_{Ar}$), 146.1 ($C_{Ar}$), 134.6 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 2.8 Hz, $C_{Ar}$), 133.8 ($C_{Ar}$), 133.2 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 9.3 Hz, $CH_{Ar}$), 132.9 ($C_{Ar}$), 132.7 ($CH_{Ar}$), 131.9 ($C_{Ar}$), 131.6, 129.6, 129.4, 129.3, 125.7 ($CH_{Ar}$), 123.2 ($C_{Ar}$), 115.9 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 21.9 Hz, $CH_{Ar}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -104.39 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 1646 (w), 1593 (w), 1502 (w), 1451 (w), 1403 (w), 1224 (m), 1152 (m), 835 (w), 765 (m), 752 (m), 729 (m), 616 (w), 565 (w), 490 (w), 429 (w) cm$^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 525 (7), 524 (44), 523 ([M]$^+$, $C_{35}H_{19}F_2NO_2$, 100), 428 (14), 401 (13), 400 (49), 372 (9), 371 (8), 213 (9), 123 (29), 95 (11). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{19}F_2NO_2$ ([M]$^+$ 523.13784, gefunden 523.13875.

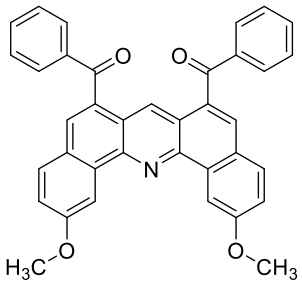
**Dibenzo[*c,h*]acridin-6,8-diylbis((2-fluorphenyl)methanon) (12d)**



Analog der Synthesevorschrift G konnte das Produkt **12d** ausgehend von 78.8 mg 2,6-Dichlor-3,5-bis((2-fluorphenyl)ethynil)pyridin **11d**, 91.9 mg 2-Formylphenylboronsäure und 779.9 mg *p*TsOH · $H_2O$ und als beiger Feststoff erhalten werden (55.8 mg, 52%); **Smp:** 278-280 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 10.23 (s, 1H, $CH_{Acri}$), 9.75 (d, $^3J$ = 8.1 Hz, 2H, $CH_{Ar}$), 8.07 (s, 2H, $CH_{Ar}$), 7.96 - 7.90 (m, 4H, $CH_{Ar}$), 7.83 - 7.76 (m, 4H, $CH_{Ar}$), 7.61 - 7.56 (m, 2H, $CH_{Ar}$), 7.32 (td, $^3J$ = 7.6 Hz, $^5J$ = 0.8 Hz, 2H, $CH_{Ar}$), 7.19 - 7.14 (m, 2H, $CH_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 193.6 (C=O), 161.0 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 254.9 Hz, $C_{Ar}$), 145.9, 134.3 ($C_{Ar}$), 134.2 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 1.4 Hz, $CH_{Ar}$), 133.6 (d, $^5J_{C\text{-}F}$ = 1.4 Hz, $CH_{Ar}$), 133.4 ($C_{Ar}$), 132.9 ($CH_{Ar}$), 132.1 ($C_{Ar}$), 131.8 (d, $^5J_{C\text{-}F}$ = 1.4 Hz, $CH_{Ar}$), 129.7, 129.6, 129.4 ($CH_{Ar}$), 128.0 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 12.8 Hz, $C_{Ar}$), 125.7 ($CH_{Ar}$), 124.6 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.6 Hz, $CH_{Ar}$), 122.9 ($C_{Ar}$), 116.8 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 22.0 Hz, $CH_{Ar}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -110.05 (s, 2F, CF) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 1653 (w), 1607 (w), 1477 (w), 1449 (w), 1271 (w), 1205 (w),1105 (w), 1061 (w), 841 (w), 750 (m), 651

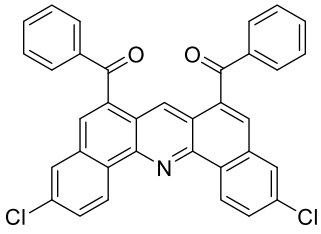
(w), 528 (w), 429 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 525 (8), 524 (50), 523 ([M]$^+$, $C_{35}H_{19}F_2NO_2$, 100), 428 (19), 401 (13), 400 (45), 380 (7), 372 (12), 371 (9), 123 (20). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{19}F_2NO_2$ ([M]$^+$) 523.13784, gefunden 523.13921.

**(2,12-Dimethoxydibenzo[*c,h*]acridin-6,8-diyl)bis(phenylmethanon) (12e)**



Analog der Synthesevorschrift G konnte das Produkt **12e** ausgehend von 71.4 mg 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin **11a**, 110.7 mg (2-Formyl-6-methoxyphenyl)boronsäure und 779.9 mg *p*TsOH · $H_2O$ und als beiger Feststoff erhalten werden (18.0 mg, 16%); **Smp:** 278-280 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.76 (s, 1H, $H_{Acri}$), 9.14 (d, $^4J$ = 2.6 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.96 (s, 2H, $H_{Acri}$), 7.95 - 7.93 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.83 (d, $^3J$ = 8.6 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.63 - 7.59 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.51 - 7.47 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.39 (dd, $^3J$ = 8.6 Hz, $^4J$ = 2.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 4.19 (s, 6H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 196.6 (C=O), 160.7, 145.0, 138.7, 134.8 ($C_{Ar}$), 133.2, 133.1, 132.4 ($CH_{Ar}$), 131.3 ($C_{Ar}$) , 131.0, 130.6, 128.6 ($CH_{Ar}$) , 126.7, 123.9 ($C_{Ar}$), 119.4, 106.4 ($CH_{Ar}$), 55.6 ($OCH_3$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2926 (w), 1640 (w), 1613 (w), 1595 (w), 1459 (w), 1341 (w), 1290 (w), 1220 (m), 1175 (m), 1059 (w), 1024 (w), 857 (w), 816 (m), 668 (m), 540 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 549 (9), 548 (49), 547 ([M]$^+$, $C_{37}H_{25}NO_4$, 100), 546 (28), 518 (8), 470 (13), 442 (8), 399 (6), 234 (15), 105 (12). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{37}H_{25}NO_4$ ([M]$^+$) 547.17781, gefunden 547.17810.

**(3,11-Dichlordibenzo[*c,h*]acridin-6,8-diyl)bis(phenylmethanon) (12f)**



Analog der Synthesevorschrift G konnte das Produkt **12f** ausgehend von 90.5 mg, 0.260 mmol 2,6-Dichlor-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin **11a**, 143.8 mg (5-Chlor-2-formylphenyl)boronsäure und 779.9 mg *p*TsOH · $H_2O$ und als beiger Feststoff erhalten werden (7.2 mg, 5%); **Smp:** 300-305 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 9.65 (d, $^3J$ = 8.7 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 9.46 (s, 1H, $CH_{Acri}$), 7.93 - 7.90 (m, 6H, $H_{Ar}$), 7.89 (s, 2H, $H_{Ar}$), 7.86 (dd, $^3J$ = 8.7 Hz, $^4J$ = 2.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.65 - 7.61 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.51 - 7.46 (m, 4H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 196.2 (C=O), 145.8, 137.9, 135.8, 135.3 ($C_{Ar}$), 133.7, 133.3 ($CH_{Ar}$), 133.1, 131.0 ($C_{Ar}$), 130.6, 130.3, 129.7, 128.8, 128.2, 127.4 ($CH_{Ar}$), 123.3 ($C_{Ar}$) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 1646 (w), 1593 (w), 1447 (w) 1381 (w), 1267 (m), 1170 (w), 1057 (w), 1024 (w), 911 (w), 841 (m), 793 (w), 729 (m), 711 (m), 610 (w) $cm^{-1}$. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 559 ([M]$^+$, $C_{35}H_{19}{}^{37}Cl_2NO_2$, 13), 558 (23), 557 ([M]$^+$, $C_{35}H_{19}{}^{37}Cl^{35}ClNO_2$, 67), 556 (37), 555 ([M]$^+$, $C_{35}H_{19}{}^{35}Cl_2NO_2$, 100), 478 (22), 452 (25), 450 (38), 387 (15), 239 (18), 238 (18), 175 (15),

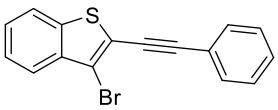
105 (96), 77 (43), 69 (15), 44 (33), 43 (18). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{35}H_{19}{}^{35}Cl_2NO_2$ ([M]$^+$) 555.07874, gefunden 555.07729; berechnet für $C_{35}H_{19}{}^{37}Cl^{35}ClNO_2$ ([M]$^+$) 557.07579, gefunden 557.07634.

### 5.3.4 Kapitel 3.3.2: Pd-katalysierte Zykliserung

**Allgemeine Synthesevorschrift H:** Darstellung von 3-Brom-2-(arylethinyl)benzo[*b*]thiophen-Derivaten (**13a-f**) am Beispiel von 3-Brom-2-(phenylethinyl)benzo[*b*]thiophen (**13a**)

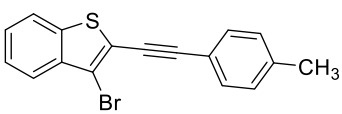
Gleichmäßig aufgeteilt auf drei sekurierte Druckrohre wurden 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen **13a-f** (1.37 mmol, 1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2 mol%), CuI (1 mol%) vorgelegt und unter leichtem Argonstrom in jeweils 6 mL Triethylamin gelöst. Anschließend wurde jeweils Arylacetylen (1.44 mmol 1.05 Äq) zugetropft und die Reaktionslösung eine Minute mit Argon gespült. Daraufhin wurde das Gemisch bei RT für 20 Stunden gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Reaktionsgemisch analog zur Synthesevorschrift A aufgearbeitet.

**3-Brom-2-(phenylethinyl)benzo[*b*]thiophen (13a)**




Analog der Synthesevorschrift H konnte das Produkt **13a** ausgehend von 1200.0 mg 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen und 474.0 µl Phenylacetylen als weißer Feststoff erhalten werden (1107.0 mg, 86%); **Smp.:** 72-75 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.84 - 7.73 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.65 - 7.60 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.49 - 7.43 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.42 - 7.37 (m, 3H, $H_{Ph}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 138.4, 137.6 ($C_{Ar}$), 131.9, 129.3, 128.6, 126.7, 125.6, 123.8 ($CH_{Ar}$), 122.4 ($C_{Ar}$), 122.4 ($CH_{Ar}$), 120.5, 113.9 ($C_{Ar}$), 99.3, 81.8 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2207 (w), 1595 (w), 1521 (w), 1480 (w), 1430 (w), 1243 (w), 818 (w), 748 (m), 721 (m), 705 (m), 666 (m), 528 (w), 511 (w), 435 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 315 (17), 314 ([M]$^+$, $C_{16}H_9{}^{81}BrS$, 100), 313 (19), 312 ([M]$^+$, $C_{16}H_9{}^{79}BrS$, 98), 233 (8), 232 (35), 189 (48), 187 (22), 163 (13), 150 (8), 116 (9), 69 (11). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{16}H_9{}^{79}BrS$ ([M]$^+$) 311.96029, gefunden 311.96087; berechnet für $C_{16}H_9{}^{81}BrS$ ([M]$^+$) 313.95824, gefunden 313.95872.

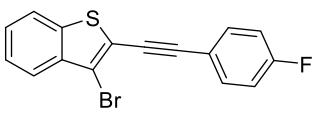
**3-Brom-2-(*p*-tolylethinyl)benzo[*b*]thiophen (13b)**




Analog der Synthesevorschrift H konnte das Produkt **13b** ausgehend von 1200 mg 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen und 547.2 µl 4-Methylphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (755.1 mg, 57%); **Smp.:** 119-120 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.82 - 7.78 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.77 - 7.73 (m, 1H, $H_{Ar}$),

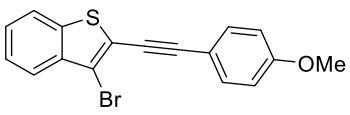
7.51 (d, $^3J$ = 8.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.47 - 7.40 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.19 (d, $^3J$ = 7.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.39 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 139.6, 138.4, 137.7 ($C_{Ar}$), 131.8, 129.4, 126.6, 125.6, 123.8, 122.4 ($CH_{Ar}$), 119.4, 113.5, 99.6 ($C_{Ar}$), 81.2 ($C_{Alkin}$), 21.8 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2201 (w), 1529 (w), 1494 (w), 1430 (w), 1306 (w), 1245 (w), 1016 (w), 925 (w), 814 (m), 744 (w), 719 (w), 528 (w), 515 (w), 416 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 329 (19), 328 ([M]$^+$, $C_{17}H_{11}{}^{81}BrS$, 100), 327 (29), 326 ([M]$^+$, $C_{17}H_{11}{}^{79}BrS$, 96), 247 (6), 246 (9), 245 (29), 215 (6), 202 (13), 123 (11). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{79}BrS$ ([M]$^+$) 325.97594, gefunden 325.97577; berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{81}BrS$ ([M]$^+$) 327.97389, gefunden 327.97395.

**3-Brom-2-((4-fluorphenyl)ethinyl)benzo[*b*]thiophen (13c)**




Analog der Synthesevorschrift H konnte das Produkt **13c** ausgehend von 1200 mg 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen 509.7 µl 4-Fluorphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (986.7 mg, 73%); **Smp.:** 88-89 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.82 - 7.78 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.78 - 7.73 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.61 (d, $^3J$ = 8.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.48 - 7.43 (m, 2H), 7.09 (pt, $^3J$ = 8.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 163.15 (d, $^1J_{C-F}$ = 251.1 Hz, $C_{Ar}$) 138.4, 137.6, 134.7, 134.6 ($C_{Ar}$), 133.90 (d, $^3J_{C-F}$ = 8.5 Hz, $CH_{Ar}$), 126.7, 125.7, 123.8, 122.4 ($CH_{Ar}$), 120.3 ($C_{Ar}$), 118.6 (d, $^4J_{C-F}$ = 3.5 Hz, $C_{Ar}$), 116.00 (d, $^2J_{C-F}$ = 22.2 Hz, $CH_{Ar}$), 113.9 ($C_{Ar}$), 98.1 ($C_{Alkin}$), 81.6 (d, $^5J_{C-F}$ = 1.5 Hz, $C_{Alkin}$) ppm.**$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -109.26 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1597 (m), 1523 (m), 1490 (m), 1154 (m), 1090 (w), 1012 (w), 927 (w), 803 (m), 744 (m), 719 (m), 699 (m), 528 (m), 517 (m), 424 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 333 (19), 332 ([M]$^+$, $C_{16}H_8{}^{81}BrFS$, 100), 331 (19), 330 ([M]$^+$, $C_{16}H_8{}^{79}BrFS$, 98), 250 (26), 207 (34), 205 (11), 166 (8), 165 (7), 125 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{16}H_8{}^{79}BrFS$ ([M]$^+$) 329.95086, gefunden 329.95081; berechnet für $C_{16}H_8{}^{81}BrFS$ ([M]$^+$) 331.94981, gefunden 331.94981.

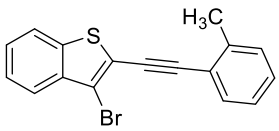
**3-Brom-2-((4-methoxyphenyl)ethinyl)benzo[*b*]thiophen (13d)**




Analog der Synthesevorschrift H konnte das Produkt **13d** ausgehend von 1200 mg 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen und 559.8 µl 4-Methoxyphenylacetylen als beiger Feststoff erhalten werden (893.4 mg, 64%); **Smp.:** 94-98 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.84 - 7.70 (m, 2H. $H_{Ar}$), 7.56 (d, $^3J$ = 8.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.50 - 7.39 (m, 2H, $H_{Ar}$), 6.91 (d, $^3J$ = 9.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 3.85 (s, 3H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 160.5, 138.3, 137.7 ($C_{Ar}$), 133.5, 126.5, 125.6, 123.67, 122.4 ($CH_{Ar}$), 120.9, 114.5 ($C_{Ar}$), 114.3 ($CH_{Ar}$), 113.2 ($C_{Ar}$), 99.6, 80.7 ($C_{Alkin}$) 55.5 ($OCH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2926 (m), 2835

(w), 2205 (w), 1599 (m), 1494 (m), 1434 (m), 1294 (m), 1245 (m), 1170 (m), 1028 (m), 835 (m), 816 (m), 738 (m), 534 (m), 429 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 346 (7), 345 (19), 344 ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{81}BrOS$, 100), 343 (20), 342 ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{79}BrOS$, 100), 329 (40), 301 (13), 299 (14), 220 (10), 219 (26), 176 (17), 172 (8), 171 (8). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{79}BrOS$ ($[M]^+$)341.97085, gefunden 341.97072; berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{81}BrOS$ ($[M]^+$) 343.96880, gefunden 343.96911.

**3-Brom-2-(*o*-tolylethinyl)benzo[*b*]thiophen (13e)**

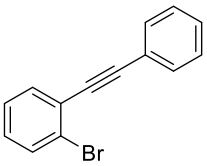



Analog der Synthesevorschrift B konnte das Produkt **13e** ausgehend von 1200 mg 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen und 543.6 µl 2-Ethinyltoluol als beiger Feststoff erhalten werden (968.7 mg, 75%, verunreinigt); **Smp.:** 73-77 °C. Aufgrund von Verunreinigungen sind die NMR-Spektren nicht auswertbar. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3404 (w), 3058 (w), 2201 (w), 1474 (w), 1452 (w), 1428 (w), 1318 (w), 1244 (w), 1017 (w), 924 (w), 826 (w), 794 (w), 748 (m), 706 (w),537 (w), 449 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 329 (19), 328 ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{81}BrS$, 100), 326 ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{79}BrS$, 97), 248 (13), 246 (32), 245 (79), 215 (26), 213 (11), 203 (13), 202 (30), 200 (11), 123 (16), 101 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{79}BrS$ ($[M]^+$) 325.97594, gefunden 325.97678; berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{81}BrS$ ($[M]^+$) 327.97389, gefunden 327.97516.

**Allgemeine Synthesevorschrift I:** Darstellung von 1-Brom-2-(arylethinyl)benzenen (**18a-c**) am Beispiel 1-Brom-2-(phenylethinyl)benzen (**18a**)

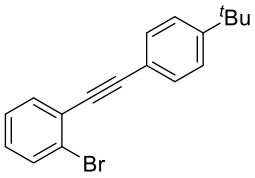
In einem dreifach sekurierten Druckrohr wurde 1-Iod-2-brombenzen (1.77 mmol, 1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.5 mol%), CuI (5 mol%) vorgelegt und unter leichtem Argonstrom in 6 mL Triethylamin gelöst. Anschließend wurde Arylacetylen (1.1 Äq.) zugetropft und die Reaktionslösung eine Minute mit Argon gespült. Daraufhin wurde das Gemisch bei RT für 5 h gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampger entfernt. Anschließend wurde eine säulenchromatographisch Aufreinigung mit reinem Heptan durchgeführt.

**1-Brom-2-(phenylethinyl)benzen (18a)**



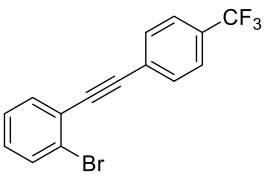
Analog der Synthesevorschrift I konnte das Produkt **18a** ausgehend von 500.0 mg 1-Iod-2-brombenzen und 213.8 µl Phenylacetylen als weißer Feststoff erhalten werden (440.8 mg, 97%); **$R_f$:** 0.49 (Heptan). **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.62 - 7.57 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.39 - 7.36 (m, 5H, $H_{Ph}$) ppm.**$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 133.4, 132.6, 131.8, 129.5, 128.8, 128.5, 127.2 ($CH_{Ar}$), 125.8, 125.6, 123.1 ($C_{Ar}$), 94.1, 88.2 ($C_{Alkin}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2219 (w), 1597 (w), 1490 (m), 1463 (m), 1432 (w), 1041 (m), 1024 (m), 748 (vs), 686 (vs), 653 (m), 546 (m), 517 (m), 441(m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 259 (16), 258 ($[M]^+$, $C_{14}H_9{}^{81}Br$, 99), 257 (18), 256 ($[M]^+$, $C_{14}H_9{}^{79}Br$, 100), 177 (19), 176 (92), 151 (35), 150 (36), 126 (14), 98 (18), 88 (15), 75 (14), 74 (17), 63 (14), 51 (18), 50 (20), 39 (22). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{14}H_9{}^{79}Br$ ($[M]^+$) 255.98821, gefunden 255.98826; berechnet für $C_{14}H_9{}^{81}Br$ ($[M]^+$) 257.98617, gefunden 257.98660.

**1-Brom-2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethinyl)benzen (18b)**



Analog der Synthesevorschrift I konnte das Produkt **18b** ausgehend von 500.0 mg 1-Iod-2-brombenzen und 351.3 µL 4-*tert*-Butylphenylacetylen als weißer Feststoff erhalten werden (548.0 mg, 99%); **Smp.:** 62-67 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.66 - 7.54 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.55 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.41 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.34 - 7.25 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.21 - 7.14 (m, 1H, $H_{Ar}$), 1.35 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 152.1 ($C_{Ar}$), 133.3, 132.5, 131.6, 129.3, 127.1 ($CH_{Ar}$), 125.8, 125.8 ($C_{Ar}$), 125.5 ($CH_{Ar}$), 120.0 ($C_{Ar}$), 94.3, 87.6 ($C_{Alkin}$), 35.0 ($C(CH_3)_3$), 31.3 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2221 (w), 1501 (w), 1465 (w), 1433 (w), 1359 (w), 1266 (w), 1100 (w), 1027 (w), 829 (m), 750 (m), 559 (m), 442 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 314 ($[M]^+$, $C_{18}H_{17}{}^{81}Br$, 43), 312 ($[M]^+$, $C_{18}H_{17}{}^{79}Br$, 43), 300 (20), 299 (99), 298 (20), 297 (100), 218 (21), 203 (27), 202 (48), 189 (23), 176 (29), 41 (21), 39 (21).

**1-Brom-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)benzen (18c)**



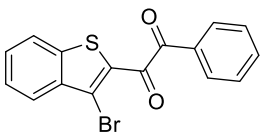
Analog der Synthesevorschrift I konnte das Produkt **18c** ausgehend von 500.0 mg 1-Iod-2-brombenzen und 345.5 µl 4-Trifluormethylphenylacetylen als weißer Feststoff erhalten werden (557.4 mg,97%); **Smp.:** 68-74 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.70 - 7.60 (m, 5H, $H_{Ar}$), 7.57 (dd, $^3J$ = 7.7 Hz, $^3J$ = 1.8 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.34 - 7.29 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.25 - 7.19 (m, 1H, $H_{Ar}$). ppm.**$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 133.5, 132.1 ($CH_{Ar}$), 130.4 (q, $^2J_{C-F}$ = 32.7 Hz, $C_{Ar}$), 130.1, 127.3 ($CH_{Ar}$), 126.9 (q, $^5J_{C-F}$ = 1.6 Hz, $C_{Ar}$),

126.0,, 125.9, 125.6 ($CH_{Ar}$), 125.5 (q, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.8 Hz, $CH_{Ar}$), 124.06 (q, $^1J_{C\text{-}F}$ = 272.1 Hz, $CF_3$) 92.5, 90.4 ($C_{Alkin}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -62.83 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 1611 (w), 1319 (m), 1170 (m), 1154 (m), 1104 (m), 1063 (m), 839 (m), 752 (m), 709 (m), 655 (w), 596 (m), 517 (w), 455 (w), 439 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 327 (16), 326 ([M]$^+$, $C_{15}H_8{}^{81}BrF_3$, 95), 325 (16), 324 ([M]$^+$, $C_{15}H_8{}^{79}BrF_3$, 100), 245 (12), 225 (40), 199 (12), 176 (49), 175 (18), 150 (13), 98 (13), 69 (16). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{15}H_8{}^{79}BrF_3$ ([M]$^+$) 323.97560, gefunden 323.97499; berechnet für $C_{15}H_8{}^{81}BrF_3$ ([M]$^+$) 325.97355, gefunden 325.97269.

**Allgemeine Synthesevorschrift J:** Darstellung der 1,2-Dione **14a-g** und **19a-c**

In 100 mL Rundkolben wurden **13a-f** (1 Äq.), $Pd(OAc)_2$ (0.1 Äq.) und $CuBr_2$ (0.1 Äq.) in 20 mL DMSO gelöst. Die Startmaterialien **18a-c** wurden gleich behandelt, jedoch wurden 0.2 Äq. an $CuBr_2$ verwendet. Die Rundkolben wurde mit einem Septum verschlossen und eine Kanüle durch das Septum gestochen, als Zugang zur Luft. Anschließend wurde bei 120 °C über Nacht nachgerührt. Nach beendeter Reaktion und abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser verdünnt und die wässrige Phase dreimal mit Essigsäureethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt mit reinem Heptan bzw. einem Heptan/Essisäureethylacetat-Gemisch als Laufmittel.

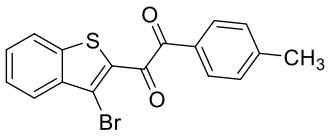
**1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion (14a)**




Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **14a** ausgehend von 878.0 mg (2.8 mmol) 3-Brom-2-(phenylethinyl)benzo[*b*]thiophen **13a** als beiger Feststoff erhalten werden( 561.3 mg, 58%); **Smp.:** 122-129 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.03 (dd, $^3J$ = 8.4 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.97 (ddd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.91 - 7.87 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.72 - 7.66 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.62 - 7.49 (m, 4H, $H_{Ar/Ph}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 192.2, 188.5 (C=O), 141.1, 138.7 ($C_{Ar/Ph}$), 135.1 ($CH_{Ar/Ph}$), 134.7, 132.9 ($C_{Ar/Ph}$), 130.3, 129.5, 129.2, 126.3, 126.0, 123.2 ($CH_{Ar/Ph}$), 117.0 ($C_{Ar/Ph}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2922 (w), 1671 (m), 1636 (m), 1591 (m), 1492 (m), 1449 (w), 1426 (w), 1309 (w), 1247 (m), 1203 (m), 1107 (m), 999 (w), 909 (w), 846 (m), 781 (m), 754 (m), 707 (m), 649 (m), 612 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 346 ([M]$^+$, $C_{16}H_9{}^{81}BrO_2S$, 2), 344 ([M]$^+$, $C_{16}H_9{}^{81}BrO_2S$, 3), 265 (22), 241 (43), 239 (42), 213 (19), 211 (19), 132 (67), 105 (83), 93 (17), 77 (100), 51 (42), 50 (17). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{16}H_9O_2{}^{79}BrS$

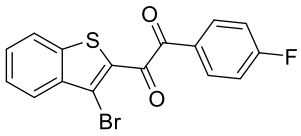
([M]$^+$) 343.95011, gefunden 343.95031; berechnet für $C_{16}H_9O_2{}^{81}BrS$ ([M]$^+$) 345.94807, gefunden 345.94805.

**1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion (14b)**



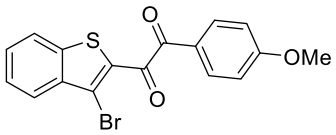
Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **14b** ausgehend von 735.2 mg (2.25 mmol) 3-Brom-2-(*p*-tolylethinyl)benzo[*b*]thiophen **13b** als beiger Feststoff erhalten werden (514.2 mg, 60%); **Smp.:** 150-154 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.99 - 7.87 (m, 2H), 7.92 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.61 - 7.48 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.34 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.46 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 191.9, 188.6 (C=O), 146.4, 141.0, 138.8, 134.8, 130.5 ($C_{Ar}$), 130.4, 130.4, 130.0, 130.0, 129.5, 126.2, 126.0, 123.2 ($CH_{Ar}$), 116.9 ($C_{Ar}$), 22.1 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2918 (m), 1663 (w), 1636 (w), 1494 (w), 1244 (w), 1200 (w), 1171 (m), 909 (w), 814 (w), 755 (m), 716 (m), 684 (m), 606 (m), 584 (m), 479 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 360 ([M]$^+$, $C_{17}H_{11}{}^{81}BrO_2S$, 1), 358 ([M]$^+$, $C_{17}H_{11}{}^{79}BrO_2S$, 1), 279 (12), 241 (15), 239 (15), 132 (16), 119 (100), 91 (22). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{79}BrO_2S$ ([M]$^+$) 357.96576, gefunden 357.96513; berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{81}BrO_2S$ ([M]$^+$) 359.96372, gefunden 359.96440.

**1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(4-fluorphenyl)ethan-1,2-dion (14c)**



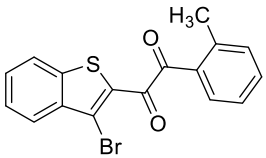
Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **14c** ausgehend von 913.9 mg (2.76 mmol) 3-Brom-2-((4-fluorphenyl)ethinyl)benzo[*b*]thiophen **13c** als roter Feststoff erhalten werden (501.7 mg, 50%); **Smp.:** 122-126 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.08 (d, $^3J$ = 9.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.97 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.91 - 7.87 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.59 (ddd, $^3J$ = 8.1 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.52 (ddd, $^3J$ = 8.1 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.22 (d, $^3J$ = 8.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.5, 188.0 (C=O), 167.0 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 258.4 Hz, $C_{Ar}$) 141.1, 138.7, 134.4 ($C_{Ar}$), 133.1 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 9.8 Hz, $CH_{Ar}$), 129.6 ($CH_{Ar}$), 129.37 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.0 Hz, $C_{Ar}$), 126.3, 126.0, 123.2 ($CH_{Ar}$), 117.1 ($C_{Ar}$), 116.7 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 22.3 Hz, $CH_{Ar}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -101.02 (s, 1F, $CF_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 2962 (w), 1670 (w), 1641 (w), 1592 (w), 1496 (w), 1237 (w), 1196 (w), 1151 (w), 821 (m), 753 (m), 721 (m), 606 (m), 581 (m), 503 (w), 425 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 364 ([M]$^+$, $C_{14}H_9{}^{81}BrO_2S$, 5), 362 ([M]$^+$, $C_{14}H_9{}^{79}BrO_2S$, 4), 283 (15), 242 (10), 241 (100), 240 (11), 239 (98), 213 (14), 211 (13), 132 (39), 123 (73), 95 (33), 75 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{14}H_9{}^{79}BrO_2S$ ([M]$^+$) 361.94069, gefunden 361.94082; berechnet für $C_{14}H_9{}^{81}BrO_2S$ ([M]$^+$) 363.93865, gefunden 363.93849.

**1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(4-methoxyphenyl)ethan-1,2-dion (14d)**



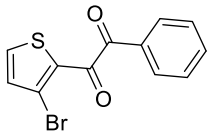
Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **14d** ausgehend von 870.8 mg (2.54 mmol) 3-Brom-2-((4-methoxyphenyl)ethinyl)benzo[*b*]thiophen **13d** als beiger Feststoff erhalten werden (373.6 mg, 40%); **Smp.:** 140-143 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.00 (d, $^3J$ = 9.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.96 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.88 (ddd, $^3J$ = 8.1 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.57 (ddd, $^3J$ = 8.1 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.50 (ddd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.01 (d, $^3J$ = 9.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 3.90 (s, 3H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 190.8, 188.6 (C=O), 165.2, 141.0, 138.8, 134.7 ($C_{Ar}$), 132.7, 132.7, 129.4, 126.2, 126.0 ($CH_{Ar}$), 125.9 ($C_{Ar}$), 123.2 ($CH_{Ar}$), 116.8 ($C_{Ar}$), 114.6, 114.6 ($CH_{Ar}$), 55.8 ($OCH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2847 (w), 1651 (w), 1594 (m), 1565 (m), 1474 (m), 1423 (m), 1262 (m), 1149 (m), 1015 (m), 912 (m), 887 (m), 838 (m), 787 (m), 753 (m), 723 (m), 567 (m), 508 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 376 ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{81}BrO_3S$, 0.2), 374 ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{79}BrO_3S$, 0.2), 241 (4), 136 (9), 135 (100), 132 (8), 107 (4), 92 (7), 77 (8). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{79}BrO_3S$ ($[M]^+$) 373.96068, gefunden 373.96124; berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{81}BrO_3S$ ($[M]^+$) 375.95863, gefunden 375.95875.

**1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(*o*-tolyl)ethan-1,2-dion (14e)**



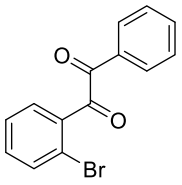
Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **14e** ausgehend von 968.8 mg (2.96 mmol) 3-Brom-2-(*o*-tolylethinyl)benzo[*b*]thiophen **13e** als beiger Feststoff erhalten werden (274.2 mg, 26% über zwei Stufen); **Smp.:** 102-105 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.00 - 7.94 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.92 - 7.87 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.74 (dd, $^3J$ = 7.8 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.62 - 7.48 (m, 3H, $H_{Ar}$), 7.39 - 7.28 (m, 2H, $H_{Ar}$), 2.74 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 193.9, 188.6 (C=O), 142.0, 141.0, 138.8, 135.0 ($C_{Ar}$), 134.1, 133.2 , 132.8 ($CH_{Ar}$), 131.4 ($C_{Ar}$), 129.4, 126.2, 126.2, 125.9, 123.2 ($CH_{Ar}$), 116.6 ($C_{Ar}$), 22.2 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 2923 (w), 1668 (m), 1636 (m), 1489 (m), 1306 (w), 1249 (w), 1196 (m), 912 (w), 848 (w), 755 (m), 716 (m), 643 (m), 616 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{81}BrO_2S$, 1), 358 ($[M]^+$, $C_{17}H_{11}{}^{79}BrO_2S$, 1), 279 (15), 241 (16), 239 (15), 132 (19), 119 (100), 91 (29). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{79}BrO_2S$ ($[M]^+$) 357.96576, gefunden 375.96494; berechnet für $C_{17}H_{11}{}^{81}BrO_2S$ ($[M]^+$) 359.96372, gefunden 389.96393.

**1-(3-Bromthiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion (14f)**



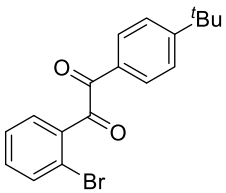
Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **14f** ausgehend von (verunreinigtem) 885.2 mg (3.36 mmol) 3-Brom-2-(phenylethynyl)thiophen **13f** als beiger Feststoff werden (470.1 mg, 34% über zwei Stufen); **Smp.:** 54-56 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.02 - 7.99 (m, 2H, $H_{Ph}$), 7.74 (d, $^3J$ = 5.1 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.70 - 7.64 (m, 1H, $H_{Ph}$), 7.56 - 7.50 (m, 2H, $H_{Ph}$), 7.17 (d, $^3J$ = 5.1 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 192.0, 186.1 (C=O), 136.0, 135.0 ($CH_{Ar/Thio}$), 134.3 ($C_{Ar/Thio}$), 133.7 ($CH_{Ar/Thio}$), 132.8 ($C_{Ar/Thio}$), 130.3, 129.2 ($CH_{Ar/Thio}$), 118.9 ($C_{Ar/Thio}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 3984 (w), 2923 (w), 1675 (m), 1626 (m), 1489 (w), 1399 (m), 1205 (m), 1005 (w), 885 (m), 745 (m), 716 (m), 684 (m), 682 (m), 638 (m), 484 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** 296 ([M]$^+$, $C_{12}H_7{}^{81}BrO_2S$, 2), 294 ([M]$^+$, $C_{12}H_7{}^{79}BrO_2S$, 2), 215 (4), 191 (24), 189 (24), 106 (8), 105 (100), 82 (11), 77 (34), 51 (10), 50 (4). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{12}H_7{}^{79}BrO_2S$ ([M]$^+$) 293.93446, gefunden 293.93440; berechnet für $C_{12}H_7{}^{81}BrO_2S$ ([M]$^+$) 295.93242, gefunden 295.93246.

**1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1,2-dion (19a)**



Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **19a** ausgehend von 911.0 mg (3.54 mmol) 1-Brom-2-(phenylethinyl)benzen **18a** als beiges Öl erhalten werden (430.4 mg, 41%); **$R_f$:** 0.25 (Heptan/Essigsäureethylester 20:1). **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.10 - 8.06 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.84 - 7.80 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.70 - 7.62 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.58 - 7.51 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.50 - 7.42 (m, 2H, $H_{Ar}$). **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 194.3, 191.6 (C=O), 136.2 ($C_{Ar}$), 134.6, 134.5, 133.9 ($CH_{Ar}$), 132.9 ($C_{Ar}$), 132.7, 130.5, 129.0, 128.0 ($CH_{Ar}$), 122.0 ($C_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3026 (w), 1672 (s), 1585 (m), 1449 (m), 1432 (m), 1253 (m), 1203 (s), 1965 (w), 1026 (m), 876 (m), 857 (m), 742 (m), 723 (s), 684 (m), 633 (s), 451 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 290 ([M]$^+$, $C_{14}H_9{}^{81}BrO_2$, 1), 288 ([M]$^+$, $C_{14}H_9{}^{79}BrO_2$, 1), 185 (40), 183 (42), 157 (12), 155 (13), 106 (7), 105 (100), 77 (33), 76 (10), 75 (8), 51 (9), 50 (7). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{14}H_9{}^{79}BrO_2$ ([M]$^+$) 287.97804, gefunden 287.97772; berechnet für $C_{14}H_9{}^{81}BrO_2$ ([M]$^+$) 289.97600, gefunden 289.97590.

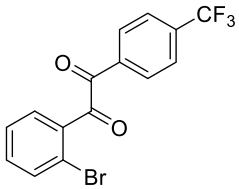
**1-(2-Bromphenyl)-2-(4-(*tert*-butyl)phenyl)ethan-1,2-dion (19b)**



Analog der Synthesevorschrift J konnte das Produkt **19b** ausgehend von 1320.7 mg (4.22 mmol) 1-Brom-2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethinyl)benzen **18b** als beiger Feststoff erhalten werden (669.6 mg, 46%); **Smp.:** 64-70 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.00 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.83 - 7.78 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.66 - 7.61 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.55 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.48 - 7.42 (m, 2H, $H_{Ar}$), 1.37 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) ppm.

**$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 194.5, 191.4 (C=O), 158.7, 136.3 ($C_{Ar}$), 134.3, 133.9, 132.7, 130.5 ($CH_{Ar}$), 130.3 ($C_{Ar}$), 127.90, 126.1 ($CH_{Ar}$), 121.9 ($C_{Ar}$), 35.5 ($C(CH_3)_3$), 31.2 ($C(CH_3)$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2960 (w), 1668 (m), 1599 (m), 1587 (m), 1565 (m), 1460 (m), 1408 (m), 1364 (m), 1257 (m), 1213 (m), 1186 (m), 1110 (m), 1066 (w), 877 (m), 740 (m), 665 (m), 640 (m), 547 (m), 496 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 346 ([M]$^+$, $C_{18}H_{17}{}^{81}BrO_2$, 0.09), 344 ([M]$^+$, $C_{18}H_{17}{}^{79}BrO_2$, 0.11), 185 (6), 183 (6), 162 (12), 161 (100), 155 (4), 146 (7), 118 (9), 115 (4), 91 (5). **HRMS (ESI-TOF):** berechnet für $C_{18}H_{18}{}^{79}BrO_2$ ([M+Na]$^+$ 367.0309, gefunden 367.0310.

**1-(2-Bromphenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethan-1,2-dion (19c)**



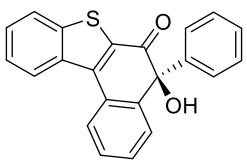

Analog der Synthesevorschrift D konnte das Produkt **19c** ausgehend von 1677.6 mg (5.16 mmol) 1-Brom-2-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)benzen **18c** als beiger Feststoff erhalten werden (608.1 mg, 33%); **Smp.:** 110-115 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.20 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.84 - 7.79 (m, 3H, $H_{Ar}$), 7.66 - 7.62 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.50 (ddd, $^3J$ = 6.6 Hz, $^3J$ = 4.1 Hz, $^4J$ = 1.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 193.8, 190.1 (C=O), 136.1 ($C_{Ar}$), 135.6 (q, $^2J_{C-F}$ = 32.8 Hz, $C_{Ar}$) 135.5 ($C_{Ar}$) 134.8, 133.7, 132.6, 130.8, 128.2 ($CH_{Ar}$), 126.0 (q, $^3J_{C-F}$ = 3.7 Hz, $CH_{Ar}$), 123.58 (q, $^1J_{C-F}$ = 273.0 Hz, $CF_3$). 121.90 ($C_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1681(w), 1667 (w), 1585 (w), 1510 (w), 1438 (w), 1409 (w), 1323 (m), 1285 (w), 1206 (w), 1173 (m), 1059 (m), 873 (w), 840 (w), 765 (w), 744 (m), 666 (w) cm$^{-1}$. **HRMS (ESI)**: berechnet für $C_{18}H_{17}{}^{79}Br$ ([M+H]$^+$) 312.05081, gefunden 312.05067; berechnet für $C_{18}H_{17}{}^{81}Br$ ([M+H]$^+$) 314.04877, gefunden 314.04916.

**Allgemeine Synthesevorschrift K:** Darstellung der tertiären $\alpha$-Hydroxcarbonyle (**16a-g, 17a-g**)

Drei Druckrohre, die dreimal sekuriert waren, wurden mit den 1,2-Dionen**14a-f** (0.88 mmol, 1 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.) bzw. (4-Bromthiophen-3-yl)boronsäure (1.5 Äq.) und $K_3PO_4$ (3 Äq.) beladen, durch die Zugabe eines Acetonitril/Wasser-Gemisch (8:2) suspendiert und die Lösung 1 min mit Argon gespült. Danach wurde auf 80 °C erhitzt und 20 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und ohne Aufarbeitung in jedes Druckrohr $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (10 mol%), $HP(^tBu)_3BF_4$ (20 mol%), 409.3 µl Diisopropylamin und Phenylacetylen (1.8 Äq) hinzugegben. Die Reaktionslösung wurde wieder 1 min mit Argon gespült. Im Anschluss wurden die Reaktionsgemische auf 80 °C erhitzt und weitere 5 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit destilliertem Wasser versetzt und dreimal mit Essigsäureethylacetat extrahiert. Die organischen

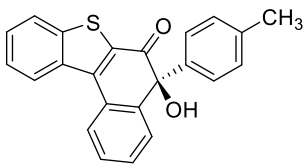
Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Toluol und enigen Tropfen Diethylether als Laufmittel aufgerenigt.

**(*R*/*S*)-5-Hydroxy-5-phenylbenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on (16a)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **16a** ausgehend von 300.0 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion **14a** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als gelber Feststoff erhalten werden (160.7 mg, 54%); **Smp.:** 187-189 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$): $\delta$ = 8.83 - 8.78 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.53 = 8.48 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.20 - 8.14 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.74 - 7.69 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.67 - 7.63 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.58 - 7.48 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.31 - 7.27 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.22 - 7.18 (m, 3H, $H_{Ar}$), 6.81 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, DMSO-$d_6$): $\delta$ = 195.4 (C=O), 144.4, 143.0, 142.0, 139.9, 135.5, 133.5 ($C_{Ar}$), 129.1 ($CH_{Ar}$), 128.8 ($C_{Ar}$), 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 126.4, 125.7, 125.7, 124.9, 124.5 ($CH_{Ar}$), 80.3 ($C_{OH}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3439 (w), 2920 (w), 2852 (w), 1727 (w), 1657 (m), 1500 (w), 1356 (w), 1251 (w), 1148 (m), 978 (m), 783(m), 767 (m), 721 (m), 694 (m), 604 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 343 (10), 342 ([M]$^+$, $C_{22}H_{14}O_2S$, 44), 238 (14), 237 (82), 222 (17), 221 (100), 220 (13), 219 (15), 208 (19), 189 (14), 176 (22), 165 (32), 164 (11), 163 (15), 105 (99), 77 (80), 51 (35), 50 (12). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{14}O_2S$ ([M]$^+$) 342.07090, gefunden 342.07073.

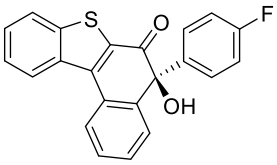
**(*R*/*S*)-5-Hydroxy-5-(*p*-tolyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on (16b)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **16b** ausgehend von 316.1 mg (0.88 mmol) 11-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion **14b** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als gelber Feststoff erhalten werden (147.4 mg, 47%); **Smp.:** 142-152 °C. **$^{1}$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.67 - 8.56 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.33 (dd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.96 - 7.89 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.86 - 7.81 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.61 - 7.43 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.18 (d, $^3J$ = 8.4 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.98 (d, $^3J$ = 7.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 4.56 (s, 1H, OH), 2.21 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 196.8 (C=O), 152.3, 144.5, 142.0, 141.8, 138.9, 138.4, 136.0 ($C_{Ar}$), 129.5, 129.3 ($CH_{Ar}$), 129.2 ($C_{Ar}$), 128.5, 128.4, 128.1, 126.2, 125.9, 125.0, 124.3 ($CH_{Ar}$), 81.3 ($C_{OH}$), 21.1 ($CH_3$). ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3456 (w), 2920 (w), 1660 (w), 1504 (w), 1359 (w), 1191 (w), 975 (w), 814 (w), 775 (w), 731 (m), 584 (w), 508 (w), 420 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 356 ([M]$^+$, $C_{23}H_{16}O_2S$, 53), 340 (58), 328 (23), 327 (47 ), 311 (28), 295 (23),

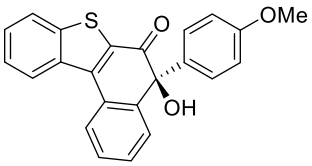
237 (86), 236 (22), 208 (19), 165 (26), 148 (22), 119 (100), 91 (18). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{16}O_2S$ ([M]$^+$) 356.08655, gefunden 356.08549.

**(*R*/*S*)-5-(4-Fluorphenyl)-5-hydroxybenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on (16c)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **16c** ausgehend von 319.6 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(4-fluorphenyl)ethan-1,2-dion **14c** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als gelber Feststoff erhalten werden (177.6 mg, 56%); **Smp.:** 128-138 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.64 - 8.60 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.34 (dd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.6 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.97 - 7.92 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.84 - 7.80 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.59 - 7.55 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.52 (dd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.8 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.48 (td, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.29 (d, $^3J$ = 9.1 Hz, 2H), 6.87 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 4.57 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 196.5 (C=O), 162.7 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 247.8 Hz, $C_{Ar}$), 144.6, 141.9, 141.7, 139.1 (d, $^5J_{C\text{-}F}$ = 1.4 Hz, $C_{Ar}$), 137.6 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.1 Hz, $C_{Ar}$), 135.9, 132.1 ($C_{Ar}$), 129.4, 128.7, 128.4, 128.3 ($CH_{Ar}$), 128.0 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 8.4 Hz, $CH_{Ar}$), 126.2, 126.1, 125.2, 124.4 ($CH_{Ar}$), 115.6 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 21.7 Hz, $CH_{Ar}$), 80.8 ($C_{OH}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -113.77 (s, 1F, $CF_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 2920 (w), 1663 (m), 1599 (w), 1358 (w), 1236 (m), 1148 (m), 981 (w), 942 (w), 911 (w), 833 (m), 777 (m), 738 (m), 616 (w), 581 (w), 558 (m), 511 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 361 (13), 360 ([M]$^+$, $C_{22}H_{13}F_2O_2S$, 66), 332 (36), 331 (58), 316 (12), 315 (35), 238 (28), 237 (100), 236 (14), 165 (18), 165 (18), 132 (13), 123 (30), 104 (13), 95 (12). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{13}F_2O_2S$ ([M]$^+$) 360.06148, gefunden 360.06109.

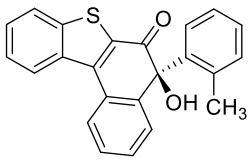
**(*R*/*S*)-5-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on (16d)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **16d** ausgehend von 330.2 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(4-methoxyphenyl)ethan-1,2-dion **14d** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als gelber Feststoff erhalten werden (137.6 mg, 42%); **Smp.:** 148-158 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.66 - 8.54 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.38 - 8.27 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.98 - 7.87 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.90 - 7.79 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.61 - 7.43 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.21 (d, $^3J$ = 9.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.70 (d, $^3J$ = 8.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 4.56 (s, 1H, OH), 3.68 (s, 3H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 196.7 (C=O), 159.7, 144.4, 142.0, 141.6, 135.9, 133.7, 132.3, 129.5 ($C_{Ar}$), 129.2, 128.5, 128.4, 128., 1127.5, 126.1, 125.9, 125.0, 124.3, 114.1 ($CH_{Ar}$), 81.1 ($C_{OH}$), 55.3 ($OCH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3419 (w), 2920 (m), 2852 (m), 1663 (m), 1601 (w), 1504 (m), 1459 (m), 1356 (m), 1245 (m), 1028 (m), 981 (m),

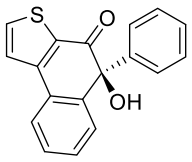
833 (m), 777 (m), 734 (m), 587 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 360 ($[M]^+$, $C_{22}H_{13}F_2O_2S$, 23), 357 (10), 356 (33), 327 (11), 284 (12), 237 (21), 236 (18), 208 (10), 165 (11), 135 (100). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{13}F_2O_2S$ ($[M]^+$) 372.08147, gefunden 372.08139.

**(*R*/*S*)-5-Hydroxy-5-(*o*-tolyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on (16e)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **16e** ausgehend von 316.1 mg (0.88 mmol) 11-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion **14e** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als gelber Feststoff erhalten werden (175.6 mg, 56%); **Smp.:** 218-225 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.68 - 8.63 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.44 - 8.40 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.99 - 7.95 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.75 - 7.70 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.59 - 7.55 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.51 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^3J$ = 6.9 Hz, $^4J$ = 1.9 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.40 (ddd, $^3J$ = 7.8 Hz, $^4J$ = 1.9 Hz, $^5J$ = 0.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.38 - 7.32 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.23 - 7.20 (m, 2H, $H_{Ar}$) 7.09 - 7.05 (m, 1H, $H_{Ar}$), 3.53 (s, 1H, OH), 1.99 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 194.8 (C=O), 144.5, 141.8, 140.6, 140.2, 136.3, 136.1, 134.0 ($C_{Ar}$), 132.1, 130.2 ($CH_{Ar}$), 130.1 ($C_{Ar}$), 129.3, 128.9, 128.4, 128.1, 126.8, 126.3, 126.0, 126.0, 124.9, 124.3 ($CH_{Ar}$), 79.6 ($C_{OH}$) 20.6 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 3058 (w), 2923 (w), 2852 (w), 1729 (w), 1621 (w), 1501 (w), 1455 (w), 1340 (w), 1249 (w), 1029 (w), 985 (w), 767 (w), 743 (w), 716 (w), 640 (w), 628 (w), 569 (w), 510 (w), 447 (w), 415 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 357 (74), 356 ($[M]^+$, $C_{23}H_{16}O_2S_2$, 100), 340 (54), 338 (65), 328 (82), 327 (94), 311 (50), 310 (44), 309 (55), 238 (38), 237 (90), 236 (68), 208 (38), 165 (66), 132 (91), 119 (75), 104 (58), 91 (63). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{16}O_2S$ ($[M]^+$) 356.08655, gefunden 356.08594.

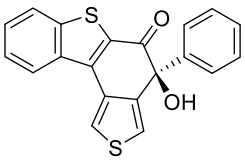
**(*R*/*S*)-5-Hydroxy-5-phenylnaphtho[2,1-*b*]thiophen-4(5*H*)-on (16f)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **16f** ausgehend von 259.7 mg (0.88 mmol) 1-(3-Bromthiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion **14f** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als brauner Feststoff erhalten werden (187.7 mg, 73%); **Smp.:** 149-151 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.84 (d, $^3J$ = 5.1 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.78 - 7.75 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.66 - 7.63 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.60 (d, $^3J$ = 5.1 Hz, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.45 - 7.35 (m, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.31 - 7.27 (m, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.23 - 7.19 (m, 3H, $H_{Ar/Ph}$), 4.55 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 194.3 (C=O), 148.7, 142.7, 142.4 ($C_{Ar}$), 137.4 ($CH_{Ar}$), 131.5, ($C_{Ar}$), 128.7, 128.6, 128.5, 128.2 ($CH_{Ar}$), 128.0 ($C_{Ar}$), 125.5, 124.7, 124.2 ($CH_{Ar}$), 81.2 ($C_{OH}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3447 (w), 3106 (w), 1634 (w), 1445 (w), 1413 (w), 1362), 1266 (w), 1193 (W), 978 (w), 904 (w), 821 (w), 770 (w), 738 (w), 721 (w), 692 (w), 613 (w), 422 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 293 (21), ($[M]^+$, $C_{18}H_{12}O_2S$, 100), 264 (13),

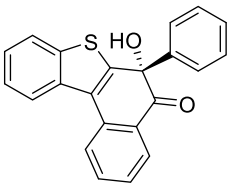
263 (38), 247 (25), 235 (15), 231 (15), 202 (14), 187 (58), 115 (20), 105 (17), 77 (14). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{18}H_{12}O_2S$ ([M]$^+$) 292.05525, gefunden 292.05493.

**(*R*/*S*)-4-Hydroxy-4-phenyl-[2]benzothiol[5,4-*b*]benzothiophen-5-on (16g)**



Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **16g** ausgehend von 300.0 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion **14a** und 273.0 mg (4-Bromthiophen-3-yl)boronsäure als brauner Feststoff erhalten werden (230.1 mg, 76%); **Smp.:** 200-204 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.43 - 8.38 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 8.06 (d, $^4J$ = 2.8 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.94 - 7.90 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.58 (d, $^4J$ = 2.9 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.59 - 7.54 (m, 3H, $H_{Ar/Ph}$), 7.32 - 7.28 (m, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.24 - 7.20 (m, 3H, $H_{Ar/Ph}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 195.6 (C=O), 144.2, 143.2, 142.3, 139.0, 135.7, 131.8, 130.7 ($C_{Ar}$), 128.8, 128.5, 128.5, 126.1, 125.8, 125.4, 124.4, 124.1, 121.8 ($CH_{Ar}$), 80.6 ($C_{OH}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3469 (w), 3097 (w), 2920 (w), 2852 (w), 1729 (w), 1643 (w), 1472 (w), 1448 (w). 1279 (w), 1249 (w), 1134 (w), 980 (w), 829 (w), 802 (w), 723 (m), 699 (m), 650 (m), 603 (m), 444 (w), 422 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 349 (24), 348 ([M]$^+$, $C_{20}H_{12}O_2S_2$, 100), 332 (16), 321 (21), 320 (56), 319 (51), 303 (27), 291 (24), 258 (21), 245 (15), 243 (82), 171 (25), 105 (15), 77 (21). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{20}H_{12}O_2S_2$ ([M]$^+$) 348.02732, gefunden 348.02664.

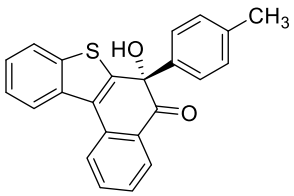
**(*R*/*S*)-6-Hydroxy-6-phenylbenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on (17a)**



Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **17a** ausgehend von 300.0 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion **14a** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als brauner Feststoff (92.2 mg, 31%) erhalten werden; **Smp.:** 219-222 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.43 - 8.39 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.28 - 8.24 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.93 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.85 (ddd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, $^5J$ = 0.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.72 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.53 (ddd, $^3J$ = 8.3 Hz, $^3J$ = 7.1 , $^4J$ = 1.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.47 - 7.40 (m, 1H, $CH_{Ar}$), 7.37 - 7.29 (m, 3H, $H_{Ar}$), 7.24 - 7.18 (m, 3H, $H_{Ar}$), 4.84 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 201.0 (C=O), 145.5, 141.0, 139.4, 136.2, 136.2 ($C_{Ar}$), 135.4, 129.2, 128.9, 128.8 ($CH_{Ar}$), 128.3 ($C_{Ar}$), 127.6 ($CH_{Ar}$), 126.8 ($C_{Ar}$), 125.9, 125.5, 125.0, 124.1, 123.7, 123.2 ($CH_{Ar}$), 80.8 ($C_{OH}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3462 (w), 2920 (w), 1686 (w), 1697 (w), 1480 (w), 1362 (w), 1271 (w), 1189 (w), 1148 (w), 987 (w), 863 (w), 767 (m), 723 (m), 694 (m), 420 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 342 ([M]$^+$, $C_{22}H_{14}O_2S$, 25), 314 (18), 313 (28), 297

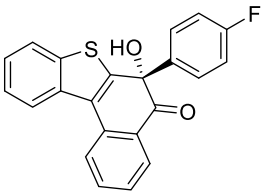
(17), 284 (10), 252 (10), 238 (17), 237 (100), 236 (12), 208 (25), 165 (49), 164 (15), 163 (24), 105 (32), 78 (12), 77 (54), 51 (21). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{14}O_2S$ ([M]$^+$) 342.07090, gefunden 342.07070.

**(*R*/*S*)-6-Hydroxy-6-(*p*-tolyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on (17b)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **17b** ausgehend von 316.1 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion **14b** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als brauner Feststoff erhalten werden (87.8 mg, 28%); **Smp.:** 170-179 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$): $\delta$ = 8.55 (d, $^3J$ = 8.2 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.39 (d, $^3J$ = 7.8 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.14 - 8.03 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.84 - 7.75 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.61 - 7.52 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.51 - 7.35 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.27 (s, 1H, OH), 7.17 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.02 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 2.16 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, DMSO-$d_6$): $\delta$ = 199.3 (C=O), 148.7, 139.9, 137.8, 136.8, 135.8 ($C_{Ar}$), 135.3 ($CH_{Ar}$), 134.7 ($C_{Ar}$), 129.1 ($CH_{Ar}$), 128.7 ($C_{Ar}$), 128.4, 127.7 ($CH_{Ar}$), 126.0 ($C_{Ar}$), 125.7, 125.6, 124.9, 124.1, 123.6, 123.3 ($CH_{Ar}$), 79.9 ($C_{OH}$), 20.5 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3468 (w), 2992 (w), 2852 (w), 1677 (m), 1597 (w), 1482 (w), 1269 (w), 1191 (w), 1148 (m), 985 (w), 795 (m), 769 (m), 727 (m), 670 (m), 618 (w), 497 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 357 (22), 356 ([M]$^+$, $C_{23}H_{16}O_2S$, 52), 340 (83), 328 (28), 327 (48), 311 (41), 295 (21), 237 (88), 236 (37), 147 (26), 142 (32), 119 (100). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{16}O_2S$ ([M]$^+$) 356.08655, gefunden 356.08574.

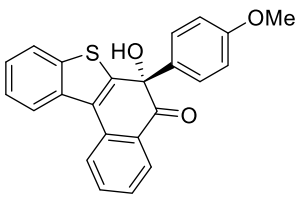
**(*R*/*S*)-6-(4-Fluorphenyl)-6-hydroxybenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on (17c)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **17c** ausgehend von 319.6 mg (0.87 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(4-fluorphenyl)ethan-1,2-dion **14c** und 265.1 mg 2-Bromophenylboronsäure als brauner Feststoff (82.5 mg, 26%) erhalten werden; **Smp.:** 184-187 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.43 - 8.39 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.27 - 8.24 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.94 (ddd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.85 (ddd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, $^5J$ = 0.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.74 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.54 (ddd, $^3J$ = 8.3 Hz, $^3J$ = 7.2 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.48 - 7.42 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.34 (td, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.1 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.28 (d, $^3J$ = 9.1 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 6.90 (d, $^3J$ = 8.5 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 4.82 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 209.4, 163.1 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 240.6 Hz, $C_{Ar}$), 145.9, 141.0, 136.1, 136.0 ($C_{Ar}$), 135.5 ($CH_{Ar}$), 135.2 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.0 Hz, $C_{Ar}$), 129.2 ($CH_{Ar}$), 128.2 ($C_{Ar}$), 128.0 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 8.5 Hz, $CH_{Ar}$), 127.7 ($CH_{Ar}$), 126.9 ($C_{Ar}$), 125.6, 125.2, 124.1, 123.7, 123.3 ($CH_{Ar}$), 115.79 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 21.7 Hz, $CH_{Ar}$), 80.3 ($C_{OH}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -113.21 (s, 1F, $CF_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):**

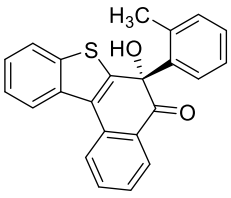
$\tilde{\nu}$ = 3456 (w), 2920 (w), 1680 (w), 1597 (w), 1232 (w), 1144 (w), 826 (w), 804 (w), 773 (w), 729 (w), 672 (w), 420 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 360 ($[M]^+$, $C_{22}H_{13}F_2O_2S$, 30), 344 (9), 332 (16), 331 (28), 315 (18), 238 (17), 237 (100), 165 (11), 123 (19), 104 (8). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{13}F_2O_2S$ ($[M]^+$) 360.06148, gefunden 360.06149.

**(*R*/*S*)-6-Hydroxy-6-(4-methoxyphenyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on (17d)**




Analog der Syntheseverschrift K konnte das Produkt **17d** ausgehend von 330.2 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(4-methoxyphenyl)ethan-1,2-dion **14d** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als brauner Feststoff erhalten werden (131.1 mg, 40%); **Smp.:** 204-209 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$): $\delta$ = 8.54 (d, $^3J$ = 8.2 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.39 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.10 (d, $^3J$ = 7.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.85 - 7.73 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.57 (ddd, $^3J$ = 8.4 Hz, $^3J$ = 7.2 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.54 - 7.33 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.24 (s, 1H, OH), 7.20 (d, $^3J$ = 8.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.79 (d, $^3J$ = 8.9 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 3.63 (s, 3H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, DMSO-$d_6$): $\delta$ = 199.2 (C=O), 159.3, 148.8, 139.9, 135.8 ($C_{Ar}$), 135.2 ($CH_{Ar}$), 134.7, 131.5, 128.7 ($C_{Ar}$), 128.4, 127.6, 127.2 ($CH_{Ar}$), 126.0 ($C_{Ar}$), 125.6, 124.90, 124.0, 123.6, 123.3, 113.9 ($CH_{Ar}$), 79.6 ($C_{OH}$), 55.1 ($OCH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3466 (w), 2920 (w), 2859 (w), 1682 (w), 1599 (w), 1504 (w), 1252 (w), 10149 (w), 1019 (w), 985 (w), 826 (w), 777 (m), 728 (m), 674 (m), 650 (w), 579 (w), 417 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 372 ($[M]^+$, $C_{23}H_{16}O_3S$, 28), 356 (26), 344 (14), 343 (21), 327 (15), 284(12), 237 (27), 236 (21), 208 (11), 165 (13), 136 (11), 135 (100). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{16}O_3S$ ($[M]^+$) 372.08147, gefunden 372.08116.

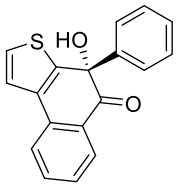
**(*R*/*S*)-6-Hydroxy-6-(*o*-tolyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on (17e)**




Analog der Syntheseverschrift K konnte das Produkt **17e** ausgehend von 316.1 mg (0.88 mmol) 11-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion **14e** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als gelber Feststoff erhalten werden (75.3 mg, 24%); **Smp.:** 145-148 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.42 - 8.38 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.22 - 8.17 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.91 (ddd,$^3J$ = 7.9 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.85 (ddd, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, $^5J$ = 0.6 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.68 (ddd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^3J$ = 7.5 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.53 (ddd, $^3J$ = 8.4 Hz, $^3J$ = 7.2 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.47 - 7.41 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.33 (td, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.1 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.24 - 7.08 (m, 4H, $H_{Ar}$), 7.05 - 6.99 (s, 1H, OH), 2.32 (s, 3H, $CH_3$) ppm.**$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 200.2 (C=O), 145.7, 141.2, 138.0, 136.9, 136.2, 135.3 ($C_{Ar}$), 134.8, 132.7 ($CH_{Ar}$), 129.3 ($C_{Ar}$), 129.0, 128.7 ($CH_{Ar}$), 127.9 ($C_{Ar}$), 127.7, 127.0, 126.3, 125.5, 125.1, 123.9,

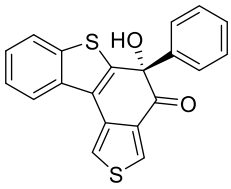
123.7, 123.3 ($CH_{Ar}$), 81.1 ($C_{OH}$) 32.3 ($CH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3405 (w), 2920 (w), 2852 (w), 1687 (w), 1597 (w), 1457 (w), 1264 (w), 1024 (w), 980 (w), 802 (w), 772 (w), 753 (w), 728 (w), 420 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 356 ($[M]^+$, $C_{23}H_{16}O_2S_2$, 21), 340 (31), 327 (10), 295 (16), 238 (10), 237 (67), 208 (10), 132 (11), 119 (100), 118 (11), 104 (14), 91 (21), 57 (13). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{16}O_2S$ ($[M]^+$) 356.08655, gefunden 356.08575.

**(*R*/*S*)-4-Hydroxy-4-phenylnaphtho[2,1-*b*]thiophen-5(4*H*)-on (17f)**




Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **17f** ausgehend von 259.7 mg (0.88 mmol) 1-(3-Bromthiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion **14f** und 265.1 mg 2-Bromphenylboronsäure als brauner Feststoff erhalten werden (41.1 mg, 16%); **Smp.:** 161-163 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.84 (ddd, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, $^5J$ = 0.6 Hz, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.68 (ddd, $^3J$ = 7.8 Hz, $^4J$ = 1.6 Hz, $^5J$ = 0.6 Hz, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.66 - 7.61 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.47 (d, $^3J$ = 5.2 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.44 (d, $^3J$ = 5.2 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.32 - 7.28 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.27 - 7.24 (m, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.24 - 7.20 (m, 3H, $H_{Ar/Ph}$), 4.72 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 201.4 (C=O), 142.9, 140.7, 135.8 ($C_{Ar}$), 135.7 ($CH_{Ar}$), 133.3 ($C_{Ar}$), 129.1, 128.8, 128.6, 127.8, 127.5 ($CH_{Ar}$), 127.3 ($C_{Ar}$), 125.6, 123.9, 122.6 ($CH_{Ar}$), 80.2 ($C_{OH}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3471 (w), 2920 (w), 2852 (w), 1675 (w), 1602 (w), 1284 (w), 1264 (w), 1181 (w), 1134 (W), 985 (w), 865 (w), 770 (w), 745 (w), 714 (m), 699 (w), 665 (w), 611 (w), 491 (w), 430 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 293 (18), 292 ($[M]^+$, $C_{18}H_{12}O_2S$, 93), 264 (17), 263 (88), 247 (25), 188 (17), 187 (100), 115 (22), 107 (17), 105 (50), 77 (16). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{18}H_{12}O_2S$ ($[M]^+$) 292.05525, gefunden 292.05485.

**(*R*/*S*)-5-Hydroxy-5-phenyl-[2]benzothiol[5,4-*b*]benzothiophen-4-on (17g)**



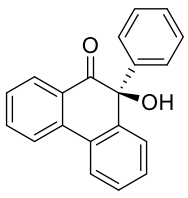

Analog der Synthesevorschrift K konnte das Produkt **17g** ausgehend von 300.0 mg (0.88 mmol) 1-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)-2-phenylethan-1,2-dion **14a** und 273.0 mg (4-Bromthiophen-3-yl)boronsäure als brauner Feststoff erhalten werden (51.5 mg, 17%); **Smp.:** 174-184 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.24 - 8.20 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 8.21 (d, $^4J$ = 2.8 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.89 (ddd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, $^5J$ = 0.7 Hz, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.83 (d, $^4J$ = 2.8 Hz, 1H, $H_{Thiophen}$), 7.57 - 7.51 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.46 - 7.41 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.34 - 7.30 (m, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.25 - 7.22 (m, 3H, $H_{Ar/Ph}$), 4.67 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 194.2 (C=O), 145.3, 140.9, 140.6, 135.7, 135.4 ($C_{Ar}$), 134.0 ($CH_{Ar}$), 133.5 ($C_{Ar}$), 128.9, 128.7, 125.5, 125.4, 125.2 ($CH_{Ar}$), 125.2 ($C_{Ar}$), 123.5, 122.8, 118.6 ($CH_{Ar}$), 81.0 ($C_{OH}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3471 (w), 3104 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1731 (w), 1682 (w), 1448 (w), 1132 (m), 1000 (w), 802 (m), 765 (m),

723 (m), 692 (m), 660 (m), 589 (m), 567 (m), 457 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 349 (24), 348 ($[M]^+$, $C_{20}H_{12}O_2S_2$,100), 332 (18), 321 (16), 320 (57), 319 (52), 303 (29), 291 (24), 258 (20), 245 (15), 244 (15), 243 (83), 171 (25), 105 (16), 77 (20). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{20}H_{12}O_2S_2$ ($[M]^+$) 348.02732, gefunden 348.02689.

**Allgemeine Synthesevorschrift L:** Darstellung der tertiären α-Hydroxycarbonyle **20a-c** am Beispiel von **20a**

Zwei Druckrohre, die dreimal sekuriert waren, wurden mit **19a** (0.427 mmol, 1 Äq.), $Pd_2dba_3$ (2.5 mol%), SPhos (10 mol%), 2-Bromphenylboronsäure (1.5 Äq.), $K_3PO_4$ (3 Äq.) beladen, durch die Zugabe eines Acetonitril/Wasser-Gemisch (8 mL:2 mL) gelöst und die Lösung 1 min mit Argon gespült. Danach wurde auf 80 °C erhitzt und 20 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und ohne Aufarbeitung in das Druckrohr $Pd_2dba_3$ (5 mol%), SPhos (20 mol%), 602.6 µl Diisopropylamin und Phenylacetylen (1.8 Äq) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde wieder 1 min mit Argon gespült. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt und weitere 5 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit destilliertem Wasser versetzt und dreimal mit Essigsäureethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einem Heptan/Essissäureethylactet-Gemisch Laufmittel aufgerenigt.

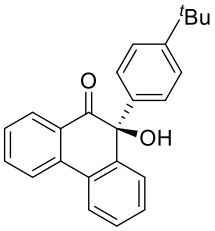
**(*R*/*S*)-10-Hydroxy-10-phenylphenanthren-9(10*H*)-on (20a)**




Analog der Synthesevorschrift L konnte das Produkt **20a** ausgehend von 370.5 mg (1.28 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1,2-dion **19a** als beiger Feststoff erhalten werden (201.8 mg, 55%); **Smp.:**100-104 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.95 (ddd, $^3J$ = 7.3 Hz, $^4J$ = 1.8 Hz, $^5J$ = 0.9 Hz, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.82 (ddd, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.5 Hz, $^5J$ = 0.5 Hz, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.79 - 7.76 (m, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.65 (ddd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^3J$ = 7.4 , $^4J$ = 1.5 Hz, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.52 - 7.42 (m, 2H, $H_{Ar/Ph}$), 7.34 (ddd, $^3J$ = 8.6 Hz, $^3J$ = 5.7 Hz, $^4J$ = 1.1 Hz, 1H, $H_{Ar/Ph}$), 7.17 - 7.15 (m, 5H, $H_{Ar}$), 4.88 (s, 1H, OH) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 201.5 (C=O), 141.6, 139.7, 137.9 ($C_{Ar/Ph}$), 135.3 ($CH_{Ar/Ph}$), 130.5 ($C_{Ar/Ph}$), 129.8, 128.9, 128.6, 128.6 ($CH_{Ar/Ph}$), 128.5 ($C_{Ar/Ph}$), 128.3, 128.2, 128.0, 126.3, 123.9, 123.3 ($CH_{Ar/Ph}$), 80.5 ($C_{OH}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3476 (w), 2920 (w), 1684 (m), 1597 (w), 1267 (w), 1199 (m), 1160 (m), 997 (m), 754 (m), 727 (m), 696 (m), 664 (m), 620 (m), 476 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 286 ($[M]^+$, $C_{20}H_{14}O_2$, 16), 257 (27), 241 (14), 239 (14), 182 (14), 181

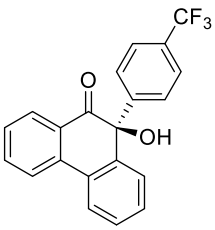
(100), 153 (25), 152 (74), 151 (30), 126 (10), 105 (30), 78 (12), 77 (70), 76 (14), 51 (32), 50 (14). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$ ([M]$^+$) 286.09883, gefunden 286.09915.

**(*R*/*S*)-10-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-10-hydroxyphenanthren-9(10*H*)-on (20b)**




Analog der Synthesevorschrift L konnte das Produkt **20b** ausgehend von 441.9 mg (1.28 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-2-(4-(*tert*-butyl)phenyl)ethan-1,2-dion **19b** als beiger Feststoff erhalten werden (157.9 mg, 36%); **Smp.:** 48-50 °C. **$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 7.98 - 7.95 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.94 - 7.92 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.87 - 7.84 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.79 - 7.76 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.67 - 7.64 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.48 - 7.44 (m, 3H, $H_{Ar}$), 7.36 - 7.33 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.17 (d, $^3J$ = 8.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.08 (d, $^3J$ = 8.8 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 4.84 (s, 1H, OH), 1.19 (s, 9H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta$ = 201.5 (C=O), 151.1, 139.9, 138.5, 138.0 ($C_{Ar}$), 135.3 ($CH_{Ar}$), 130.2 ($C_{Ar}$), 129.8, 128.8 ($CH_{Ar}$), 128.6 ($C_{Ar}$), 128.6, 128.2, 128.0, 125.9, 125.7, 123.9, 123.3 ($CH_{Ar}$), 80.3 (C-OH), 34.5 ($C(CH_3)_3$, 31.3 ($CH_3$). ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2862 (W), 2221 (w), 1504 (w), 1463 (m), 1432 (w), 1360 (w), 1265 (w), 1102 (w), 1026 (m), 828 (m), 750 (m), 661 (m), 560 (m), 441 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 342 ([M]$^+$, $C_{24}H_{22}O_2$, 15), 257 (33), 181 (75), 180 (33), 161 (91), 153 (36), 152 (100), 151 (34), 118 (36), 117 (24), 115 (23), 91 (39), 77 (24), 57 (25), 41 (24). **HRMS** (ESI-TOF): berechnet für $C_{24}H_{23}O_2$ ([M+Na]$^+$) 365.1517, gefunden 365.1514.

**(*R*/*S*)-10-Hydroxy-10-(4-(trifluormethyl)phenyl)phenanthren-9(10*H*)-on (20c)**



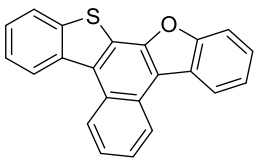

Analog der Synthesevorschrift L konnte das Produkt **20c** ausgehend von 457.1 mg (1.28 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethan-1,2-dion **19c** als beiger Feststoff erhalten werden (149.7 mg, 33%); **Smp.:** 48-50 °C **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.01 - 7.97 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.97 - 7.93 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.85 - 7.81 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.76 - 7.73 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.72 - 7.66 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.53 - 7.45 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.42 - 7.39 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.37 - 7.31 (m, 3H, $H_{Ar}$), 4.95 (s, 1H, OH) ppm.**$^{13}$C-NMR** (75 MHz, CDCl3): $\delta$ = 200.9 (C=O), 145.5 ($C_{Ar}$), 143.5 ($CH_{Ar}$), 139.1, 137.9 ($C_{Ar}$), 135.8 ($CH_{Ar}$), 135.0 ($C_{Ar}$), 130.6 ($CH_{Ar}$), 130.4 (q, $^2J_{C\text{-}F}$ = 32.5 Hz, $C_{Ar}$), 130.1 ($C_{Ar}$), 130.0 ($CH_{Ar}$), 129.3, 129.1, 128.9, 128.5, 128.3 ($CH_{Ar}$), 128.1 ($C_{Ar}$), 127.9, 126.7 ($CH_{Ar}$), 125.60 (q, $^3J_{C\text{-}F}$ = 3.8 Hz, $CH_{Ar}$), 124.1, 123.5 ($CH_{Ar}$), 123.99 (q, $^1J_{C\text{-}F}$ = 272.2 Hz, C-F), 80.15 (C-OH) ppm. **$^{19}$F-NMR** (282 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = -62.75 (s, 3F, $CF_3$) ppm. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 354 ([M]$^+$, $C_{21}H_{13}O_2F_3$, 51), 326 (16), 325 (59), 309 (16), 209 (11),182 (35), 181 (100), 173 (12), 153 (20), 152 (28), 145 (13), 104 (12), 76 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{21}H_{13}O_2F_3$ ([M]$^+$] 354.08622, gefunden 354.08635.

### 5.3.5 Kapitel 3.3.4: Zykliserung zum Furan

**Allgemeine Synthesevorschrift M:** Darstellung der Benzofurane **21a-c**, **22a-c** am Beispiel **21a**

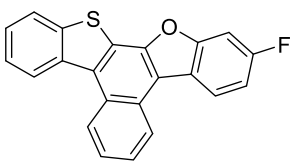
In einem dreimal sekurierten Druckrohr wurde **16a** (0.29 mmol, 1 Äq.), $Sc(OTf)_3$ (2 Äq.) vorgelegt und unter leichtem Argon-Gegenstrom in 3 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung 1 min mit Argon gespült. Nun wurde auf 100 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und analog zur Synthesevorschrift A aufgearbeitet.

**Benzo[4',5']thieno[2',3':3,4]naphtho[2,1-*b*]benzofuran (21a)**




Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt **21a** ausgehend von 100.0 mg (0.29 mmol) (*R*/*S*)-5-hydroxy-5-phenylbenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on **16a** und 285.4 mg (0.58 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ als weißer Feststoff erhalten werden (66.3 mg, 70%); **Smp.:** 228-230 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C): $\delta$ = 9.27 - 9.22 (m, 1H, $H_{Ar}$), 9.05 - 9.01 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.93 - 8.88 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.65 - 8.60 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.28 - 8.24 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.94 - 7.84 (m, 3H, $H_{Ar}$), 7.76 - 7.69 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.67 - 7.58 (m, 3H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C) $\delta$ = 155.2, 148.1, 138.7, 135.7, 132.6, 129.7, 127.1, 127.0 ($C_{Ar}$), 126.1, 126.0, 125.5, 125.5 ($CH_{Ar}$), 125.4 ($C_{Ar}$), 125.3, 124.3, 124.2, 123.8, 123.7, 123.3, 121.7 ($CH_{Ar}$), 119.8 ($C_{Ar}$), 111.6 ($CH_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2920 (m), 2852 (m), 1543 (m), 1527 (m), 1339 (m), 1261 (m), 1210 (m), 1057 (m), 868 (m), 760 (m), 736 (m), 713 (m), 639 (m), 612 (m), 416 (m) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 326 (25), 325 (72), 324 ($[M]^+$, $C_{22}H_{12}OS$, 100), 322 (11), 295 (39), 293 (12), 162 (68), 147 (23), 146 (12), 125 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{12}OS$ ($[M]^+$] 324.06034, gefunden 324.06091.

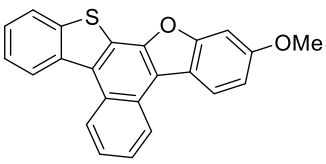
**11-Fluorbenzo[4',5']thieno[2',3':3,4]naphtho[2,1-*b*]benzofuran (21b)**




Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt (**21b**) ausgehend von 104.5 mg (0.29 mmol) (*R*/*S*)-5-(4-Fluorphenyl)-5-hydroxybenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*]-on **16b** und 285.4 mg (0,58 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ als weißer Feststoff erhalten werden (80.4 mg, 81%); **Smp.:** 224-228 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C): $\delta$ = 9.21 - 9.16 (m, 1H, $CH_{Ar}$), 8.99 - 8.94 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.56 - 8.52 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.26 - 8.21 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.12 (dd, $^3J$ = 8.2 Hz, $^4J$ = 5.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.94 - 7.86 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.85 - 7.77 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.74 - 7.67 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.59 (ddd, $^3J$ = 8.3 Hz, $^3J$ = 7.2 Hz, $^4J$ = 1.1 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.43 (ddd, $^3J$ = 9.6 Hz, $^3J$ = 8.7 Hz, $^4J$ = 2.2 Hz, 1H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR**

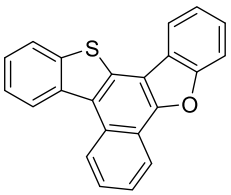
(63 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C): $\delta$ = 157.1 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 250.2 Hz, $C_{Ar}$), 155.4, 151.0, 138.0, 135.1 ($C_{Ar}$), 128.5, 127.4, 125.4, 125.1 ($CH_{Ar}$), 125.0 ($C_{Ar}$), 124.7, 123.7, 123.5, 123.0 ($CH_{Ar}$), 121.0 ($C_{Ar}$), 121.0 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 2.3 Hz, $C_{Ar}$), 120.9 ($CH_{Ar}$), 119.5, 119.0, 112.7 ($C_{Ar}$), 111.5 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 24.4 Hz, $CH_{Ar}$), 99.7 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 27.4 Hz, $CH_{Ar}$) ppm.**$^{19}$F-NMR** (471 MHz DMSO-$d_6$, 100 °C) $\delta$ = -112.2 (s, 1F, CF) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1583 (w), 1484 (w), 1362 (w), 1261 (w), 1189 (w), 1125 (w), 1094 (w), 1053 (w), 979 (w), 944 (w), 878 (w), 835 (w), 758 (m), 721 (w), 647 (w), 614 (w), 519 (w), 451 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 344 (7), 343 (24), 342 ([M]$^+$, $C_{22}H_{11}FOS$, 100), 314 (5), 313 (22), 311 (4), 171 (9), 157 (6). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{11}FOS$ ([M]$^+$] 342.05092, gefunden 342.05048.

**11-Methoxybenzo[4',5']thieno[2',3':3,4]naphtho[2,1-*b*]benzofuran (21c)**




Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt **21c** ausgehend von 102.8 mg (0.29 mmol) (*R*/*S*)-5-hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-6(5*H*)-on **16d** und 285.4 mg (0.59 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ erhalten werden (91.0 mg, 93%); **Smp.:** 183-193 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C): $\delta$ = 9.22 - 9.17 (m, 1H,$H_{Ar}$), 9.00 - 8.96 (m, 1H,$H_{Ar}$), 8.56 - 8.52 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.26 - 8.21 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.05 - 8.00 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.97 - 7.76 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.74 - 7.67 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.63 - 7.55 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.52 (d, $^4J$ = 2.0 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.21 (ddd, $^3J$ = 8.6 Hz, $^4J$ = 2.3 Hz, $^5J$ = 0.6 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 3.97 (d, $J$ = 0.5 Hz, 3H, $OCH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C) $\delta$ = 159.3, 156.4, 150.0, 138.0, 135.3, 130.4, 128.1 ($C_{Ar}$), 126.8, 125.3, 125.1 ($CH_{Ar}$), 124.7 ($C_{Ar}$), 124.5, 123.6, 123.4, 123.0, 120.8, 120.4 ($CH_{Ar}$), 119.2, 116.1, 113.4 ($C_{Ar}$), 112.0, 97.1 ($CH_{Ar}$), 55.6 ($OCH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 2833 (w), 1634 (w), 1492 (m), 1364 (m), 1280 (m), 1191 (m), 1150 (m), 1133 (m), 1100 (m), 160 (m), 1062 (m), 828 (m), 802 (m), 752 (m), 711 (m), 645 (m), 453 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 356(8), 355 (26), 354 ([M]$^+$, $C_{23}H_{14}O_2S$, 100), 340 (13), 339 (53), 311 (8), 282 (17), 177 (10), 170 (6), 156 (11), 141 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{14}O_2S$ ([M]$^+$) 354.07090, gefunden 354.07035. *Methoxy-Substituent spaltet sich in ein Dublett auf.

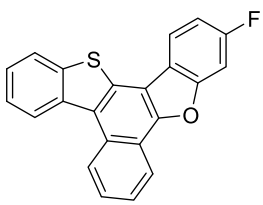
**Benzo[4',5']thieno[2',3':3,4]naphtho[1,2-*b*]benzofuran (22a)**




Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt **22a** ausgehend von 100.0 mg (0.29 mmol) (*R*/*S*)-6-hydroxy-6-phenylbenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on **17a** und 285.4 mg (0.58 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ als weißer Feststoff erhalten werden (44.5 mg, 47%); **Smp.:** 223-227 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C): $\delta$ = 9.22 - 9.18 (m, 1H, $H_{Ar}$), 9.00 - 8.95 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.59 (ddd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^4J$ = 1.6 Hz,

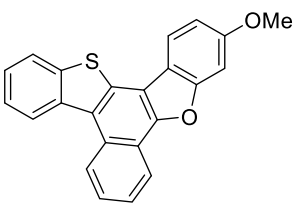
$^{5}J$ = 0.6 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.24 (ddd, $^{3}J$ = 7.9, $^{4}J$ = 1.3 Hz, $^{5}J$ = 0.6 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.19 - 8.14 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.94 - 7.87 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.85 - 7.78 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.74 - 7.67 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.65 - 7.55 (m, 3H, $H_{Ar}$). **$^{13}$C-NMR** (63 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C): $\delta$ = 155.1, 150.4, 138.1, 135.3, 130.9, 128.8 ($C_{Ar}$), 127.5, 126.5, 125.4, 125.1, 124.7 ($CH_{Ar}$), 124.6 ($C_{Ar}$), 123.7, 123.6, 123.5, 123.1 ($CH_{Ar}$), 122.9 ($C_{Ar}$), 121.3, 120.2 ($CH_{Ar}$), 119.2, 113.2 ($C_{Ar}$), 111.5 ($CH_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2920 (m), 2852 (m), 1578 (m), 1455 (m), 1362 (m), 1208 (m), 1057 (m), 973 (m), 884 (m), 833 (m), 740 (s), 719 (m), 645 (m), 579 (m), 460 (m), 420 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 325 (25), 324 ([M]$^{+}$, $C_{22}H_{12}OS$, 100), 295 (17), 162 (16), 111 (12), 97 (17), 95 (11), 85 (14), 83 (16), 81 (10), 71 (19), 69 (17), 57 (29), 55 (17), 43 (20), 41 (11). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{12}OS$ ([M]$^{+}$] 324.06034, gefunden 324.06076.

**3-Fluorbenzo[4',5']thieno[2',3':3,4]naphtho[1,2-*b*]benzofuran (22b)**



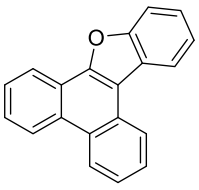

Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt **22b** ausgehend von 104.5 mg (0.29 mmol) (*R*/*S*)-6-(4-Fluorphenyl)-6-hydroxybenzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on **17b** und 285.4 mg (0.59 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ erhalten werden (57.6 mg, 58%); **Smp.:** 222-227 °C. **$^{1}$H-NMR** (500 MHz, DMSO-$d_6$, 120 °C): $\delta$ = 9.20 (d, $^{3}J$ = 7.8 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.98 (d, $^{3}J$ = 7.7 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.56 (d, $^{3}J$ = 7.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.24 (d, $^{3}J$ = 7.5 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.17 - 8.11 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.94 - 7.88 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.86 - 7.80 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.74 - 7.69 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.63 - 7.58 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.47 - 7.42 (m, 1H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (126 MHz, DMSO-$d_6$, 120 °C): $\delta$ = 161.0 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 244.0 Hz, $C_{Ar}$), 155.3( d, $^{3}J_{C\text{-}F}$ = 14.0 Hz, $C_{Ar}$), 151.0 (d, $^{4}J_{C\text{-}F}$ = 2.9 Hz, $C_{Ar}$), 138.0, 135.2, 130.4, 128.5 ($C_{Ar}$), 127.4, 125.4, 125.1 ($CH_{Ar}$), 125.0 ($C_{Ar}$), 124.7, 123.7, 123.5, 123.0, 121.0 ($CH_{Ar}$) 121.0 (d, $^{3}J_{C\text{-}F}$ = 10.3 Hz, $CH_{Ar}$), 119.6 (d, $^{4}J_{C\text{-}F}$ = 1.3 Hz, $C_{Ar}$), 119.0, 112.7 ($C_{Ar}$), 111.5 (d, $^{2}J_{C\text{-}F}$ = 24.1 Hz, $CH_{Ar}$), 99.7 (d, $^{2}J_{C\text{-}F}$ = 27.4 Hz, $CH_{Ar}$) ppm. **$^{19}$F-NMR** (471 MHz, DMSO-$d_6$, 120 °C) $\delta$ = -113.0 (s, 1F, CF) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2853 (m), 1583 (m), 1484 (m), 1362 (m), 1261 (m), 1123 (m), 1092 (M), 1053 (m), 978 (m), 944 (m), 833 (m), 758 (m), 719 (m), 647 (m), 612 (m), 519 (m), 451 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 344 (7), 343 (26), ([M]$^{+}$, $C_{22}H_{11}FOS$, 100), 314 (5), 313 (22), 311 (5), 171 (9), 157 (7). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{22}H_{11}FOS$ ([M]$^{+}$) 342.05092, gefunden 342.05048.

**3-Methoxybenzo[4',5']thieno[2',3':3,4]naphtho[1,2-*b*]benzofuran (22c)**



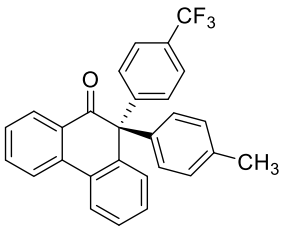

Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt **22c** ausgehend von 102.8 mg (0.29 mmol) (*R*/*S*)-6-hydroxy-6-(4-methoxyphenyl)benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen-5(6*H*)-on **17d** und 285.4 mg (0.59 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ erhalten werden (92.9 mg, 95%); **Smp.:** 199-204 °C. **$^1$H-NMR** (250 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C): $\delta$ = 9.25 - 9.19 (m, 1H,$H_{Ar}$), 9.01 (dd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.88 - 8.80 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.47 (d, $^3J$ = 8.8 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 8.26 - 8.21 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.87 - 7.83 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.75 - 7.68 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.65 - 7.58 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.52 (d, $^4J$ = 2.2 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.19 (dd, $^3J$ = 8.7 Hz, $^4J$ = 2.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 3.96 (s, 3H, $OCH_3$) ppm.**$^{13}$C-NMR** (63 MHz, DMSO-$d_6$, 100 °C) $\delta$ = 159.0, 156.7, 138.4, 135.8, 128.4, 127.7, 127.10, 126.6, 126.2 ($C_{Ar}$), 125.7, 125.4, 125.2, 125.2, 124.2, 124.2, 123.7, 123.3, 122.0 ($CH_{Ar}$), 117.0, 115.7($C_{Ar}$), 112.1, 97.0 ($CH_{Ar}$), 55.5 ($OCH_3$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 2852 (w), 1634 (w), 1545 (w), 1489 (w), 1342 (w), 1266 (w), 1193 (w), 1137 (w), 1107 (w), 1056 (w), 1024 (w), 802 (w), 755 (m), 714 (m), 638 (m), 574 (w), 427 (w) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 356 (8), 355 (25), 354 ([M]$^+$, $C_{23}H_{14}O_2S$, 100), 341 (5), 340 (16), 339 (68), 311 (6), 282 (22), 177 (12), 141 (10). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{23}H_{14}O_2S$ ([M]$^+$) 354.07090, gefunden 354.07155.

**Phenanthro[9,10-*b*]benzofuran (27a)**




Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt **29a** ausgehend von 100.0 mg (0.37 mmol) (*R*/*S*)-10-hydroxy-10-phenylphenanthren-9(10*H*)-on **20a** und 364.2 mg (0.74 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ erhalten werden (9.4 mg, 10%); **Smp.:** 100-104 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.81 - 8.74 (m, 2H, $H_{Ar}$), 8.68 - 8.63 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.55 - 8.50 (m, 1H, $H_{Ar}$), 8.42 - 8.37 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.81 - 7.76 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.76 - 7.71 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.68 (ddd, $^3J$ = 8.4 Hz, $^3J$ = 7.1 Hz, $^4J$ = 1.4 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.55 - 7.45 (m, 2H, $H_{Ar}$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 156.0, 151.4, 130.7, 128.7, 128.3 ($C_{Ar}$), 127.6, 127.3, 127.2 ($CH_{Ar}$), 125.8 ($C_{Ar}$), 125.6, 125.2, 124.3, 123.9, 123.6, 123.5 ($CH_{Ar}$), 122.4 ($C_{Ar}$), 121.9, 121.8 ($CH_{Ar}$), 114.5 ($C_{Ar}$), 112.1 ($CH_{Ar}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2852 (w), 1611 (w), 1589 (w), 1455 (m), 1358 (w), 1214 (m), 1069 (m), 830 (m), 756 (m), 742 (s), 721 (m), 530 (m), 433 (m) cm$^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 269 (21), 268 ([M]$^+$, $C_{20}H_{12}O$, 100), 240 (7), 239 (35), 238 (8), 237 (17), 213 (6), 187 (5), 134 (7), 119 (14), 118 (6), 74 (5), 50 (6), 39 (5). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{20}H_{12}O$ ([M]$^+$) 268.08827, gefunden 268.08806.

**(*R*/*S*)-10-(*p*-Tolyl)-10-(4-(trifluormethyl)phenyl)phenanthren-9(10*H*)-on (27b)**




Analog zur Synthesevorschrift M konnte das Produkt **27b** ausgehend von 100.0 mg (0.37 mmol) (*R*/*S*)-10-hydroxy-10-phenylphenanthren-9(10*H*)-on **20c** und 364.2 mg (0.74 mmol, 2 Äq.) $Sc(OTf)_3$ erhalten werden (9.4 mg, 44%); **Smp:** 45-47 °C. **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.03 (dd, $^3J$ = 8.0 Hz, $^3J$ = 1.2 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.97 - 7.90 (m, 2H, $H_{Ar}$), 7.62 - 7.56 (m, 1H, $H_{Ar}$), 7.52 (d, $^3J$ = 8.2 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.45 (td, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.35 (td, $^3J$ = 7.6 Hz, $^4J$ = 1.0 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.27 (td, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.3 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 7.10 (d, $^3J$ = 8.1 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 7.05 (d, $^3J$ = 8.0 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.85 (d, $^3J$ = 8.3 Hz, 2H, $H_{Ar}$), 6.73 (dd, $^3J$ = 7.9 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz, 1H, $H_{Ar}$), 2.29 (s, 3H, $CH_3$) ppm. **$^{13}$C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 200.0 (C=O), 147.1, 147.1, 140.7, 137.7, 137.4, 136.7 ($C_{Ar}$), 134.5, 132.0 ($CH_{Ar}$), 131.5 ($C_{Ar}$), 131.0 ($CH_{Ar}$), 130.1 ($C_{Ar}$), 129.8, 129.3 ($CH_{Ar}$), 129.0 (q, $^2J_{C\text{-}F}$ = 29.7 Hz, $CH_{Ar}$) 128.9, 128.7, 128.3 ($CH_{Ar}$), 128.3 ($C_{Ar}$), 125.0 (q, $^3J$ = 3.7 Hz, $CH_{Ar}$) 124.5 ($CH_{Ar}$), 124.28 (q, $^1J_{C\text{-}F}$ = 272.2 Hz, C-F), 123.1 ($CH_{Ar}$), 68.0 ($C_{Chiral}$) ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2852 (w), 1684 (w), 1599 (w), 1451 (w), 1409 (w), 1323 (m), 1265 (w), 1164 (m), 1115 (m), 1067 (m), 1018 (w), 808 (w), 732 (m), 659 (w), 515 (w) $cm^{-1}$. **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 429 (30), 428 ($[M]^+$, $C_{28}H_{19}F_3O$, 99), 400 (53), 385 (38), 309 (25), 255 (49), 252 (25), 249 (27), 239 (100), 180 (31), 91 (24), 69 (20), 65 (22). **HRMS (ESI-TOF):** berechnet für $C_{28}H_{20}F_3O$ ($[M+H]^+$) 429.1466, gefunden 429.1471.

## 5.4 Daten der Röntgenkristallstrukturen

| Derivat | **6h** | **10a** | **10h** |
|---|---|---|---|
| Summenformel | $C_{34}H_{18}Cl_2S$ | $C_{35}H_{21}NO_2$ | $C_{31}H_{17}NO_2S_2$ |
| Molmasse [g · mol$^{-1}$] | 529.48 | 487.53 | 499.57 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | P -1 (-P 1) | P 21/c (-P 2ybc) | C 2/c (-C 2yc) |
| Farbe | beige | beige | beige |
| *a* [Å] | 12.3292(7) | 7.2154 (11) | 15.245 (4) |
| *b* [Å] | 21.4489(12) | 12.0896 (17) | 18.740 (5) |
| *c* [Å] | 21.9018(13) | 27.443 (4) | 8.084 (2) |
| *α* [°] | 66.780(2) | 90 | 90 |
| *β* [°] | 84.998(2) | 96.196 (4) | 100.440 (7) |
| *γ* [°] | 89.768(2) | 90 | 90 |
| *V* [Å$^3$] | 5299.5(5) | 2379.9 | 2271.3 (11) |
| *Z* | 8 | 4 | 4 |
| $N_{ref}$ | 30896 | 6308 | 3939 |
| *ϑ* [°] | 30.000 | 28.999 (6) | 31.998 |
| $h,k,l_{max}$ | 17,30,30 | 9,16,37 | 22,27,12 |
| $D_c$ [g · cm$^{-3}$] | 1.434 | 1.361 | 1.461 |
| *μ* [mm$^{-1}$] | 0.449 | 0.084 | 0.267 |
| $\lambda_{MoK\backslash\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| *T* [K] | 123 | 123 | 123 |
| *F*(000) | 2344.0 | 1016.0 | 1032.0 |
| $N_{par}$ | 1387 | 343 | 164 |
| *R* | 0.0454 (21830) | 0.0518 (4437) | 0.0460 (2964) |
| w*R2* | 0.1213 (30896) | 0.1449 (6308) | 0.1265 (3939) |
| *S* | 1.024 | 1.015 | 1.025 |

| Derivat | **16a** | **17a** | **22a** |
|---|---|---|---|
| Summenformel | $C_{22}H_{14}O_2S$ | $C_{22}H_{14}O_2S$ | $C_{22}H_{12}OS$ |
| Molmasse [g · mol$^{-1}$] | 342.39 | 342.39 | 324.38 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | P b c a (-P 2ac 2ab) | P -1 (-P 1) | P 21/c (-P 2ybc) |
| Farbe | gelb | braun | weiß |
| *a* [Å] | 8.4473(9) | 8.3020(4) | 19.369(4) |
| *b* [Å] | 17.8028(17) | 9.0970(4) | 4.6541(10) |
| *c* [Å] | 21.088(2) | 10.9883(6) | 17.575(4) |
| *α* [°] | 90 | 75.885(2) | 90 |
| *β* [°] | 90 | 76.962(2) | 112.368(4) |
| *γ* [°] | 90 | 87.782(2) | 90 |
| *V* [Å$^3$] | 3171.3(6) | 783.95(7) | 1465.2(5) |
| *Z* | 8 | 2 | 4 |
| $N_{ref}$ | 2489 | 5669 | 5273 |
| *ϑ* [°] | 24.000 | 32.500 | 32.499 |
| *h*,*k*,$l_{max}$ | 9,20,24 | 12,13,16 | 29,7,26 |
| $D_c$ [g · cm$^{-3}$] | 1.443 | 1.450 | 1.471 |
| *μ* [mm$^{-1}$] | 0.218 | 0.219 | 0.225 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| *T* [K] | 123 | 123 | 123 |
| *F*(000) | 1424.0 | 356.0 | 672.0 |
| $N_{par}$ | 230 | 230 | 217 |
| *R* | 0.0569 (1522) | 0.0359 (5047) | 0.0440 (4155) |
| w*R2* | 0.1479 (2489) | 0.1020 (5669) | 0.1236 (5273) |
| *S* | 1.037 | 1.049 | 1.026 |

## 5.5 DFT-Berechnungen

DFT-Parameter für **10a**:

opt freq b3lyp/6-311g(d,p) geom=connectivity formcheck 10a, 0,1 01 30-Nov-2015, 30-May-2022

#N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk RB3LYP/6-311

G(d,p) Freq

| Symbol | X | Y | Z |
|---|---|---|---|
| C | -4.1721150 | -1.6614445 | -0.0904886 |
| C | -3.9606777 | -0.2706367 | 0.1126933 |
| C | -2.6102678 | 0.2560091 | -0.0374361 |
| C | -1.5309226 | -0.6296522 | -0.3572355 |
| C | -1.7887496 | -2.0447327 | -0.5065115 |
| C | -3.0619206 | -2.5112023 | -0.4117661 |
| C | -2.2882096 | 1.6057591 | 0.1045885 |
| C | -0.0033337 | 1.1040110 | -0.4579432 |
| C | -0.9878192 | 2.0748684 | -0.0852055 |
| C | -0.6075828 | 3.4726569 | 0.0754191 |
| C | 0.7480117 | 3.8364179 | -0.1451021 |
| C | 1.6999937 | 2.8334514 | -0.5325826 |
| C | 1.3582783 | 1.5292902 | -0.7052621 |
| H | -3.0685176 | 2.3080078 | 0.3619013 |
| H | -3.2528552 | -3.5661481 | -0.5770745 |
| H | 2.7223934 | 3.1512353 | -0.7118343 |
| C | -5.0742890 | 0.5310037 | 0.4365793 |
| C | -5.4728132 | -2.1948236 | 0.0291583 |
| C | 1.1445538 | 5.1811634 | 0.0106354 |
| C | -1.5152286 | 4.4851959 | 0.4479809 |
| C | -0.6874896 | -3.0231688 | -0.8494101 |
| O | -0.7929158 | -3.7041060 | -1.8514196 |
| C | 2.3645400 | 0.5583684 | -1.2846731 |
| O | 2.1741978 | 0.0883390 | -2.3863563 |
| C | 3.6103959 | 0.2562856 | -0.5097407 |
| C | 3.7592453 | 0.5897329 | 0.8414022 |
| C | 4.6503812 | -0.4136671 | -1.1690283 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 4.9321108 | 0.2661625 | 1.5193759 |
| H | 2.9546235 | 1.0912156 | 1.3644953 |
| C | 5.8223707 | -0.7272772 | -0.4947623 |
| H | 4.5107480 | -0.6774037 | -2.2101633 |
| C | 5.9656861 | -0.3865132 | 0.8518445 |
| H | 5.0382812 | 0.5222018 | 2.5674651 |
| H | 6.6256018 | -1.2384828 | -1.0133932 |
| H | 6.8809546 | -0.6327105 | 1.3788948 |
| C | 0.4545653 | -3.2123129 | 0.0969227 |
| C | 0.4239899 | -2.7385467 | 1.4129158 |
| C | 1.5595957 | -3.9535373 | -0.3391966 |
| C | 1.4816833 | -3.0006748 | 2.2783623 |
| H | -0.4306087 | -2.1736800 | 1.7647368 |
| C | 2.6217178 | -4.2018844 | 0.5205670 |
| H | 1.5621845 | -4.3212408 | -1.3576188 |
| C | 2.5837667 | -3.7274973 | 1.8322419 |
| H | 1.4475495 | -2.6371358 | 3.2992190 |
| H | 3.4796752 | -4.7655429 | 0.1720418 |
| H | 3.4118681 | -3.9234796 | 2.5043010 |
| N | -0.2832988 | -0.1978070 | -0.5650969 |
| C | -1.1056858 | 5.7968071 | 0.5959578 |
| C | 0.2343607 | 6.1512364 | 0.3764705 |
| C | -6.3396641 | -0.0127462 | 0.5512682 |
| C | -6.5445826 | -1.3858867 | 0.3448192 |
| H | 2.1826981 | 5.4425732 | -0.1647547 |
| H | 0.5503052 | 7.1814494 | 0.4926783 |
| H | -1.8252016 | 6.5551189 | 0.8828776 |
| H | -2.5555163 | 4.2441956 | 0.6258781 |
| H | -4.9500216 | 1.5940231 | 0.5996635 |
| H | -7.1784129 | 0.6270123 | 0.8010288 |
| H | -7.5397342 | -1.8060659 | 0.4331711 |
| H | -5.6165503 | -3.2576506 | -0.1327772 |

DFT-Parameter für **12a**:

opt freq b3lyp/6-311g(d,p) geom=connectivity formcheck 12a, 0,1 01 30-Nov-2015, 30-May-2022 #N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk RB3LYP/6-311 G(d,p) Freq

| Symbol | X | Y | Z |
|---|---|---|---|
| C | -4.5433255 | -0.5650563 | -0.1597351 |
| C | -3.8788613 | 0.6723074 | 0.0376304 |
| C | -2.4288121 | 0.7218677 | -0.0910269 |
| C | -1.7003729 | -0.4762811 | -0.3784940 |
| C | -2.4172349 | -1.7270165 | -0.5244056 |
| C | -3.7771465 | -1.7405649 | -0.4533721 |
| C | 0.3220370 | 0.8732509 | -0.4248803 |
| C | -0.4968109 | 2.0003244 | -0.0952955 |
| C | 0.1109697 | 3.3139546 | 0.0768604 |
| C | 1.5133822 | 3.4472699 | -0.0757684 |
| C | 2.3021028 | 2.2921353 | -0.3853034 |
| C | 1.7591001 | 1.0517811 | -0.5624781 |
| H | -4.3031479 | -2.6763643 | -0.6070951 |
| H | 3.3700535 | 2.4312759 | -0.5065875 |
| C | -4.6390210 | 1.8180929 | 0.3372341 |
| C | -5.9498277 | -0.6172084 | -0.0544889 |
| C | 2.1101602 | 4.7169282 | 0.0814812 |
| C | -0.6539670 | 4.4537467 | 0.3855057 |
| C | -1.7329171 | -3.0455771 | -0.7976981 |
| O | -2.0810805 | -3.7201541 | -1.7488086 |
| C | 2.6459017 | -0.0722982 | -1.0151704 |
| O | 2.2562122 | -0.8847432 | -1.8374852 |
| C | 4.0399206 | -0.1826929 | -0.4651573 |
| C | 4.3880775 | 0.2502813 | 0.8205528 |
| C | 5.0023761 | -0.8312198 | -1.2510306 |
| C | 5.6781620 | 0.0475698 | 1.3050270 |
| H | 3.6461299 | 0.7249908 | 1.4504757 |
| C | 6.2939718 | -1.0133749 | -0.7744418 |
| H | 4.7123963 | -1.1874339 | -2.2317824 |
| C | 6.6343371 | -0.5749696 | 0.5062674 |
| H | 5.9348249 | 0.3735159 | 2.3065878 |
| H | 7.0356773 | -1.5023806 | -1.3957468 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 7.6406206 | -0.7244306 | 0.8814834 |
| C | -0.6897044 | -3.5478678 | 0.1537144 |
| C | -0.5726876 | -3.0594762 | 1.4609015 |
| C | 0.1439314 | -4.5930893 | -0.2657142 |
| C | 0.3652782 | -3.6056362 | 2.3322078 |
| H | -1.2237869 | -2.2634196 | 1.8011725 |
| C | 1.0908477 | -5.1251455 | 0.5996608 |
| H | 0.0294432 | -4.9705272 | -1.2742197 |
| C | 1.2017893 | -4.6332915 | 1.9010266 |
| H | 0.4429322 | -3.2306002 | 3.3463465 |
| H | 1.7415875 | -5.9246224 | 0.2643035 |
| H | 1.9380740 | -5.0523003 | 2.5778931 |
| C | -0.0489172 | 5.6868375 | 0.5378281 |
| C | 1.3415529 | 5.8219808 | 0.3848769 |
| C | -6.0149947 | 1.7430554 | 0.4374604 |
| C | -6.6761626 | 0.5188507 | 0.2392471 |
| H | 3.1840299 | 4.8113178 | -0.0401014 |
| H | 1.8077935 | 6.7933240 | 0.5041149 |
| H | -0.6507282 | 6.5569743 | 0.7748245 |
| H | -1.7232765 | 4.3382981 | 0.4974623 |
| H | -4.1188051 | 2.7548646 | 0.4836249 |
| H | -6.5888893 | 2.6334529 | 0.6683539 |
| H | -7.7563159 | 0.4683666 | 0.3169491 |
| H | -6.4522829 | -1.5660546 | -0.2088090 |
| C | -0.3204402 | -0.3598014 | -0.5624511 |
| H | 0.2621675 | -1.2250567 | -0.8386629 |
| N | -1.8208170 | 1.9025698 | 0.0509053 |

DFT-Parameter für **21a**:

opt freq b3lyp/6-311g(d,p) geom=connectivity formcheck 21a, 0,1 01 30-Nov-2015, 30-May-2022

#N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk RB3LYP/6-311

G(d,p) Freq

| Symbol | X | Y | Z |
|---|---|---|---|
| C | 0.8304276 | 1.5818913 | 0.0071706 |
| C | 1.5483408 | 0.3432532 | 0.0149665 |
| C | 0.8423431 | -0.8443079 | -0.0506349 |
| C | -0.5540920 | -0.9011332 | -0.0715278 |
| C | -1.3039158 | 0.2792096 | -0.0267885 |
| C | -0.6088664 | 1.5511922 | -0.0436773 |
| C | -2.9736246 | -1.4267714 | -0.0477199 |
| C | -4.2550410 | -1.9751693 | -0.0243698 |
| C | -5.3427540 | -1.1243966 | 0.1005241 |
| C | -5.1391879 | 0.2549642 | 0.2210191 |
| C | -3.8624981 | 0.7957980 | 0.1911868 |
| C | -2.7328130 | -0.0311838 | 0.0297689 |
| H | -4.3944523 | -3.0477511 | -0.0926504 |
| H | -6.3471180 | -1.5308379 | 0.1215134 |
| H | -5.9901368 | 0.9141173 | 0.3480703 |
| H | -3.7571383 | 1.8606072 | 0.3268182 |
| S | -1.4945769 | -2.3722623 | -0.1283182 |
| C | 2.9474189 | -0.0523054 | 0.0469992 |
| C | 2.9364909 | -1.4604051 | -0.0076057 |
| C | -1.2781046 | 2.7952629 | -0.1459057 |
| C | 1.4947334 | 2.8289716 | 0.0197125 |
| C | -0.5994248 | 3.9948176 | -0.1444418 |
| C | 0.8002850 | 4.0159460 | -0.0440425 |
| O | 1.6519291 | -1.9460606 | -0.0682649 |
| C | 4.0758607 | -2.2461095 | -0.0001326 |
| C | 5.2959835 | -1.5788382 | 0.0670683 |
| C | 5.3492099 | -0.1791787 | 0.1246398 |
| C | 4.1915613 | 0.5910663 | 0.1154901 |
| H | -2.3483644 | 2.8170802 | -0.2671869 |
| H | -1.1519596 | 4.9234042 | -0.2315905 |
| H | 1.3331933 | 4.9598252 | -0.0360139 |
| H | 2.5746298 | 2.8475171 | 0.0671871 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 4.0084091 | -3.3256290 | -0.0439638 |
| H | 6.2162028 | -2.1508094 | 0.0756681 |
| H | 6.3134108 | 0.3127762 | 0.1783747 |
| H | 4.2671247 | 1.6689381 | 0.1627890 |

DFT-Parameter für **22a**:

opt freq b3lyp/6-311g(d,p) geom=connectivity formcheck 22a, 0,1 01 30-Nov-2015, 30-May-2022 #N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk RB3LYP/6-311 G(d,p) Freq

| Symbol | X | Y | Z |
|---|---|---|---|
| C | -0.4397243 | 2.0992317 | -0.0263920 |
| C | -1.4281178 | 1.0897337 | -0.0402001 |
| C | -1.1637175 | -0.2660627 | 0.0157541 |
| C | 0.1903164 | -0.6689992 | 0.0444016 |
| C | 1.2408742 | 0.2572253 | 0.0139933 |
| C | 0.9317207 | 1.6735056 | 0.0280298 |
| C | 2.3945929 | -1.8334618 | 0.0510861 |
| C | 3.4806857 | -2.7066796 | 0.0439522 |
| C | 4.7592378 | -2.1794048 | -0.0591548 |
| C | 4.9341347 | -0.7960697 | -0.1733910 |
| C | 3.8483277 | 0.0674764 | -0.1602192 |
| C | 2.5354787 | -0.4255075 | -0.0229870 |
| H | 3.3256464 | -3.7773999 | 0.1086012 |
| H | 5.6178859 | -2.8404928 | -0.0667007 |
| H | 5.9325789 | -0.3883158 | -0.2816934 |
| H | 4.0363569 | 1.1216924 | -0.2885093 |
| S | 0.7136567 | -2.3373516 | 0.1083456 |
| C | -3.3946024 | 0.1178071 | -0.0535547 |
| C | 1.9016278 | 2.7012569 | 0.1288418 |
| C | -0.7749120 | 3.4716907 | -0.0371205 |
| C | 1.5538162 | 4.0359322 | 0.1268470 |
| C | 0.2078431 | 4.4311998 | 0.0282338 |
| C | -4.7630788 | -0.0892209 | -0.0819585 |
| H | 2.9419757 | 2.4480108 | 0.2465883 |
| H | 2.3307427 | 4.7873742 | 0.2117622 |
| H | -0.0524123 | 5.4831797 | 0.0212988 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | -1.8209877 | 3.7477629 | -0.0873121 |
| O | -2.7745466 | 1.3450429 | -0.0832170 |
| C | -2.4524339 | -0.9253751 | 0.0089973 |
| C | -2.9100204 | -2.2472132 | 0.0454034 |
| C | -5.1954436 | -1.4134239 | -0.0446354 |
| C | -4.2818901 | -2.4756276 | 0.0181026 |
| H | -2.2156919 | -3.0770322 | 0.0936186 |
| H | -4.6535124 | -3.4932033 | 0.0457559 |
| H | -6.2581906 | -1.6244776 | -0.0647378 |
| H | -5.4548159 | 0.7421030 | -0.1306444 |

**Curriculum Vitae**

Erich Ammon geboren 03.09.1987 in Gorjatschij Kljutsch

**Beruflicher Werdegang:**

| | |
|---|---|
| 10.2018 - 09.2021 | **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**<br>Universität Rostock, 18051 Rostock |

**Ausbildung:**

| | |
|---|---|
| 10.2018 - 09.2021 | **Promotionsstudium**<br>Dissertation: Entwicklung neuer Zyklisierungsreaktionen zur Synthese von Dihydrodiindenothiophenen, Dibenzoacridinen und Benzothienonaphthobenzofuranen<br>Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Langer<br>Universität Rostock, 18051 Rostock |
| 10.2016 - 09.2018 | **M.Sc. Chemie**<br>Masterarbeit: Synthese neuwertiger Dibenzo[*a*,*j*]-acridine und Dibenzo[*c*,*h*]acridine<br>Universität Rostock, 18051 Rostock<br>**Abschluss: Master of Science** (2.0) |
| 04.2015 - 09.2016 | Universität Mainz, Studiengang: Chemie Master, danach Wechsel an die Universität Rostock |

| | |
|---|---|
| 10.2010 - 01.2015 | **B.Sc. Chemie** |
| | Bachelorarbeit: Ringöffnungspolymerisation von O-Carboxy-anhydriden |
| | Julius-Maximillian Universität, 97070 Würzburg, |
| | **Abschluss: Bachelor of Science** (3.3) |
| 09.2008 - 07.2010 | **Berufsausbildung: Chemisch-Technischer Assistent** |
| | Dr. Flad Institut, 70176 Stuttgart |
| 07.2007 | **Abitur** |
| | Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium, 97877 Wertheim |

**Publikationen:**

[1] Erich Ammon, Lars Ohlendorf, Alexander Villinger, Peter Ehlers, Peter Langer*, *Eur. J. Org.Chem.* **2020**, 5867–5875. “Synthesis and Properties of Dibenzo[a,j]-acridines”.

[2] Anika Flader, Lars Ohlendorf, Erich Ammon, Peter Ehlers, Alexander Villinger, Peter Langer*, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *12*, 2981-2991. “Bronsted acid mediated synthesis and properties of bisaryl acridine derivatives”.

[3] E. Ammon, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *Synlett* **2022**, *33*, 1633-1636. “Synthesis of Spirocyclic Diindeno[1,2-b:2’,1’-d]thiophenes“