



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Synthese ausgewählter Palladium- und Nickelkomplexe und deren
Verwendung als Katalysatoren in Suzuki Kreuzkupplungen zur
Herstellung potentieller Materialien für Organic Electronics

ausgeführt am

Institut für Angewandte Synthesechemie

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes **Fröhlich**,

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian **Hametner**

und

Senior Lecturer Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernst **Horkel**

durch

Sebastian **Gurtner** BSc

Matr.Nr.: 0325359

Moosham 74, 4943 Geinberg

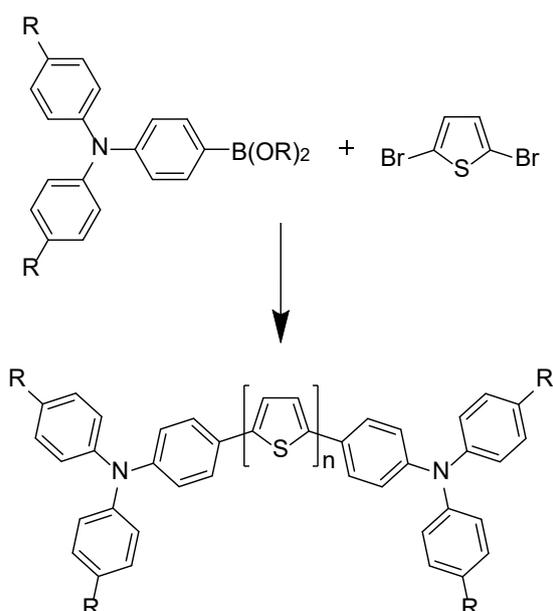
Wien, am 21.9.2015

The trouble with quotes on the internet is
that it's difficult to determine whether or not they are genuine.

Abraham Lincoln

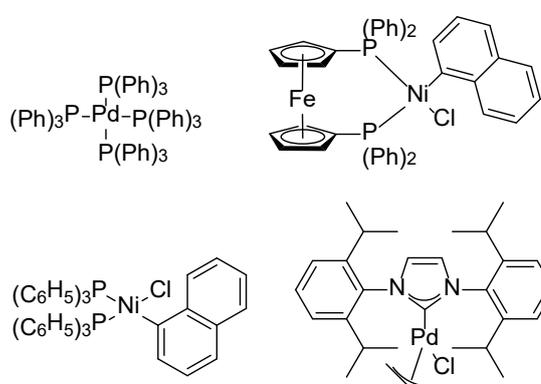
KURZFASSUNG

Organic Electronics sind ein zukunfts-trächtiger Bereich der Materialchemie, der die Möglichkeit bietet, große und flexible Displays mit hoher Brillanz und geringem Energiebedarf herzustellen. Die für derartige Anwendungen erfolg-versprechende Substanzklasse der α,ω -Bis(4-aminophenyl)oligothiophene wurde in der Arbeitsgruppe Fröhlich un-tersucht und weist diesbezüglich hohes Potential auf.



Einer der wichtigsten Schritte der Syn-these dieser Verbindungsklasse ist die palladiumkatalysierte Suzukikupplung. Sie stellt unter anderem den finalen Schritt in der Synthese dar und sollte daher anhand von Modellsubstanzen bestmöglich voroptimiert werden.

Für die Untersuchungen an Testsystemen wurden diverse Boronsäuren und -ester sowie verschieden substituierte (hetero)-aromatische Halogenide syn-thetisiert, um die elektronischen Eigen-schaften der eigentlichen OLED-Materi-alien zu simulieren.

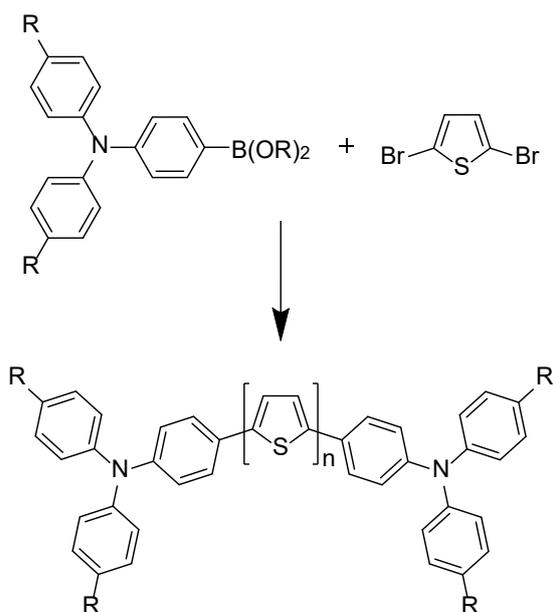


Mittels dieser Substanzen wurden zwei nickel- und zwei palladiumbasierte Komplexe in unterschiedlichen Lö-sungsmitteln und Basen getestet. Mit-hilfe der so erhaltenen Daten wurde das erfolversprechendste Katalysatorsys-tem ausgewählt und weiteren Scree-nings unterzogen.

Es wurde weiterhin versucht, luftstabile Nickel-NHC-Komplexe mit hoher struk-tureller Ähnlichkeit zum laut Screening am besten geeigneten Palladium-katalysator herzustellen und ebenfalls auf katalytische Eignung zu testen.

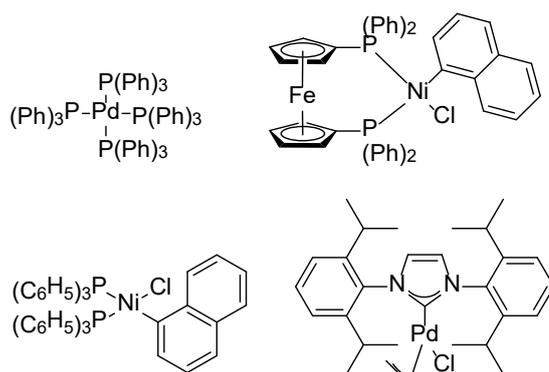
ABSTRACT

Organic Electronics are a promising field in materials science which provide an opportunity to manufacture big and flexible displays with high brilliancy and low energy demand. α,ω -Bis(4-aminophenyl)-oligothiophenes constitute a class of promising substances in this regard. Therefore such compounds were examined in the research group of Prof. Fröhlich and found to offer great potential.



One of the key steps in the synthesis of this substance class is the palladium-catalysed Suzuki reaction. It represents, inter alia, the final step in this synthesis and was to be pre-optimised with model substances at the best.

For studies on screening systems a series of boronic acids and esters were synthesised in order to simulate electronic properties of the OLED materials.



Using these substances two nickel based and two palladium based complexes were tested in varying solvents and bases. Based on the obtained data the most promising catalytic system was subjected to further study.

It was furthermore tried to synthesize air-stable nickel-NHC-complexes with a high structural similarity to the best working palladium catalyst according to the first should be tested for their catalytic suitability.

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Fröhlich danke ich für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, für den mir dabei zugestandenen Freiraum und für die Tatsache, dass er trotz seines schier unendlichen Arbeitspensums immer ein offenes Ohr für die Probleme seiner Arbeitsgruppe hat.

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Hametner danke ich für die vielen Tipps, die jederzeitige Hilfe beim Auswerten von NMR-Spektren und die unglaublich freundschaftliche Zusammenarbeit.

Senior Lecturer Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernst Horkel danke ich für seine Betreuung meiner Arbeit, samt guter Ratschläge und schlechter Wortwitze.

Der gesamten Belegschaft der Forschungsgruppe Fröhlich danke ich für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Der Forschungsgruppe Kirchner danke ich für das problemlose Mitbenutzen ihrer Laborausüstung und die tatkräftige und stets freundliche Hilfe bei metallorganischen Problemen.

Meiner Wahlpraktikantin Marie Friedl danke ich für ihren tatkräftigen Einsatz und ihr Durchhaltevermögen bei ihrem Praktikum.

Horst Lindenlaub danke ich für viele gelöste Schlißverbindungen, diverse Spezialanfertigungen und eine perfekte Zusammenarbeit.

Meiner Freundin Julia Arzberger danke ich für den richtigen Anstoß im richtigen Moment, das viele entgegengebrachte Verständnis und die Unterstützung während des Verfassens der Diplomarbeit.

Meinen Eltern, Ingeburg und Georg Gurtner, danke ich für den Zuspruch, das Interesse und vor allem die Ermöglichung meines Studiums von ganzem Herzen.

Abkürzungen

Neben gebräuchlichen Abkürzungen der deutschen Sprache sowie den chemischen Elementsymbolen werden unten angeführte Kurzformen verwendet. Einmalig vorkommende Akronyme sind üblicherweise bei derer Verwendung erwähnt.

Ad	Adamantyl
BuLi	Butyl-Lithium
BuOH	Butanol
COD	1,5-Cyclooctadien
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EE	Essigsäureethylester
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MeOH	Methanol
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Petrolether, Siedebereich 45-60 °C
p-TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin

Allgemeine Anmerkungen

Kennzeichnung im Text beschriebener Substanzen

Die Kennzeichnung der Substanzen erfolgt durch eine fortlaufende Nummerierung. In der Literatur bereits beschriebene Substanzen sind mit arabischen Ziffern versehen.

Verweise auf Literaturzitate

Literaturzitate sind innerhalb des Textes durch arabische Ziffern in eckiger Klammer hervorgehoben.

Nomenklatur

Die Nomenklatur von in der chemischen Literatur nicht beschriebenen Verbindungen erfolgt nach dem Reglement der Chemical Abstracts. Literaturbekannte Verbindungen sowie Reagenzien und Lösungsmittel werden teilweise durch vereinfachte Bezeichnungen, Trivial- oder Handelsnamen beschrieben.

Inhaltsverzeichnis

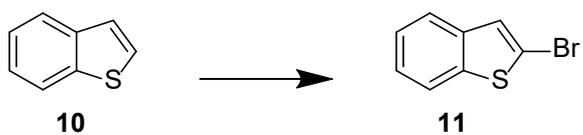
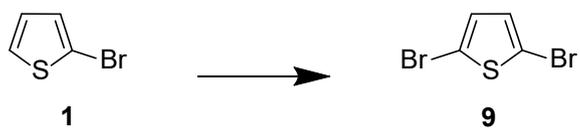
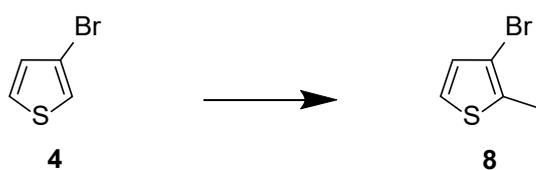
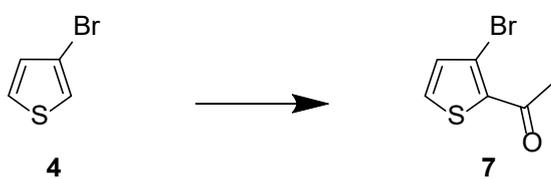
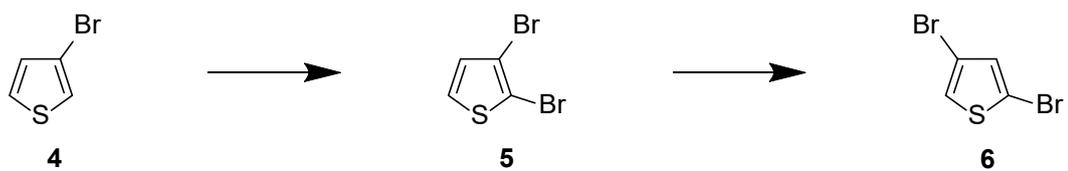
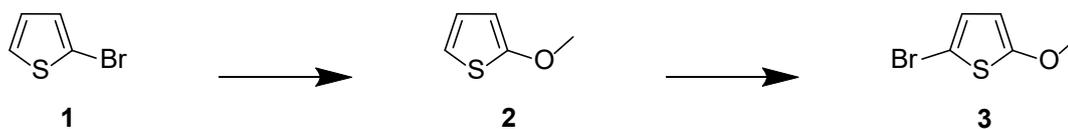
A	Formelschemata	1
A.1	(Hetero)Arylhalogenide.....	2
A.2	Synthese von Vorstufen.....	3
A.3	Modellreaktionen	3
A.4	Boronsäuren und –ester	4
A.5	Katalysatoren.....	5
B	Allgemeiner Teil	7
B.1	Small Molecule Organic Light Emitting Diodes	8
B.2	Kupplungschemie	13
C	Spezieller Teil	16
C.1	Allgemeines	17
C.2	Mechanismus der Suzuki-Kupplung	17
C.3	Synthese der Halogenide	18
C.4	Synthese der Boronsäuren und -ester	19
C.4.1	Synthese der Boronsäuren über Tributylborat.....	21
C.4.2	Synthese der Boronester über Boronsäuren	23
C.4.3	Synthese der Boronester mittels Isopropylpinakolborat	25
C.4.4	Synthese der Boronester über Trimethylborat.....	26
C.5	Synthese der Boronreagentien	27
C.5.1	Synthese von Tributylborat.....	27
C.5.2	Synthese von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan.....	27
C.6	Katalysatoren.....	28
C.6.1	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (K1).....	28
C.6.2	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-P,P']chloro-1-naphthalenylnickel (K2)	29
C.6.3	[1,3-Bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden]chloro(η^3 -2-propenyl)palladium (K3)	30
C.6.4	Chloro(1-naphthyl)bis(triphenylphosphin)nickel (K4).....	30
C.6.5	[1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden]chloro(η^3 -2-propenyl)nickel (K5).....	31

C.6.6	Chloro[1,3-Bis(1-adamantyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden](η^3 -2-propenyl)nickel (K6).....	32
C.7	Reaktionsparameter	32
C.7.1	Überblicksscreening	33
C.7.2	Detailscreening.....	42
C.7.3	Präparatives Detailscreening.....	45
C.8	Zusammenfassung und Ausblick.....	49
D	Experimenteller Teil	51
D.1	Allgemeines	52
D.1.1	Reagenzien und Lösungsmittel	52
D.1.2	Dünnschichtchromatographie.....	52
D.1.3	Säulenchromatographie	52
D.1.4	GC-MS Messungen	53
D.1.5	GC-Messungen	53
D.1.6	NMR-Spektroskopie	53
D.2	Synthese der Halogenide	54
D.2.1	2,5-Dibromthiophen	54
D.2.2	2,3-Dibromthiophen.....	54
D.2.3	2,4-Dibromthiophen.....	55
D.2.4	2-Methoxythiophen	56
D.2.5	2-Brom-5-methoxythiophen.....	57
D.2.6	1-(3-Brom-2-thienyl)ethan-1-on	58
D.2.7	2-Brombenzo[b]thiophen	59
D.2.8	3-Brom-2-methylthiophen.....	60
D.3	Synthese der Boronsäuren und -ester.....	61
D.3.1	Thiophen-2-boronsäure	61
D.3.2	Phenylboronsäure	62
D.3.3	4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan	63
D.3.4	4-Fluorphenylboronsäure	63
D.3.5	2-(4-Bromophenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan.....	64
D.3.6	4-Acetylphenylboronsäure.....	65
D.3.7	2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	66
D.3.8	4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan	67
D.3.9	2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	68
D.3.10	1-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]ethan-1-on.....	69

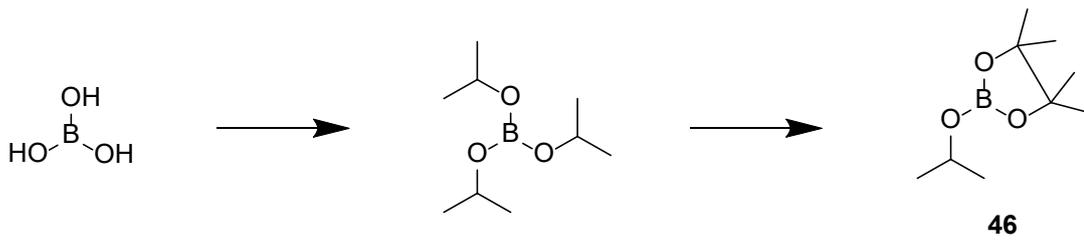
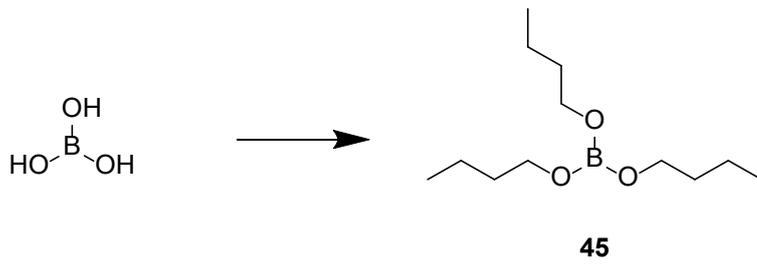
D.3.11	Tributylborat.....	71
D.3.12	Triisopropylborat.....	72
D.3.13	2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan.....	72
D.4	Synthese der Katalysatoren.....	73
D.4.1	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (K1).....	73
D.4.2	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen	74
D.4.3	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-P,P']chloro-1-naphthalenylnickel (K2)....	75
D.4.4	Di- μ -chlorobis(η^3 -2-propenyl)dipalladium	75
D.4.5	1,3-Bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1 <i>H</i> -imidazoliumchlorid.....	76
D.4.6	[1,3-Bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden]chloro(η^3 -2-propenyl)palladium (K3).....	77
D.4.7	1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1 <i>H</i> -Imidazoliumtetrafluoroborat	78
D.4.8	1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden.....	79
D.4.9	Dichlorotetrakis(pyridin)nickel.....	80
D.4.10	Bis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]cyclooctadiennickel	80
D.4.11	[1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden]chloro(η^3 -2-propenyl)nickel (K5).....	81
D.4.12	1,3-Di[(3 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-adamantan-1-yl]-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumtetrafluoroborat	82
D.4.13	1,3-Bis(1-adamantyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden	83
D.4.14	Chloro[1,3-Bis(1-adamantyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden](η^3 -2-propenyl)nickel (K6).....	83
D.5	Screening-Reaktionen	84
D.5.1	Screening mit GC-Auswertung	84
D.5.2	Präparatives Detailscreening.....	86
E	Literaturverzeichnis.....	87

A Formelschemata

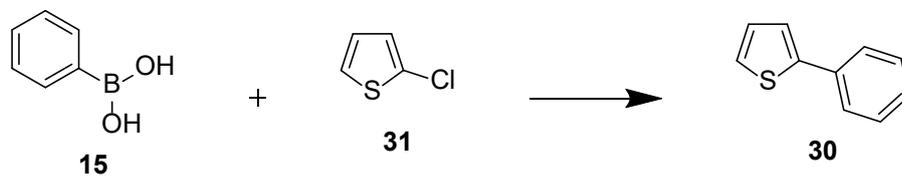
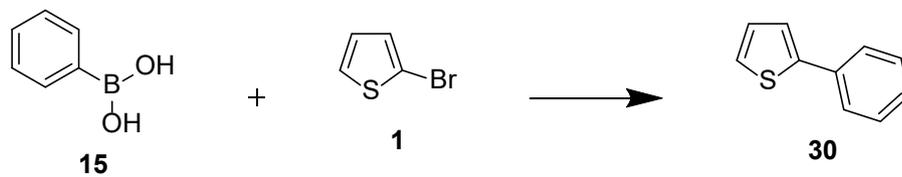
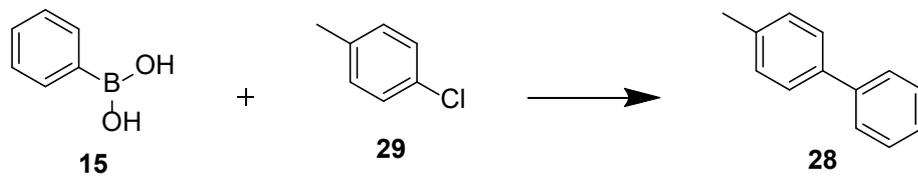
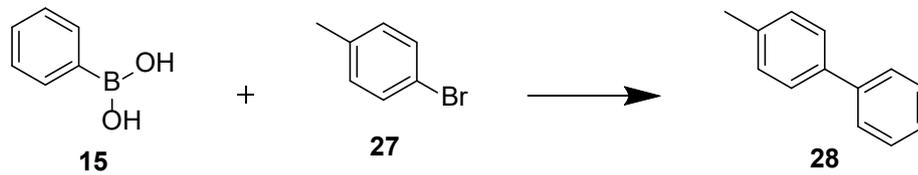
A.1 (Hetero)Arylhalogenide



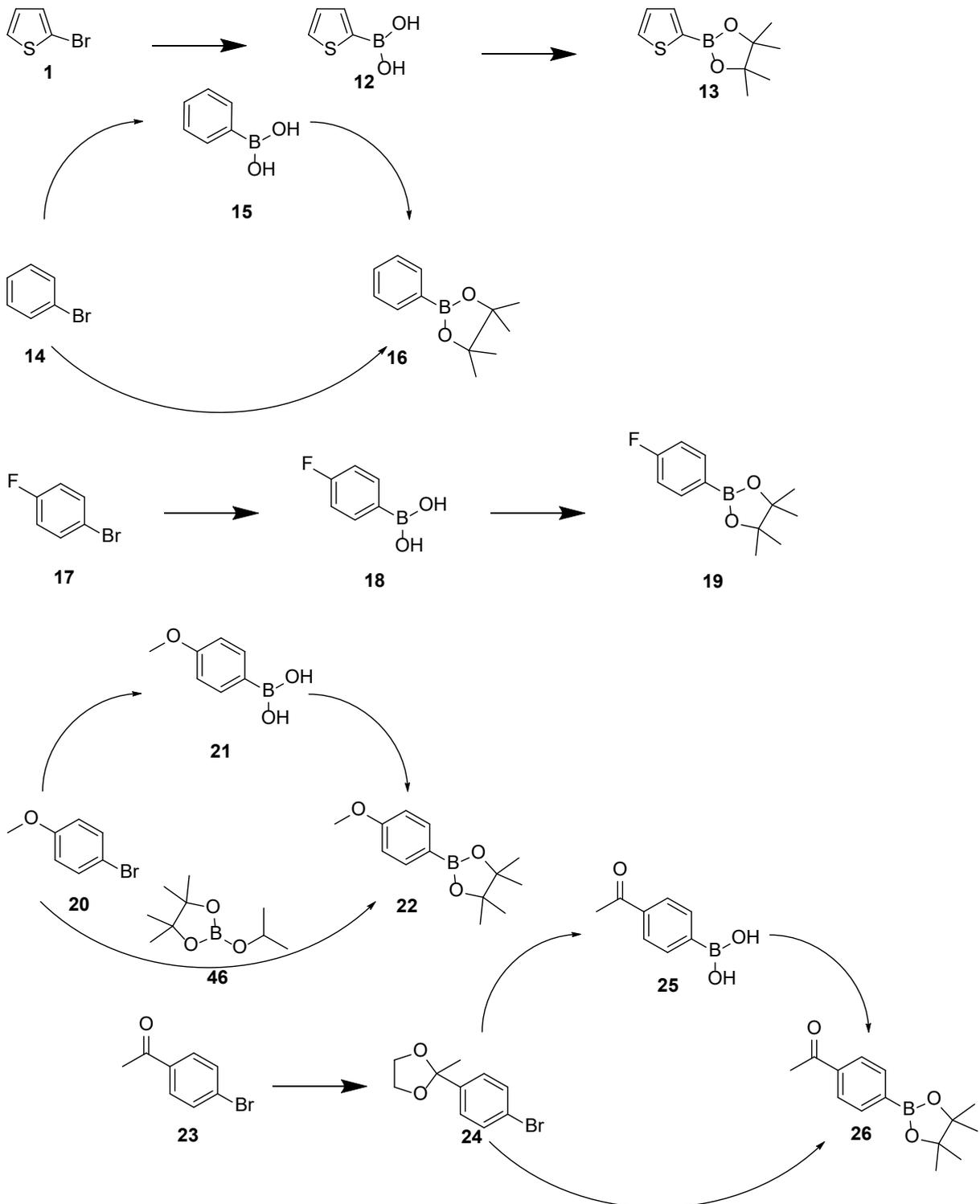
A.2 Synthese von Vorstufen



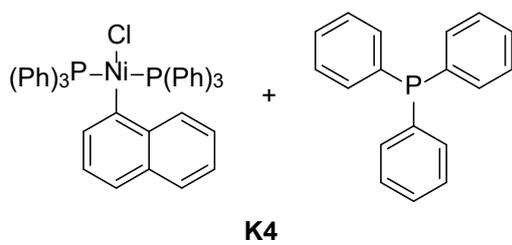
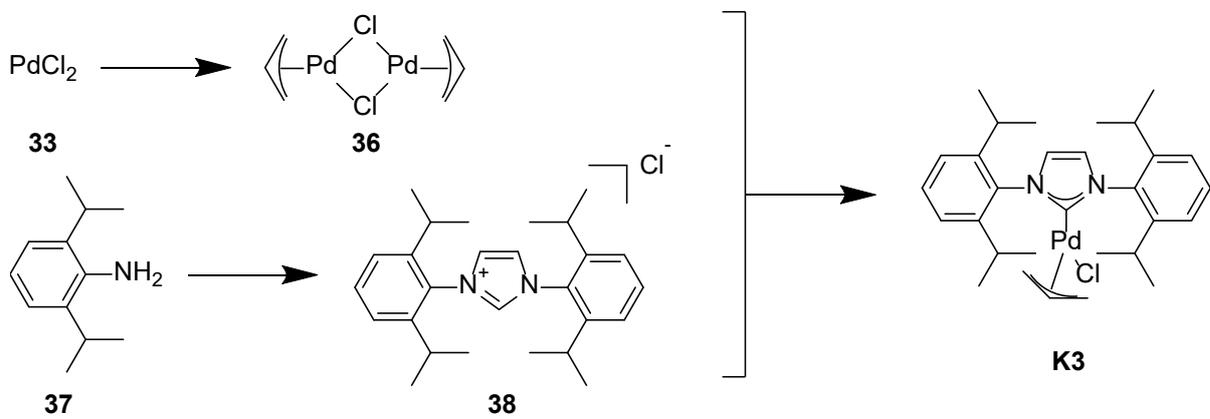
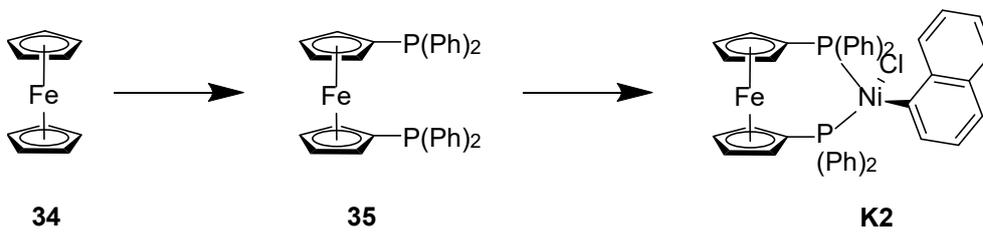
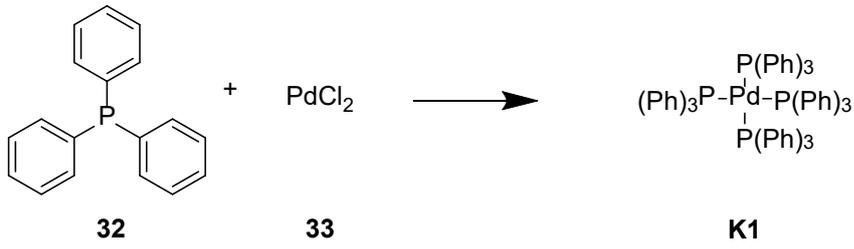
A.3 Modellreaktionen

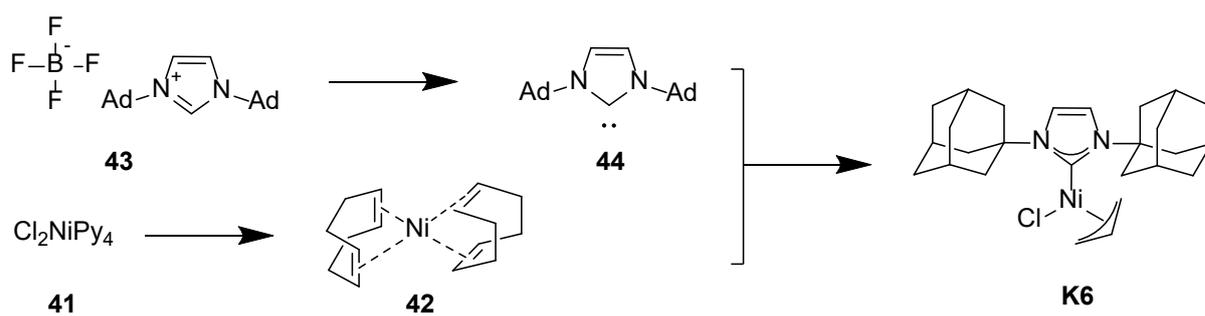
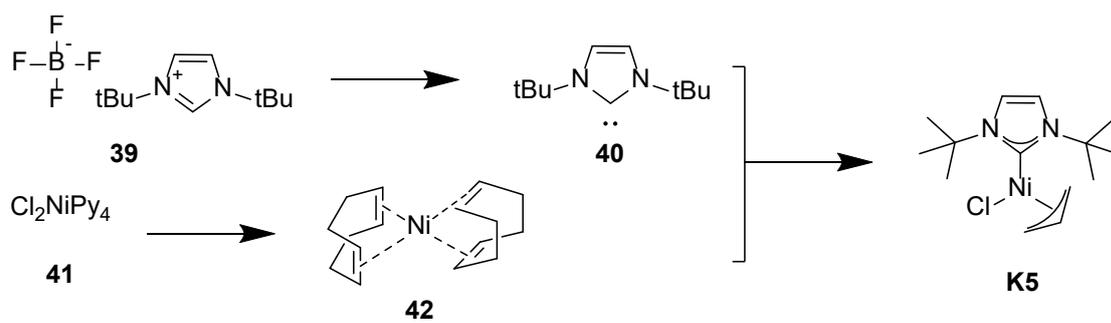


A.4 Boronsäuren und -ester



A.5 Katalysatoren





B Allgemeiner Teil

B.1 Small Molecule Organic Light Emitting Diodes

Spätestens durch den Nobelpreis für Chemie im Jahr 2000 „für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere“ an Heeger, MacDiarmid und Shirakawa wurde ersichtlich, wie wichtig diese Entdeckung für die Chemie und die Materialwissenschaften ist. OLED-Displays auf Basis leitfähiger Polymere sind bereits im Handel erhältlich - wenige Zoll große Displays zu günstigen Preisen ebenso wie Fernseher mit 55 Zoll im eindeutigen Premiumbereich. Die industrielle Forschung geht derzeit in Richtung vielfältiger Anwendungen, von der Raumbelichtung mit weichweißem Licht über rollbare, platzsparende Displays und „smart windows“ bis hin zur angedachten Anwendung in Kontaktlinsen.

Die bisher fast ausschließlich verwendeten Polymere führen allerdings auch zu Problemen: bedingt durch ihre Synthese sind keine exakten Molmassen möglich, was eine nachträgliche Aufreinigung aufgrund nicht einheitlicher physikalischer Eigenschaften stark erschwert, somit ist, wie bei fast allen Polymeren, eine sehr hohe Reinheit der Monomere notwendig.

Polymere OLEDs werden üblicherweise in Lösung mittels Spin-on oder Spray-on Verfahren mit anschließender Lösungsmittelverdampfung verarbeitet, alternativ gibt es auch die Variante, sie mittels eines modifizierten Tintenstrahldruckers auf einen ITO-Untergrund (Indiumzinnoxid) aufzubringen [1].

Durch diese Verfahren können sehr kostengünstig und schnell große Flächen mit einer einheitlich dicken Schicht geschaffen werden. Nachteilig bei diesen Verfahren ist die Tatsache, dass durch das verwendete Lösungsmittel schon vorhandene Schichten angegriffen werden, was die mögliche Komplexität und somit die Leistung der erreichbaren Strukturen einschränkt.

Ein weiterer Zugang zur Herstellung von OLEDs ist die Verwendung kleiner Moleküle anstelle polymerer Substrate. Dies ermöglicht die Herstellung von sogenannten SMOLEDs, small molecule organic light emitting diodes. Hierzu werden kleine bis mittelgroße Moleküle mit hoher Leitfähigkeit verwendet, welche exakt synthetisiert werden können und für die daher auch klassische Reinigungsmethoden, wie zum Beispiel Umkristallisation oder Säulenchromatographie, offen stehen. Diese SMOLEDs werden üblicherweise im Hochvakuum auf ein Substrat aufgedampft, bei

entsprechender Substratkühlung wird hierbei eine vergleichsweise hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit erreicht. Durch diesen als VTE (vacuum thermal evaporation) bekannten Prozess können unlimitiert viele Lagen aufgetragen werden, ohne dass eine Lage durch das Lösungsmittel der nächsten angegriffen werden kann. Die Nachteile dieser Verarbeitung sind ein hoher Materialverlust und eine relativ aufwändige Vakuumtechnik sowie eine nur mühsam einstellbare Schichtdicke.

Ein zweiter Zugang ist die OVPD (organic vapour phase deposition), hierbei wird in einem Reaktor mit geheizter Wand, geheizter Probe und einem gekühlten Substrat unter reduziertem Druck ein Inertgasstrom angelegt, welcher verdampfte Moleküle mitnimmt, die sich an dem gekühlten Substrat abscheiden.

Sowohl die VTE als auch die OVPD würden grundsätzlich zu einem vollflächig bedeckten Substrat führen. Für die Realisierung komplexer Muster behilft man sich mit dem Anlegen einer Lochmaske, welche in sehr geringem Abstand vor dem Substrat angebracht wird.

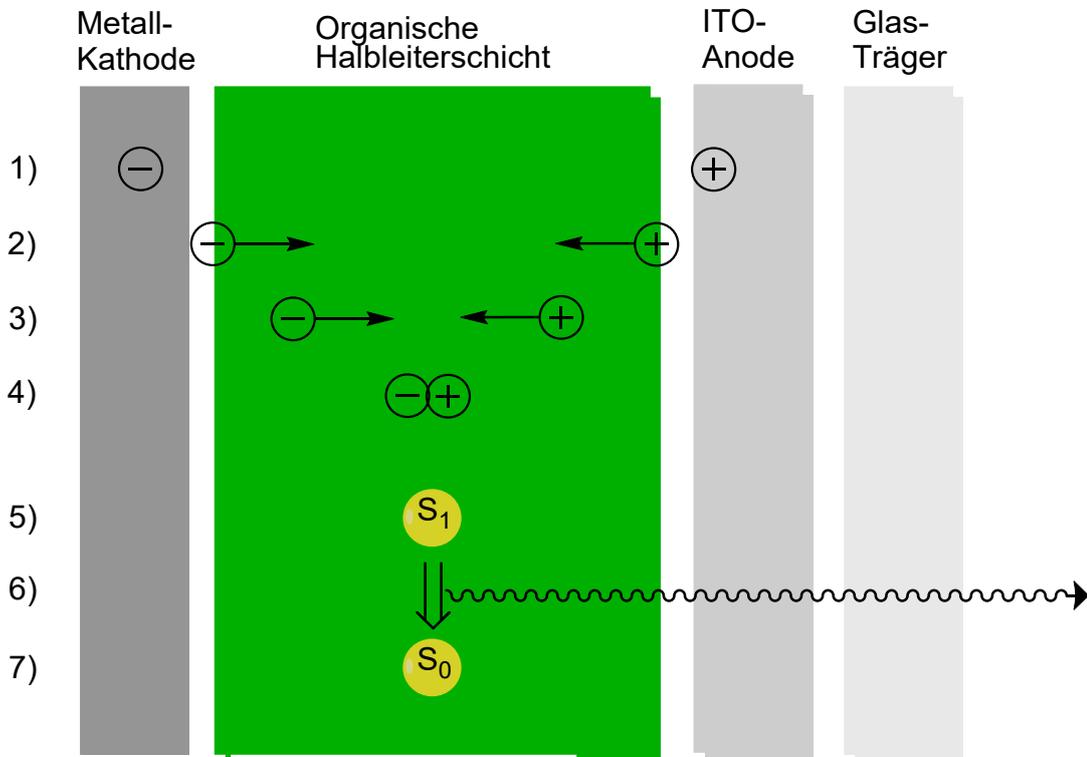
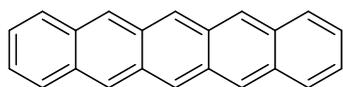


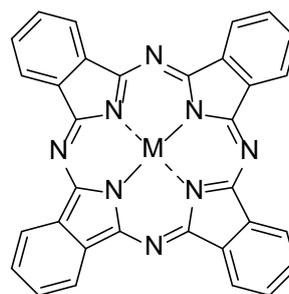
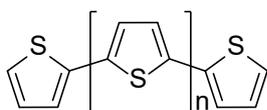
Abbildung 1: Grundsätzlicher Aufbau einer OLED

In Abbildung 1 ist der grundsätzliche Aufbau einer OLED gezeigt, hierbei handelt es sich um die einfachste Ausführung, den einschichtigen Aufbau. Die Substanz ist zwischen zwei Elektroden aufgebracht, von diesen muss eine transparent sein, typischerweise verwendet man das gut durchscheinende ITO. Wenn nun eine Spannung angelegt wird, so werden geladene Träger in den Elektroden bereitgestellt (1). Diese Elektronen und Löcher werden in die Halbleiterschicht injiziert (2), aufgrund der Spannung sind diese Ladungen in der Halbleiterschicht mobil und können zur gegenüberliegenden Elektrode wandern (3). Einige dieser Träger treffen in der Halbleiterschicht aufeinander und können so rekombinieren (4). Dieses so entstandene Excitation (5) im Singulettzustand kann nun unter Strahlungsabgabe (6) in den Grundzustand (7) zurückfallen [2].

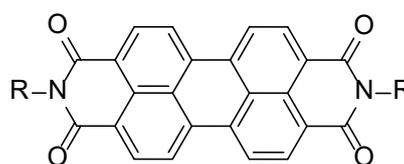
Bei den OLED-Substanzen ist grundsätzlich zwischen angeregtem Singulett- und Triplettzustand zu unterscheiden. Wird nur der Singulettzustand angeregt, so ist eine Lichtausbeute von maximal 25% möglich [3], da der Anregung eines Singulettzustandes die Möglichkeit der Anregung von 3 Triplettzuständen gegenübersteht. Bei der Anregung von Singulett- und Triplettzuständen ist theoretisch eine Lichtausbeute von 100% erreichbar. In Abbildung 2 sind einige Beispielsubstanzen abgebildet, um zu illustrieren welche vielfältigen Möglichkeiten sich bei der Auswahl der Substanzen ergeben.



Pentacene

Metallphthalocyanine
mit M= Cu, TiO

Oligothiophene



Perylenbis(dicarboximide)

Abbildung 2: Eine Auswahl verschiedener SMOLED-Substanzen

Ein weiterer Zugang ist in Abbildung 3 abgebildet, hier handelt es sich um ein Cap-Linker-Cap-System, bestehend aus einem Triarylamincap und einem Oligothiophenlinker.

Durch T. Noda wurde bereits 1997 darauf hingewiesen, dass in Strukturen wie in Abbildung 3 durch Variation der Länge des Thiophenlinkers eine Änderung der Emissionswellenlänge auftritt [4] [5]. Durch die in der Forschungsgruppe Fröhlich vorhandene langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Heterozyklenchemie erschien es logisch, darauf aufbauend an dieser Klasse der α,ω -Bis(4-aminophenyl)oligothiophene weiterzuarbeiten. So wurden statt des Methylsubstituenten mehrere Reste R (siehe Abbildung 3) eingeführt.

Da durch erste Versuche nahegelegt wurde, dass durch die Änderung der Kettenlänge und des Substituenten R nun zwei Einstellungsmöglichkeiten für die Emissionswellenlänge und andere physikalische Eigenschaften gegeben sind, wurde beschlossen weiter an dieser Strukturklasse als Materialien im Bereich der SMOLEDs (small molecule organic light emitting diodes) zu forschen.

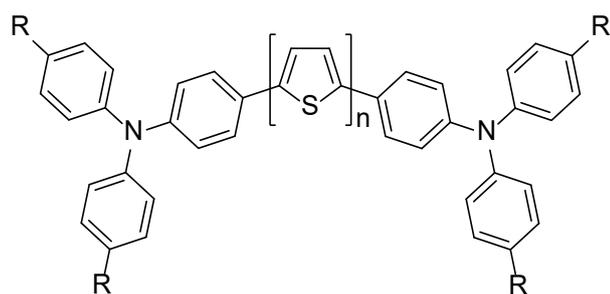
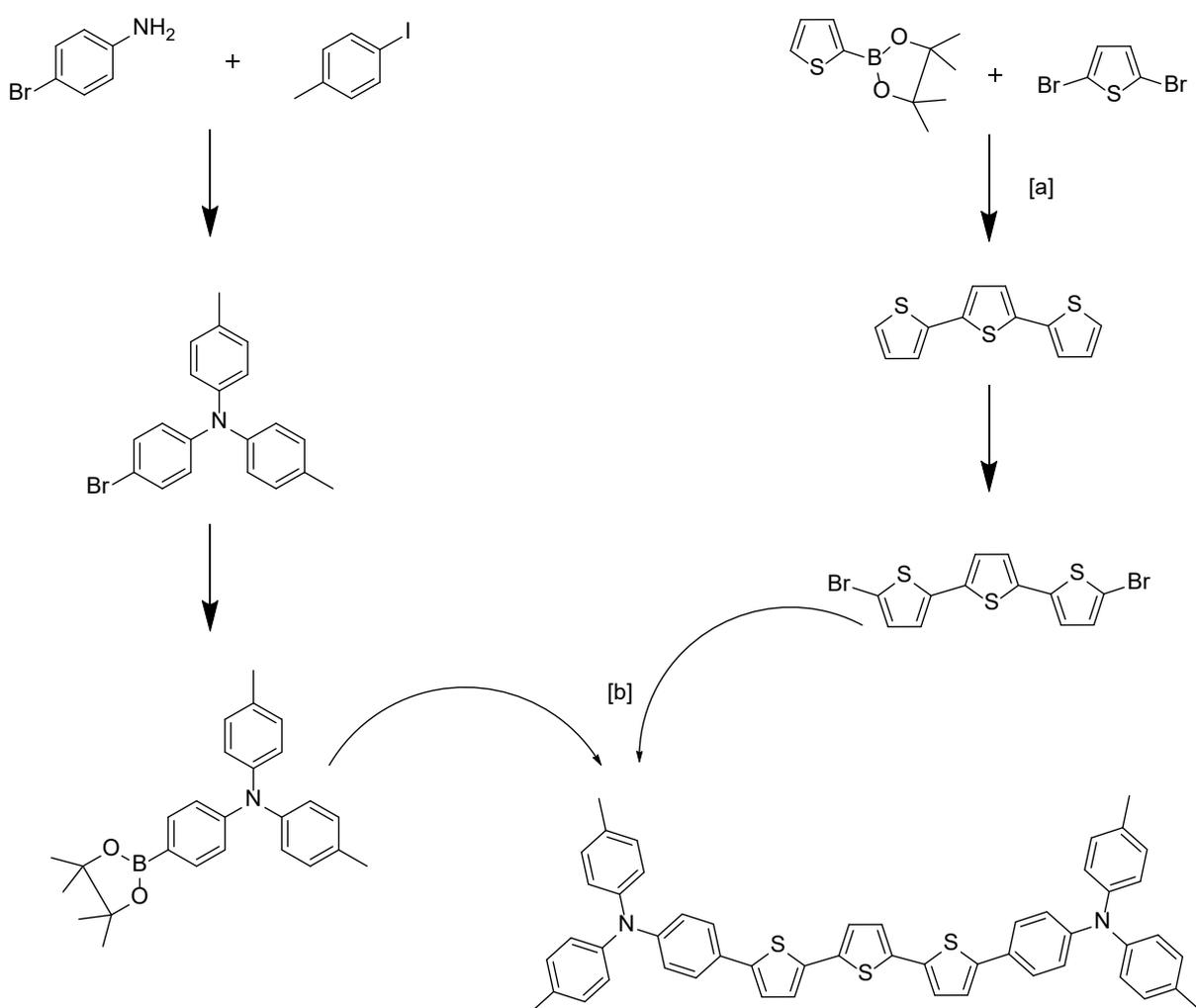
Abbildung 3: α,ω -Bis(4-aminophenyl)oligothiophenAbbildung 4: Beispiel für den synthetischen Zugang zur Herstellung von α,ω -Bis(4-aminophenyl)oligothiophenen

Abbildung 4 zeigt einen synthetischen Zugang zur Herstellung von α,ω -Bis(4-aminophenyl)oligothiophenen, konkret die Herstellung von 4,4'-[2,2':5',2''-terthiophen-

5,5"-diyl]bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzolamin], sowohl bei der Synthese des Terthiophens [a] als auch beim finalen Schritt [b] handelt es sich um eine Suzukikupplung.

Da die Herangehensweise, zuerst das Oligothiophen (als Halogenid) sowie das substituierte Triphenylamin (als Boronsäure bzw. -ester) herzustellen und anschließend mittels einer Kupplungsreaktion zusammenzufügen, sich als erfolgversprechend erwiesen hatte, jedoch mitunter recht geringe Ausbeuten aufwies, wurde beschlossen, im Zuge der vorliegenden Arbeit diesen Schritt zu optimieren. Dabei wurde ein spezielles Augenmerk auf die Auswahl günstiger Alternativen zu palladiumbasierten Katalysatoren gelegt, um auch entsprechend kostengünstige Möglichkeiten für das Upscaling zu haben.

B.2 Kupplungschemie

Die Entdeckung der Kupplungschemie datiert auf die 1970er Jahre und stellte eine revolutionäre, neue Möglichkeit der C-C-Bindungsknüpfung dar. War es vorher nur unter großen Mühen bzw. mit Einschränkungen in Reaktivität und Selektivität möglich C-C-Bindungen zu knüpfen, so eröffnete die Erforschung der palladiumkatalysierten Kupplungschemie gute Möglichkeiten um Kohlenstoffatome miteinander zu verbinden [6]. Speziell die direkte Knüpfung einer Bindung zwischen zwei aromatischen Systemen wurde durch die Erforschung der Kupplungschemie erst regelrecht ermöglicht. Eine solche Verknüpfung war vorher zwischen aromatischen Systemen nur mit sehr vielen Nebenprodukten möglich, zB über eine kupferkatalysierte Ullmannkupplung, oder als Homokupplung wie zB die Gomberg-Bachmann-Reaktion, oder musste über den Umweg einer C-C-Knüpfung zwischen Aliphaten mit anschließender Aromatisierung erfolgen.

In Würdigung der Verdienste um diese Methode wurde im Jahr 2010 der Nobelpreis an Heck, Suzuki und Negishi „für die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung in der organischen Synthese“ vergeben. Das Nobelpreiskomitee sieht in seiner Begründung diesen Nobelpreis in einer Reihe mit den bereits für C-C-Bindungsknüpfungen verliehene Preise, namentlich die für die Grignardreaktion (1912), die Diels-Alder Reaktion (1950), die Wittig-Reaktion (1979) und die Olefinmetathese (2005) [7].

Eine wesentliche Unterscheidung innerhalb der gängigen Kreuzkupplungsreaktionen kann über die Wahl von M erfolgen (siehe Abbildung 5), währenddessen als X fast ausschließlich Chlor und Brom verwendet werden. Eine Auswahl der gängigsten Kupplungsreaktionen ist in Tabelle 1 gezeigt. In Abbildung 5 ist sehr stark vereinfacht das Ergebnis einer Kupplungsreaktion dargestellt.

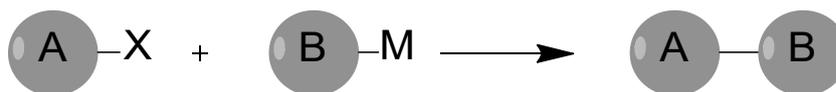


Abbildung 5: Schematische Funktionsweise einer Kupplungsreaktion

Tabelle 1: Eine Auswahl moderner C-C-Kreuzkupplungsreaktionen

Kupplungsname	Erstmals Publiziert	Reaktand X	Reaktand M
Kumada	1972 [8]	Ar-X	Ar-MgX
Heck	1972 [9]	R-X	R-Alken
Sonogashira	1975 [10]	R-X	R-Alkin
Negishi	1978 [11]	R-X	R-ZnX
Stille	1978 [12]	R-X	R-SnR ₃
Suzuki	1979 [11]	R-X	R-B(OR) ₂
Hiyama	1988 [13]	R-X	R-SiR ₃
Liebeskind-Srogl	2000 [14]	RCO(SEt) Ar-SMe	R-B(OR) ₂

Da die bei der Suzukikupplung verwendeten Boronsäurederivate typischerweise keine toxischen Eigenschaften aufweisen und sie sich durch eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie durch gemäßigte Reaktionsbedingungen und Umweltfreundlichkeit auszeichnet, hat sich das Suzukiprotokoll unter anderem auch

einen Platz in der Naturstoffsynthese als Schritt zum Aufbau der finalen Struktur erarbeitet [15].

Ein weiterer Aspekt bei der Wahl der Kupplungsreaktion für die vorliegende Problemstellung war die Lagerstabilität und Verfügbarkeit bzw. Zugänglichkeit der Edukte. Der Reaktand X ist weitgehend auf Halogenide beschränkt, diese sind kommerziell großflächig erhältlich und auch synthetisch einfach zugänglich sowie weitgehend lagerstabil und daher sehr unproblematisch in der Verwendung.

Reaktand M, der zweite beteiligte Kupplungspartner, ist im Fall der Suzukikupplung eine Boronsäure oder ein Boronester. Zeichnet sich die Boronsäure durch eine etwas höhere Reaktivität aus, so wird speziell im Forschungsbetrieb wegen der besseren Lagerstabilität und der genauer bestimmbareren Stöchiometrie oft der Pinakolester der Boronsäuren eingesetzt.

Da die Suzukikupplung auch industriell eingesetzt wird, kann von einem gut möglichen Upscaling dieser Reaktion grundsätzlich ausgegangen werden. Zudem weist die Methode eine deutlich höhere Umweltfreundlichkeit auf als die ebenfalls in Frage kommende Stillekupplung. Aufgrund dieser Vorteile sollte die Suzukikupplung für die Synthese der oben beschriebenen Cap-Linker-Cap-Systeme beibehalten und ihre Performance für diese Problemstellung verbessert werden.

Das Ziel dieser Arbeit war somit die Optimierung der Suzukikupplung zwischen aromatischen und heteroaromatischen Systemen. Diese Optimierung sollte mit vorhandenen Katalysatoren hinsichtlich der verwendeten Reaktionsbedingungen wie Base und Solvens erfolgen. Ein weiteres Augenmerk lag aber auch in der Herstellung und der Verwendung neuer bzw. nicht etablierter Katalysatoren, speziell im Hinblick auf eine eventuelle Kostensenkung dieses Reaktionsschrittes durch die Verwendung weitaus günstigerer Nickelkomplexe.

C Spezieller Teil

C.1 Allgemeines

Im Folgenden Abschnitt sollen die allgemeinen synthetischen Zugänge zu den Substraten für die Kupplungsreaktionen sowie eine Übersicht über die Kupplungsreaktionen bzw. ihre Optimierung dargestellt werden.

C.2 Mechanismus der Suzuki-Kupplung

Der Mechanismus der Suzukikupplung wird grob eingeteilt in die oxidative Addition, die Transmetallierung und die reduktive Elimination [11]. In Abbildung 6 wird diese Unterteilung schematisch gezeigt. Die eigentlich katalytisch aktive Spezies entsteht erst in Lösung, typischerweise durch erhöhte Temperatur, aus dem eingesetzten Präkatalysator. Trotzdem wird in dieser Arbeit, etwas ungenau, der Präkatalysator durchgängig als Katalysator bezeichnet und nicht die katalytisch aktive Spezies.

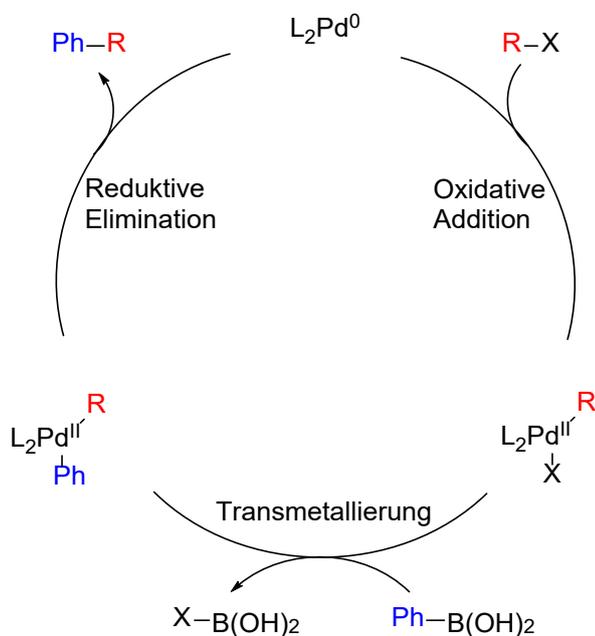


Abbildung 6: Katalysezyklus der Suzukikupplung

Der genaue Mechanismus der Suzukikupplung ist immer wieder Gegenstand von Publikationen und nicht mit völliger Sicherheit geklärt. Aktuelle Berechnungen, die vor allem auch die solvatisierten Reagenzien berücksichtigen, legen nahe dass die Transmetallierung über eine Boronatspezies schneller abläuft und nicht, oder nur langsamer, über eine Palladiumhydroxospezies[16]. In Abbildung 7 sind die beiden Routen gezeigt, unter (1) die wahrscheinlich energetisch günstigere Route über die Boronatspezies, unter (2) die ungünstigere Route über den Palladiumhydroxokomplex. Der Transmetallisierungsschritt ist ein in der Literatur sehr kontrovers behandeltes Thema. Die gezeigten Varianten sind die wahrscheinlichsten Abläufe; eine weitergehende Diskussion der tatsächlichen Vorgänge übersteigt jedoch den Rahmen dieser Arbeit.

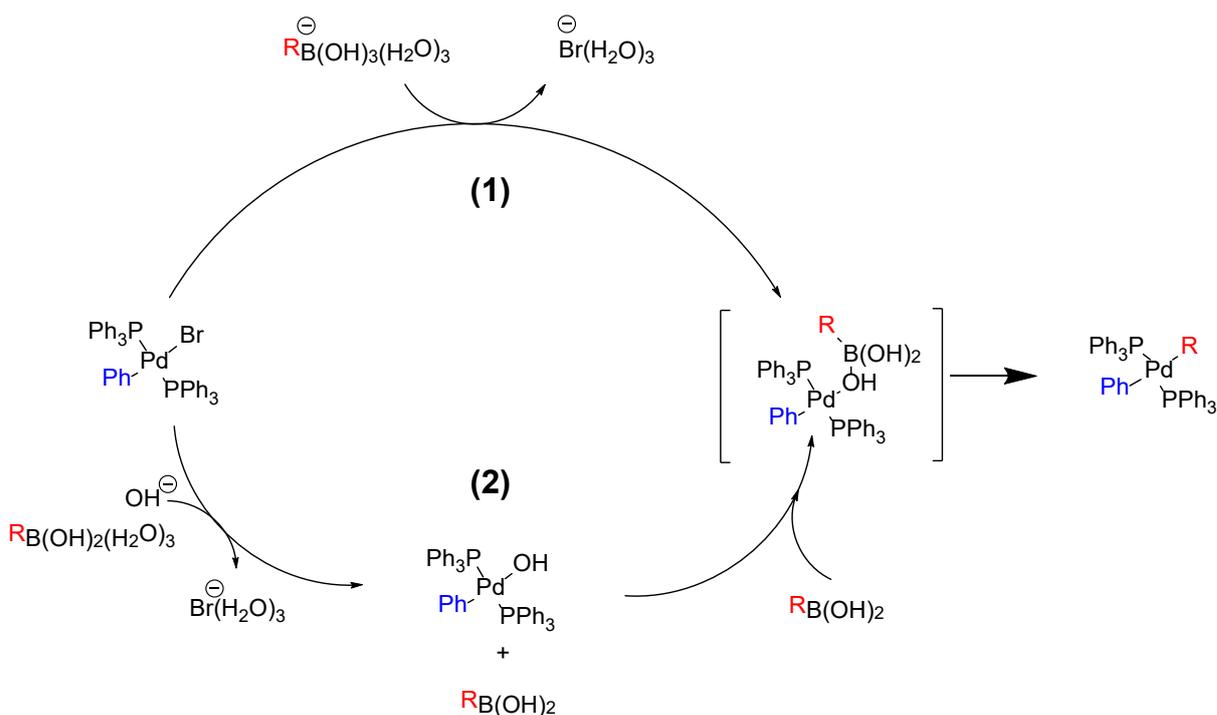


Abbildung 7: Vorgeschlagene Mechanismen der Transmetallierung

C.3 Synthese der Halogenide

Die aromatischen Halogenide stellen einen wichtigen Ausgangspunkt dar, da sie sowohl direkt für die Kupplungsreaktionen als auch als Vorstufe für die Umsetzung zu

den Boronsäuren und Boronestern notwendig waren. Da der TU Wien von einem Unternehmen ca. 400 kg 2-Bromthiophen überlassen worden waren, konnte darauf verzichtet werden dies durch Bromierung aus Thiophen selbst herzustellen, daher wird in den folgenden Synthesen sehr oft vom 2-Bromthiophen, trotz des an sich hohen Preises, ausgegangen. Die Bromierungen erfolgten mittels elektrophiler Substitution, entweder unter Verwendung von elementarem Brom oder NBS. Andere Substituierungsmuster wurden mittels Halogen Dance Reaktionen erreicht, Abbildung 8 zeigt am Beispiel von Thiophen die Möglichkeiten dieser Reaktion.

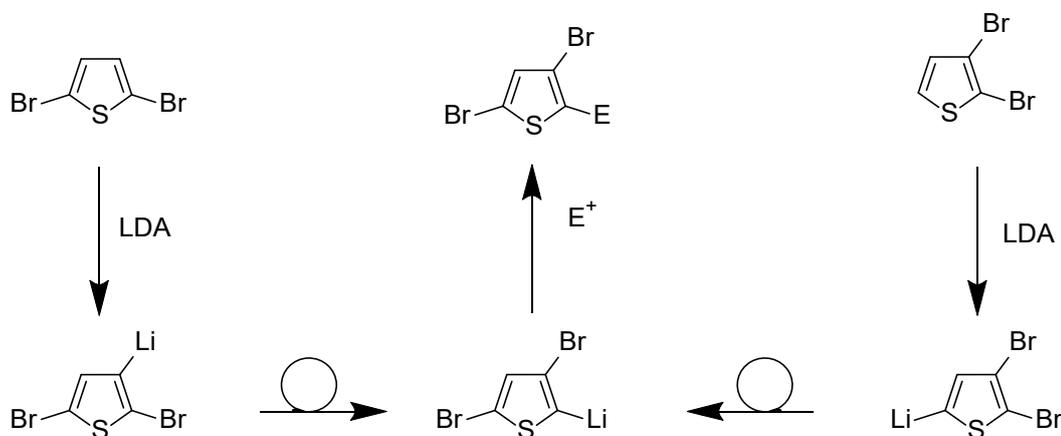


Abbildung 8: Halogen Dance am Thiophen

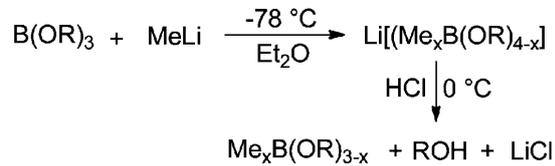
C.4 Synthese der Boronsäuren und -ester

Abbildung 9 zeigt eine Auswahl an Boronsäurederivaten und die große Auswahl an Möglichkeiten sie herzustellen [15]. Insbesondere gibt es in der Literatur viele beschriebene Varianten, den Pinakolester der Boronsäure einzuführen [15, 17, 18].

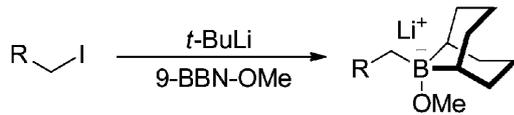
Da eine größere Menge an Modellsubstanzen benötigt wurde, um die Screenings durchzuführen und die Edukte dafür sehr kostengünstig sind, wurde versucht mit vergleichsweise althergebrachten und vor allem kostengünstigen Reaktionen ein Auslangen zu finden. Es wurde die Entscheidung getroffen, auf die Verwendung teurer Feinchemikalien möglichst zu verzichten, auch wenn dies eventuell auf Kosten der Produktausbeute geht. Teilweise wurden Reaktionen allerdings im kleineren Maßstab,

auch zur Beurteilung von anderen Syntheserouten, mit teureren Reagenzien, nochmals in kleineren Mengen synthetisiert.

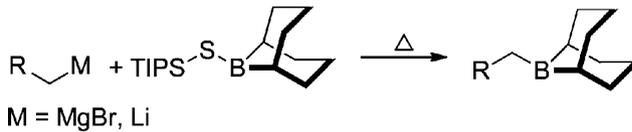
a)



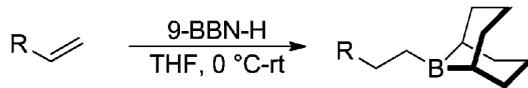
b)



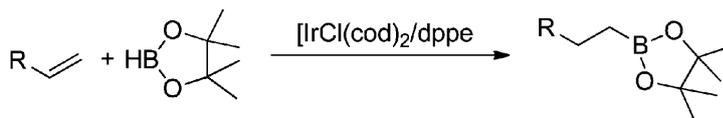
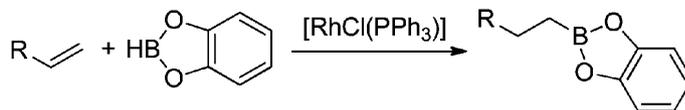
c)



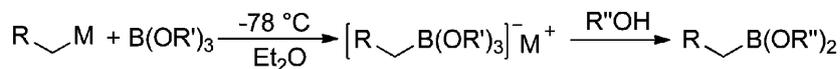
d)



e)

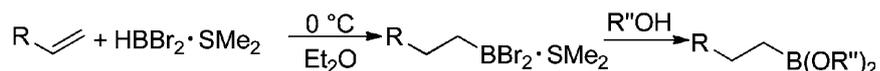


f)



M = Li, MgX

R''OH = H₂O, alcohol or diol



M = Li, MgX

R''OH = H₂O, alcohol or diol

g)

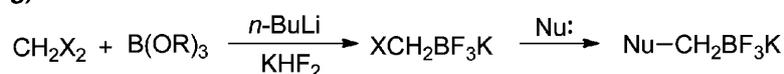


Abbildung 9: Verschiedene Herstellungsmethoden von Boronsäurederivaten

Der, unter der Voraussetzung der Kostenreduktion, logische Schritt war es, einen Boronester herzustellen und diesen mittels einer Grignardreaktion einzuführen. Auch auf die Verwendung von n-BuLi wurde zurückgegriffen.

C.4.1 Synthese der Boronsäuren über Tributylborat

Wie nachfolgend ausgeführt wurde Tributylborat **45** durch Veresterung von Borsäure mit Butanol erhalten.

Mittels eines Wasserabscheiders können durch Azeotropdestillation nur der Butyl- oder höhere Boronester hergestellt werden, daher fiel die Wahl auf den kleinstmöglichen so herstellbaren Ester, den Borsäuretributylester **45** (Abbildung 10), wobei das Butanol gleichzeitig als Schlepptomittel diente.

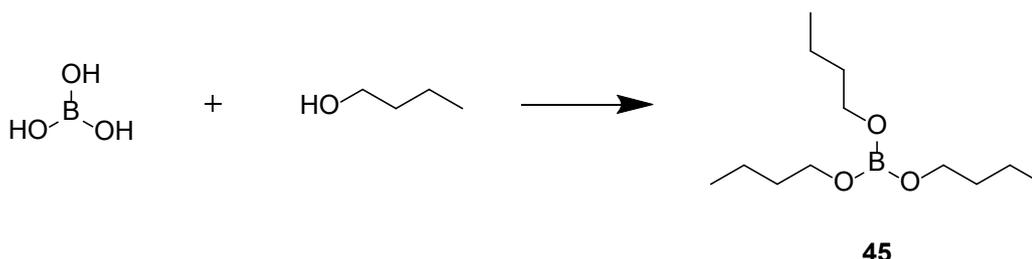


Abbildung 10: Herstellung des Tributylborats

Mit **45** wurde, mittels einer Grignardreaktion und anschließender saurer Aufarbeitung mit Salzsäure, die Boronsäure aus dem jeweiligen Halogenid gewonnen.

Abbildung 11 zeigt die Synthese der Phenylboronsäure **15**, allerdings bietet sich dieses Verfahren für alle anspruchslosen aromatischen Halogenide an.

Die erreichten Ausbeuten waren dürftig und lagen im Bereich von 50% der Theorie oder darunter. In Tabelle 2 sind die über diese Route erhaltenen Ausbeuten angegeben. Alle Substanzen wurden wiederholt hergestellt, die angegebene Ausbeute ist jeweils der Höchstwert. Des Weiteren kam es immer wieder zu totalem Produktverlust aufgrund von Zersetzung. Die Zersetzung der Boronsäuren zur

Borsäure trat oft erst nach mehreren Tagen, hier vor allem bei sehr gründlicher Trocknung auf.

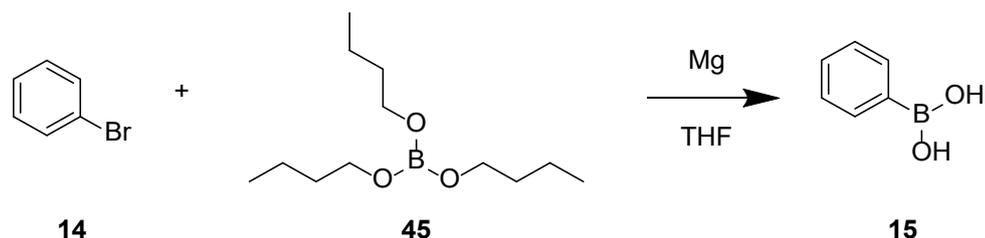


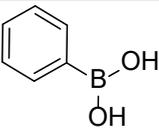
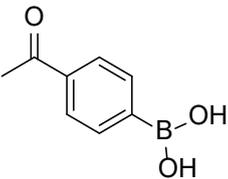
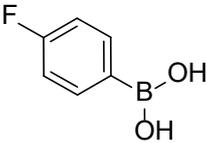
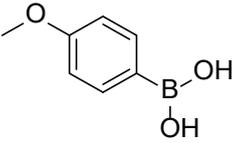
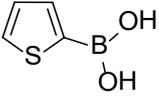
Abbildung 11: Syntheseroute über Tributylborat

Diese Beobachtung deckt sich auch mit der Literatur: es ist beschrieben, dass durch das durch die Trocknung gebildete Trimer der Boronsäure (Boroxin) ein autokatalytischer Zerfallsprozess zur Borsäure gestartet wird [17]. Dieser Zerfallsprozess ist mechanistisch nicht geklärt, obwohl dieses Verhalten, zumindest für Trialkylboroxine, schon sehr lange bekannt ist [19].

Durch ein Aufrechterhalten einer gewissen Restfeuchtigkeit kann diesem Zerfall vorgebeugt werden, allerdings kommt es natürlich durch die Restmenge an Wasser zu einer nur sehr schlecht einstellbaren Stöchiometrie bei den folgenden Reaktionen, im Endeffekt ist es notwendig vor jeder Verwendung den Wassergehalt zu bestimmen oder die Trocknung im Vakuum nicht bis zu Bildung des Boroxins voranzutreiben.

Die Aufreinigung erfolgte meist durch Umkristallisation aus Wasser mit anschließender Heißfiltration, dementsprechend war eine längere Trocknung im Vakuumtrockenschrank unerlässlich. Diese Kombination aus einerseits der Notwendigkeit einer gründlichen Trocknung nach der Umkristallisation, andererseits der Produktzersetzung nach kurzer Lagerung durch zu gründliche Trocknung, sowie der nur moderaten Ausbeute führte dazu, dass schlussendlich diese Methode nach längeren Optimierungsversuchen, zumindest als Vorstufe für die weitere Synthese von Boronestern, fallen gelassen wurde.

Tabelle 2: Boronestersynthesen über die Grignard/Tributylborat-Route

Substanz		Ausbeute
15		26%-54%
25		44%
18		44%
21		34%
12		33%

C.4.2 Synthese der Boronester über Boronsäuren

In der Literatur finden oft auch Pinakolester der Boronsäuren Verwendung als Kupplungskomponenten. Um mit diesen Daten vergleichen zu können sowie um die in Abschnitt C.4.1 erläuterten Probleme hinsichtlich der Aufrechterhaltung der Stöchiometrie bzw. der Qualität bei Verwendung der freien Boronsäuren zu umgehen, wurden auch in dieser Arbeit Boronsäurepinakolester hergestellt und für Kupplungsversuche verwendet.

Abbildung 12 zeigt die Umsetzung der Phenylboronsäure **15** zum Phenylboronsäurepinakolester **16**. Durch Vorversuche wurde gezeigt, dass eine kleine Menge Natriumsulfat das Gleichgewicht hin zum vollständigen Umsatz verschiebt, hinsichtlich der Verwendung von Et₂O oder THF konnte keine Präferenz

herausgelesen werden. Zur Vereinfachung der Aufarbeitung wurde ein kleiner Überschuss (1.2 eq.) der Boronsäure verwendet, dadurch konnte anschließend eine Kieselgelfiltration leicht durchgeführt werden. In Tabelle 3 sind die im kleinen Maßstab veresterten Boronsäuren aufgeführt, die meisten Pinakolborate wurden allerdings später im Verlauf dieser Arbeit als Eintopfsynthese durchgeführt, wie in Kapitel C.4.4 aufgeführt. Dies hatte den Vorteil einer gesamt höheren Ausbeute und dem Wegfall eines Aufreinigungsschrittes.

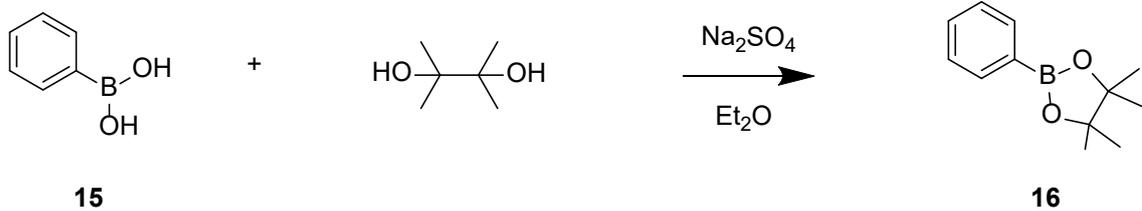
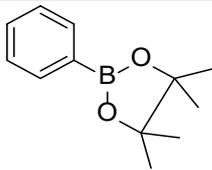
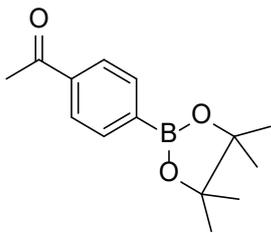
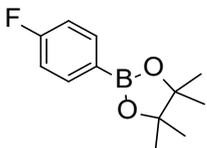
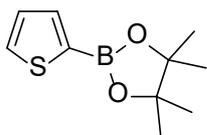


Abbildung 12: Veresterung zum Phenylboronsäurepinakolester

Tabelle 3: Veresterungen mit Pinakol unter Zuhilfenahme von Na_2SO_4

Substanz		Ausbeute
16		98% roh 86%-93%
26		66%
19		Wegen Aufarbeitungsproblemen nicht bestimmbar
13		79% roh

C.4.3 Synthese der Boronester mittels Isopropylpinakolborat

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung eines Pinakolborats ist ein Metall-Halogen-tausch mittels $n\text{-BuLi}$ bei -70° und anschließende Umsetzung mit Isopropylpinakolborat **46**. Diese Synthese erfolgte als one-pot Reaktion, zur Reinigung wurde anschließend eine Säulenchromatographie durchgeführt.

Diese Herangehensweise zeichnet sich durch eine relativ hohe Ausbeute, im in Abbildung 13 gezeigten Fall von 80% nach der Säulenchromatographie, und eine einfache Durchführbarkeit aus. Das Isopropylpinakolborat **46** ist unter dem Markennamen PINBOP bei BASF erhältlich, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit selbst hergestellt.

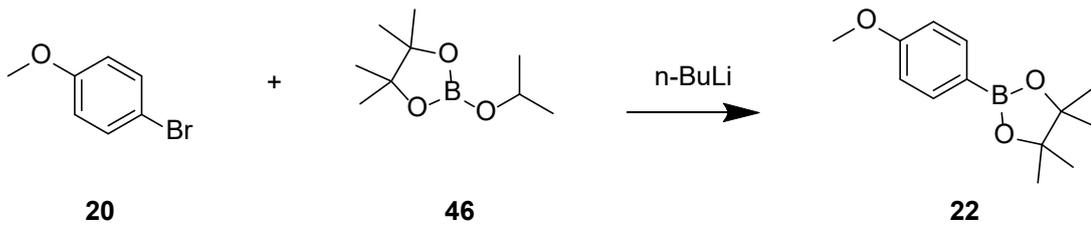


Abbildung 13: Einführung des Pinakolborates mittels PINBOP

Diese Herangehensweise ist für kleinere Mengen bzw. teurere Substrate sehr gut geeignet, schied aber aus finanziellen Gründen als Standardprozedere aus.

C.4.4 Synthese der Boronester über Trimethylborat

Eine Fortführung der Route über eine Grignardreaktion wurde mit Trimethylborat umgesetzt. Dies ist kommerziell vergleichsweise günstig erhältlich und zeichnet sich durch deutlich höhere Umsätze und eine leichtere Aufarbeitung im Vergleich zu Tributylborat aus. Diese Syntheseroute stellte sich als mit Abstand beste heraus, es wurden quantitative Ausbeuten bei gleichzeitig guter Aufarbeitbarkeit erreicht und eine weitere Umsetzung zum Pinakolester war als one-pot Synthese durchführbar.

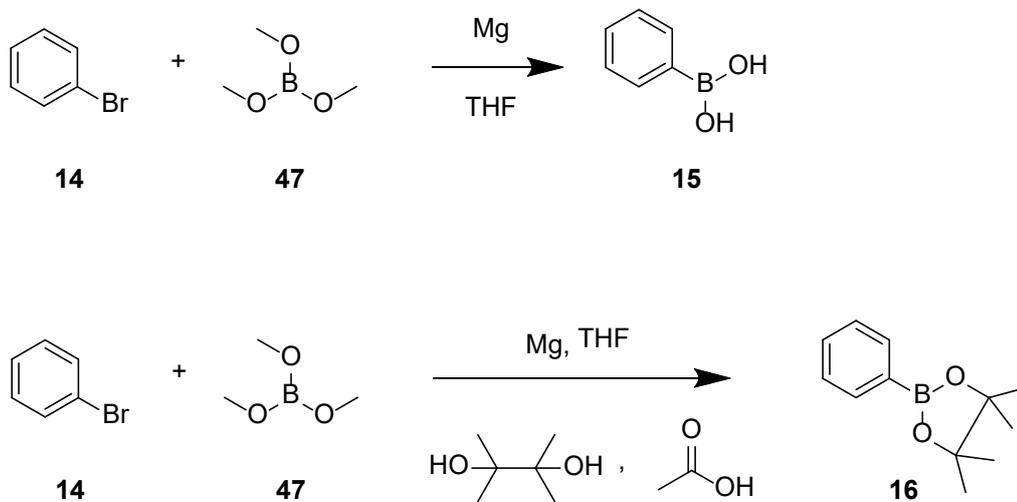


Abbildung 14: Synthese mittels Trimethylborat

C.5 Synthese der Boronreagentien

Zur Herstellung der aromatischen Boronsäuren und –ester wurden, wie vorher schon angeführt, diverse Boronsäureester als Vorstufen benötigt.

C.5.1 Synthese von Tributylborat

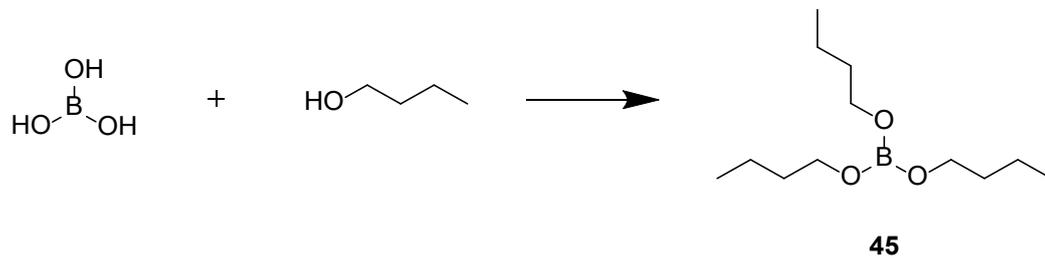


Abbildung 15: Herstellung von Tributylborat

Borsäuretributylester **45** wurde aus Borsäure mit einem großen Überschuss Butanol hergestellt (Abbildung 15), dabei diente das Butanol nicht nur als Reagens sondern auch als Schlepplmittel. Das entstehende Wasser wurde mit einem Wasserabscheider mittels Azeotropdestillation kontinuierlich entfernt.

C.5.2 Synthese von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan

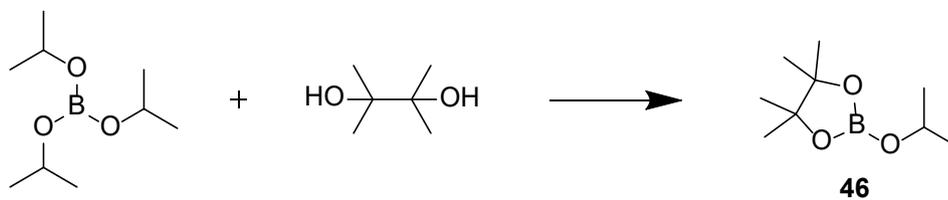


Abbildung 16: Herstellung von PINBOP

Zur direkten Einführung eines Pinakolborats mittels BuLi wurde eine kleinere Menge **46** selbst hergestellt. Hierfür wurde aus Borsäure und Isopropanol mittels eines

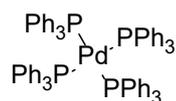
Wasserabscheiders Triisopropylborat hergestellt und anschließend mit Pinakol umgesetzt.

C.6 Katalysatoren

Da sowohl der Einfluss der Basen als auch der Lösungsmittel bzw. auch des Wassereinflusses auf das Lösungsmittel untersucht werden sollte, musste eine relativ restriktive Auswahl bei den Katalysatoren getroffen werden. Daher beinhaltete die Auswahl der Katalysatoren lediglich zwei Katalysatoren auf Palladiumbasis und zwei auf Nickelbasis.

Die Verwendung (teil-)automatisierter Syntheseroboter könnte hier natürlich entsprechend mehr Reaktionen und Variationen zulassen, bei rein händischer Synthese musste aber ein Kompromiss zwischen gewünschter Aussage und dafür nötigem Arbeitsaufwand getroffen werden.

C.6.1 Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (K1)



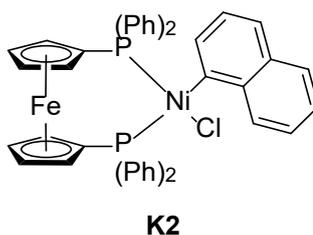
K1

Der schon seit den 1950er Jahren [20] als Katalysator bekannte Metallkomplex Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), im Weiteren als **K1** bezeichnet, wurde wegen seiner vielfältigen Anwendbarkeit bei Kupplungsreaktionen ausgewählt. Dieser Metallkomplex ist bis heute in vielen Publikationen zu finden und stellt den vermutlich am häufigsten verwendeten Katalysator auf dem Gebiet dar. Daher bot sich seine Verwendung als Benchmark an.

Die Vorteile dieses Katalysators liegen in der problemlosen kommerziellen Erhältlichkeit, der leichten synthetischen Zugänglichkeit und einem breiten

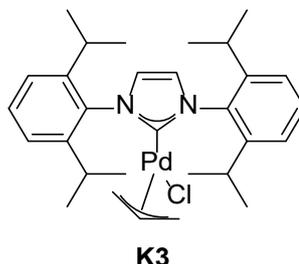
Verwendungsspektrum. Ein weiterer Vorteil ist der sehr geringe sterische Anspruch, den dieser Katalysator an die Kupplungspartner stellt. Die Nachteile sind in der Alterung, speziell an Luft, und in der erschwerten Analytik begründet.

C.6.2 [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-P,P']chloro-1-naphthalenylnickel (K2)



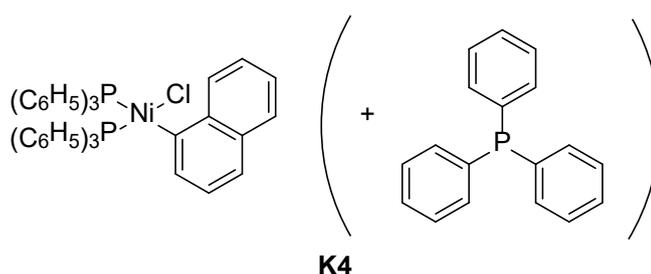
Bei diesem Komplex handelt es sich um einen erstmals 1990 [21] publizierten und patentierten Nickelkomplex, der in der Literatur vergleichsweise wenig vorkommt. Bereits 1995 wurden allerdings mit einem sehr ähnlichen Katalysator, nämlich $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ [22], Kupplungsreaktionen mit Ausbeuten zwischen 30% und 80% der Theorie beschrieben. **K2** wurde eigentlich als Komplex für die Cyanisierung von Bromthiophenen vorgestellt und in der Arbeitsgruppe als solcher erfolgreich verwendet. Er weist ein hohes Maß an Luftstabilität auf und ist auch ansonsten sehr unproblematisch in Lagerung und Dosierung. Die Herstellung ist allerdings, bedingt durch die Notwendigkeit auf Lithiumchemie zurückzugreifen und durch den Preis von Ferrocen, relativ teuer, zumindest in einem Ausmaß, das die Kostenersparnis des Zentralatoms Nickel gegen über Palladium wieder etwas zunichte macht. Der Gedanke war daher, zu versuchen ob dieser Metallkomplex geeignet ist, auch unter entsprechenden Reaktionsbedingungen, Kupplungen zu katalysieren und wie sich dieses nickelbasierte System im Vergleich zu etablierten palladiumbasierten Systemen durchsetzen kann.

C.6.3 [1,3-Bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden]chloro(η^3 -2-propenyl)palladium (K3)



Der 2006 erstmals publizierte [23, 24] Palladiumkomplex wurde zum Zeitpunkt der Planung des Screenings bereits am IAS von Prof. Kirchner verwendet und wies eine gute Eignung als Kupplungskatalysator auf. Der Komplex wurde in das Screening aufgenommen, um einerseits einen Vergleich zu **K1** zu erhalten und andererseits um die Einflüsse von verwendetem Solvens und verwendeter Base auf das Ergebnis zu ermitteln.

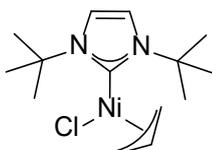
C.6.4 Chloro(1-naphthyl)bis(triphenylphosphin)nickel (K4)



Dieser Komplex dient nur als Präkatalysator, die vermutete eigentlich katalytisch aktive Spezies wird durch Zugabe von 2 Äquivalenten Triphenylphosphin gebildet und bildet somit das Nickelanalogon zum Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0). Bereits 1975 wurde dieser Komplex beschrieben [25, 26] und für Cyanisierungsreaktionen verwendet. Durch die kostengünstige Synthese, die große Lagerstabilität und große Mengen vorhandener Substanz bot es sich an, auch diesen Katalysator in das

Screening aufzunehmen, speziell um einen Vergleich zu **K1** zu erhalten und so gegebenenfalls Rückschlüsse auf vom Zentralatom bewirkte Reaktivitätsunterschiede ziehen zu können.

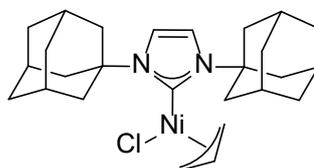
C.6.5 [1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden]chloro(η^3 -2-propenyl)nickel (K5**)**



K5

Es sollte ursprünglich das Nickelanalogon zu **K3** hergestellt werden, um als logische Konsequenz den Vergleich mit dem Palladiumkomplex in der Reaktivität bei Kupplungsreaktionen zu ermitteln. Wie in [27] aufgeführt, weist dieser Komplex allerdings eine nur sehr geringe Beständigkeit gegen Sauerstoff auf, speziell in Lösung. Daher wurde beschlossen, den ebenfalls in [27] als sehr sauerstoffunempfindlich aufgeführten **K5** herzustellen, da ein Vergleich von **K3** mit seinem Nickelanalogon durch die schnelle Zersetzung als nicht durchführbar erachtet wurde. Leider zeigte **K5** bei den Versuchen keinerlei Umsatz, sowohl unter Suzuki-Bedingungen als auch bei dem Versuch eine Buchwald-Hartwig-Reaktion damit durchzuführen.

C.6.6 Chloro[1,3-Bis(1-adamantyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden](η^3 -2-propenyl)nickel (K6)

**K6**

Der ebenfalls in [27] als luftstabil erwähnte Komplex **K6** wurde als zweiter Vertreter der luftstabilen Ni-NHC-Komplexe synthetisiert um einen weiteren Vergleich zu **K4** zur Verfügung zu haben. Da für die Herstellung von **K5** und **K6** allerdings auf das Knowhow und Equipment der Arbeitsgruppe Kirchner zurückgegriffen werden musste, wurde **K6** nicht mehr in der für ein Screening benötigten Menge hergestellt, vor allem im Lichte der enttäuschenden katalytischen Eigenschaften von **K5**. Ebenso wurden weitere Versuche, den Allylliganden durch Allylbenzol zu ersetzen gestoppt, da dieser Komplex durch Aufreinigungsprobleme den zeitlichen Rahmen der Arbeit überschritten hätte.

C.7 Reaktionsparameter

Die Reaktionsparameter des Screenings wurden so gewählt, dass bei einer noch immer gut einwägbaren Menge an Edukten ein möglichst geringer Chemikalienverbrauch verursacht wurde. Das Hauptproblem dabei war die Menge des Katalysators, da hiervon nur 2 mol% im Falle eines Palladiumkatalysators und 5 mol% im Falle eines Nickelkatalysators verwendet werden sollten. Einerseits wurden die Screenings in einer Ansatzgröße von 0.5 mmol, bezogen auf die Unterschusskomponente der Kupplungspartner, angesetzt und andererseits wurde versucht den Katalysator und den Standard in einer frisch vorbereiteten Lösung zuzugeben, um durch die volumetrische Zugabe Fehlern entgegenzuwirken.

C.7.1 Überblicksscreening

Im Folgenden sind die Ergebnisse des großen Überblicksscreenings angeführt, aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Gesamtergebnistabelle nach verschiedenen Kriterien aufgeschlüsselt. Die Reaktionen des Katalysators **K3** wurden in DME abs. und in DME mit Wasserzugabe zwar durchgeführt, aufgrund eines falschen internen Standards sind sie allerdings nicht quantifizierbar. Was sehr wohl möglich war, ist die Beurteilung dass nicht das gesamte Halogenid umgesetzt worden war, daher wurde auf diese Reaktion im weiteren Verlauf der Arbeit verzichtet, da die Ergebnisse deutlich hinter denen der anderen Lösungsmittel zurückblieben.

Tabelle 4: p-Chlortoluol

Katalysator	Solvens	KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃	
		3h	24h	3h	24h	3h	24h
K1	THF	<5%	<5%	<5%	<5%	14%	<5%
	THF/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	Isoprop	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	8%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME/H ₂ O	8%	7%	<5%	<5%	<5%	<5%
K2	THF	23%	41%	18%	56%	63%	75%
	THF/H ₂ O	10%	<5%	26%	25%	<5%	<5%
	Isoprop	<5%	<5%	31%	100%	<5%	14%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	85%	<5%	16%
	DME	69%	67%	58%	75%	53%	75%
	DME/H ₂ O	6%	23%	<5%	21%	<5%	10%
K3	THF	100%	100%	<5%	<5%	5%	<5%
	THF/H ₂ O	100%	100%	15%	50%	<5%	46%
	Isoprop	100%	100%	47%	58%	64%	100%
	Isoprop/H ₂ O	100%	100%	84%	89%	64%	77%
K4	THF	<5%	<5%	53%	41%	<5%	7%
	THF/H ₂ O	10%	9%	12%	10%	20%	19%
	Isoprop	<5%	51%	84%	98%	32%	32%
	Isoprop/H ₂ O	41%	43%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	20%	24%	<5%	<5%

In Tabelle 4 ist die Kupplung von p-Chlortoluol mit Phenylboronsäure gezeigt. Sehr gut erkennt man in der Zeile **K1**, dass hier **K1** inferiore Umsätze liefert, völlig ungeachtet der verwendeten Basen und Lösungsmittel.

In der Zeile **K2** erkennt man einen Trend zu wasserfreien Lösungsmitteln. Hier sind zumindest durchwachsene Ausbeuten möglich, vor allem nach Reaktionszeiten über Nacht.

In der Zeile **K3** zeigt sich, dass **K3** sehr gute, aber auch sehr basenabhängige Ergebnisse liefert. Eine Tendenz zu Isopropanol statt THF und zu einem gewissen Wasseranteil ist erkennbar, allerdings deutlich wichtiger ist hier der Baseneinfluss.

In der Zeile **K4** ist erkennbar, dass der Ni-Katalysator zwar bessere Ergebnisse liefert als sein Palladiumanalogon, allerdings sind auch hier die Umsätze sehr durchwachsen und durchwegs schlecht, von einer fast zufällig wirkenden Ausnahme abgesehen.

Tabelle 5: p-Bromtoluol

Katalysator	Solvens	KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃	
		3h	24h	3h	24h	3h	24h
K1	THF	74%	84%	7%	36%	21%	49%
	THF/H ₂ O	61%	81%	32%	61%	63%	84%
	Isoprop	100%	100%	43%	68%	100%	100%
	Isoprop/H ₂ O	93%	100%	71%	75%	100%	100%
	DME	63%	73%	26%	47%	42%	87%
	DME/H ₂ O	90%	93%	71%	80%	100%	100%
K2	THF	41%	48%	28%	64%	34%	53%
	THF/H ₂ O	12%	20%	22%	16%	<5%	20%
	Isoprop	<5%	56%	92%	100%	<5%	37%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	13%	90%	<5%	<5%
	DME	8%	48%	57%	75%	58%	94%
	DME/H ₂ O	<5%	12%	<5%	22%	6%	9%
K3	THF	100%	100%	<5%	23%	<5%	6%
	THF/H ₂ O	90%	95%	39%	53%	12%	32%
	Isoprop	100%	100%	50%	79%	30%	59%
	Isoprop/H ₂ O	100%	100%	67%	83%	40%	53%
K4	THF	100%	100%	44%	36%	<5%	<5%
	THF/H ₂ O	10%	10%	9%	6%	10%	12%
	Isoprop	75%	77%	97%	100%	61%	61%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME	72%	94%	37%	60%	<5%	<5%
	DME/H ₂ O	49%	50%	33%	34%	49%	49%

In Tabelle 5 ist p-Bromtoluol verwendet worden, man sieht hier sehr deutlich den Unterschied in der allgemein besseren Reaktivität im Vergleich zu Tabelle 4.

K1 liefert hier die aus der Literatur erwarteten und guten Ergebnisse, speziell bei KOtBu und K₂CO₃. K₃PO₄ scheint hier durchwegs abzufallen, der Wasseranteil scheint grundsätzlich vorteilhaft zu sein.

K2 zeigt sehr ähnliche Reaktivität wie bei der Verwendung von p-Chlortoluol als Substrat, die Umsätze sind geringfügig höher als bei p-Chlortoluol, im Wesentlichen sind sie aber als gleich anzusehen.

Auch bei **K3** zeigt sich ein fast identes Bild wie bei der Verwendung von p-Chlortoluol, der Baseneinfluß ist sehr hoch, bei Verwendung von K₃PO₄ oder K₂CO₃ ist die Verwendung von Isopropanol vorteilhafter.

K4 zeigt mit wasserfreien Lösungsmitteln, speziell Isopropanol, durchwegs gute Ergebnisse, auch waren die Ergebnisse durch Verlängerung der Reaktionszeit nur unmerklich verbessert.

Tabelle 6: 2-Chlorthiophen

Katalysator	Solvens	KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃	
		3h	24h	3h	24h	3h	24h
K1	THF	<5%	8%	8%	6%	14%	8%
	THF/H ₂ O	<5%	<5%	16%	38%	13%	44%
	Isoprop	<5%	<5%	<5%	8%	<5%	<5%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	25%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
K2	THF	67%	72%	17%	54%	32%	28%
	THF/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	8%
	Isoprop	67%	78%	60%	100%	38%	85%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME	81%	89%	68%	80%	83%	81%
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
K3	THF	100%	100%	<5%	<5%	5%	<5%
	THF/H ₂ O	100%	100%	100%	100%	60%	100%
	Isoprop	100%	100%	88%	100%	65%	100%
	Isoprop/H ₂ O	100%	100%	100%	100%	100%	100%
K4	THF	20%	32%	49%	48%	<5%	<5%
	THF/H ₂ O	28%	29%	63%	100%	36%	36%
	Isoprop	17%	40%	68%	100%	10%	15%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	5%	<5%	6%	<5%	<5%
	DME	<5%	<5%	38%	50%	8%	<5%
	DME/H ₂ O	8%	9%	<5%	<5%	<5%	<5%

In Tabelle 6 wurde 2-Chlorthiophen verwendet, auch hier zeigt sich wieder eine, allgemein gesprochen, schlechtere Reaktivität der Chloride.

Bei **K1** zeigt sich auch hier wieder, wie bei p-Chlortoluol, die völlige Unzulänglichkeit des Katalysatorsystems in Verbindung mit Chloriden.

K2 liefert durchaus gute Umsätze bei absoluten Bedingungen, liefert aber hier bei wässrigen Lösungsmitteln keinerlei nennenswerte, geschweige denn verwendbare Umsätze.

K3 liefert wiederum sehr gute Umsätze mit KOtBu und zeigt bei den beiden anderen Basen eine deutliche Bevorzugung wasserhaltiger Lösungsmittel.

K4 liefert vergleichsweise schlechte Umsätze, bemerkenswert ist allerdings, dass die Umsätze mit K₃PO₄ deutlich besser als mit den anderen Basen sind.

Tabelle 7: 2-Bromthiophen

Katalysator	Solvens	KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃	
		3h	24h	3h	24h	3h	24h
K1	THF	53%	67%	12%	26%	38%	76%
	THF/H ₂ O	81%	92%	63%	82%	92%	100%
	Isoprop	100%	100%	47%	94%	100%	100%
	Isoprop/H ₂ O	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	DME	76%	80%	25%	61%	39%	74%
	DME/H ₂ O	87%	95%	77%	100%	100%	100%
K2	THF	41%	52%	37%	76%	37%	28%
	THF/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	17%
	Isoprop	40%	82%	57%	100%	<5%	18%
	Isoprop/H ₂ O	5%	20%	<5%	<5%	10%	<5%
	DME	78%	79%	84%	91%	49%	52%
	DME/H ₂ O	<5%	10%	<5%	6%	<5%	<5%
K3	THF	100%	100%	17%	100%	12%	22%
	THF/H ₂ O	100%	100%	86%	94%	70%	78%
	Isoprop	100%	100%	67%	100%	47%	75%
	Isoprop/H ₂ O	100%	100%	100%	100%	100%	100%
K4	THF	100%	100%	40%	43%	<5%	5%
	THF/H ₂ O	<5%	<5%	7%	9%	<5%	<5%
	Isoprop	17%	46%	61%	100%	12%	16%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME	<5%	<5%	28%	86%	<5%	<5%
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für 2-Bromthiophen gezeigt, die Ergebnisse ähneln eher denen bei der Verwendung von p-Bromtoluol als denen bei der Verwendung von 2-Chlorthiophen, der Einfluss der Art des Halogenids ist als groß zu erachten.

K1 liefert auch hier, wie bei dem Screening mit p-Bromtoluol, gute Ergebnisse, vor allem mit wässrigem Isopropanol. Wässrige Lösungsmittel sind hier eindeutig vorzuziehen, sehr stark sieht man den Unterschied bei THF und DME.

K2 zeigt eine starke Präferenz zu absoluten Lösungsmitteln, liefert aber erst nach langen Reaktionszeiten gute Umsätze. Mit wässrigen Lösungsmitteln wurden nur unzureichende Ergebnisse erzielt,

K3 zeigt auch hier sehr gute Resultate, vor allem bei Verwendung von wässrigen Lösungsmitteln. Der Baseneinfluss ist aber auch hier sehr stark ausgeprägt und legt die Verwendung von KO t Bu nahe.

K4 bleibt, außer bei sehr wenigen Base/Lösungsmittel-Kombinationen hier stark hinter den Umsätzen von **K1** zurück, die Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln scheint aber eindeutig besser zu sein.

Tabelle 8: Übersicht 1

Katalysator	Solvens	p-Chlortoluol						p-Bromtoluol						2-Chlorthiophen						2-Bromthiophen					
		KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃		KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃		KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃		KOtBu		K ₃ PO ₄		K ₂ CO ₃	
		3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h
K1	THF	<5%	<5%	<5%	<5%	14%	<5%	74%	84%	7%	36%	21%	49%	<5%	8%	8%	6%	14%	8%	53%	67%	12%	26%	38%	76%
	THF/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	61%	81%	32%	61%	63%	84%	<5%	<5%	16%	38%	13%	44%	81%	92%	63%	82%	92%	100%
	Isoprop	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	100%	100%	43%	68%	100%	100%	<5%	<5%	<5%	8%	<5%	<5%	100%	100%	47%	94%	100%	100%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	8%	<5%	<5%	<5%	<5%	93%	100%	71%	75%	100%	100%	<5%	25%	<5%	<5%	<5%	<5%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	DME	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	63%	73%	26%	47%	42%	87%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	76%	80%	25%	61%	39%	74%
	DME/H ₂ O	8%	7%	<5%	<5%	<5%	<5%	90%	93%	71%	80%	100%	100%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	87%	95%	77%	100%	100%	100%
K2	THF	23%	41%	18%	56%	63%	75%	41%	48%	28%	64%	34%	53%	67%	72%	17%	54%	32%	28%	41%	52%	37%	76%	37%	28%
	THF/H ₂ O	10%	<5%	26%	25%	<5%	<5%	12%	20%	22%	16%	<5%	20%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	8%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	17%
	Isoprop	<5%	<5%	31%	100%	<5%	14%	<5%	56%	92%	100%	<5%	37%	67%	78%	60%	100%	38%	85%	40%	82%	57%	100%	<5%	18%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	85%	<5%	16%	<5%	<5%	13%	90%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	5%	20%	<5%	<5%	10%	<5%
	DME	69%	67%	58%	75%	53%	75%	8%	48%	57%	75%	58%	94%	81%	89%	68%	80%	83%	81%	78%	79%	84%	91%	49%	52%
	DME/H ₂ O	6%	23%	<5%	21%	<5%	10%	<5%	12%	<5%	22%	6%	9%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	10%	<5%	6%	<5%	<5%
K3	THF	100%	100%	<5%	<5%	5%	<5%	100%	100%	<5%	23%	<5%	6%	100%	100%	<5%	<5%	5%	<5%	100%	100%	17%	100%	12%	22%
	THF/H ₂ O	100%	100%	15%	50%	<5%	46%	90%	95%	39%	53%	12%	32%	100%	100%	100%	100%	60%	100%	100%	100%	86%	94%	70%	78%
	Isoprop	100%	100%	47%	58%	64%	100%	100%	100%	50%	79%	30%	59%	100%	100%	88%	100%	65%	100%	100%	100%	67%	100%	47%	75%
	Isoprop/H ₂ O	100%	100%	84%	89%	64%	77%	100%	100%	67%	83%	40%	53%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
K4	THF	<5%	<5%	53%	41%	<5%	7%	100%	100%	44%	36%	<5%	<5%	20%	32%	49%	48%	<5%	<5%	100%	100%	40%	43%	<5%	5%
	THF/H ₂ O	10%	9%	12%	10%	20%	19%	10%	10%	9%	6%	10%	12%	28%	29%	63%	100%	36%	36%	<5%	<5%	7%	9%	<5%	<5%
	Isoprop	<5%	51%	84%	98%	32%	32%	75%	77%	97%	100%	61%	61%	17%	40%	68%	100%	10%	15%	17%	46%	61%	100%	12%	16%
	Isoprop/H ₂ O	41%	43%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	5%	<5%	6%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
	DME	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	72%	94%	37%	60%	<5%	<5%	<5%	<5%	38%	50%	8%	<5%	<5%	<5%	28%	86%	<5%	<5%
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	20%	24%	<5%	<5%	49%	50%	33%	34%	49%	49%	8%	9%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%

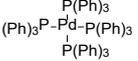
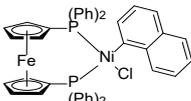
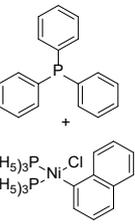
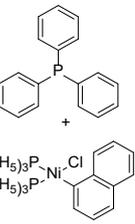
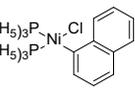
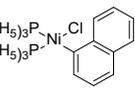
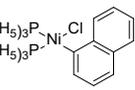
In Tabelle 8 sieht man zusammengefasst nochmals Tabelle 4 bis Tabelle 7. Gut erkennbar sind bei **K1** die starke Bevorzugung von Bromiden und die nur mangelhaften Umsätze bei Verwendung von Chloriden.

Bei **K2** kann ganz allgemein gesagt werden, dass die Wahl des Halogenids eher zweitrangig ist, die Umsätze hängen vor allem von der verwendeten Base, vorzugsweise K_3PO_4 , und der Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln ab.

K3 ist augenscheinlich der beste Katalysator in diesem Vergleichssystem, $KOtBu$ liefert hier die besten Ergebnisse. Bei den Lösungsmitteln scheint auf jeden Fall die Verwendung eines solchen mit Wasseranteil sinnvoll. Die Messungen mit DME sind aufgrund eines falschen internen Standards nicht auswertbar, da allerdings bei sämtlichen Reaktionen kein vollständiger Umsatz erreicht wurde und sehr große verbleibende Eduktmengen gemessen wurden, wurden diese Versuche nicht wiederholt.

K4 weist sowohl eine starke Basenabhängigkeit auf, als auch ein starkes Ansprechen auf den Wassergehalt des Lösungsmittels. Bei Verwendung von abs. Isopropanol mit K_3PO_4 sind zum Beispiel gute Umsätze erhalten worden, da dieser sehr kostengünstige Katalysator jedoch auch zu Dehalogenierungsreaktionen neigt, welche sie bei dieser Messung natürlich als Umsatz zeigen, ist vor einer Verwendung nochmals zu prüfen ob er sich tatsächlich eignet.

Tabelle 9: Übersicht 2

Katalysator	Solvens	KOtBu				K ₃ PO ₄				K ₂ CO ₃			
		3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h
 K1 C ₇₂ H ₆₀ P ₄ Pd 1155.59	THF	<5%	<5%	74%	84%	<5%	<5%	7%	36%	14%	<5%	21%	49%
	THF/H ₂ O	<5%	8%	53%	67%	8%	6%	12%	26%	14%	8%	38%	76%
	Isoprop	<5%	<5%	61%	81%	<5%	<5%	32%	61%	<5%	<5%	63%	84%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	81%	92%	16%	38%	63%	82%	13%	44%	92%	100%
	DME	<5%	<5%	100%	100%	<5%	<5%	43%	68%	<5%	<5%	100%	100%
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	100%	100%	<5%	8%	47%	94%	<5%	<5%	100%	100%
	DME	<5%	8%	93%	100%	<5%	<5%	71%	75%	<5%	<5%	100%	100%
 K2 C ₄₄ H ₃₅ ClFeNiP ₂ 775.70	THF	23%	41%	41%	48%	18%	56%	28%	64%	63%	75%	34%	53%
	THF/H ₂ O	67%	72%	41%	52%	17%	54%	37%	76%	32%	28%	37%	28%
	Isoprop	10%	<5%	12%	20%	26%	25%	22%	16%	<5%	<5%	<5%	20%
	Isoprop/H ₂ O	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	8%	<5%	17%
	DME	<5%	<5%	<5%	56%	31%	100%	92%	100%	<5%	14%	<5%	37%
	DME/H ₂ O	67%	78%	40%	82%	60%	100%	57%	100%	38%	85%	<5%	18%
	DME	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	85%	13%	90%	<5%	16%	<5%	<5%
 K3 C ₃₀ H ₄₃ ClNiP ₂ 573.56	THF	<5%	<5%	5%	20%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	10%	<5%
	THF/H ₂ O	69%	67%	8%	48%	58%	75%	57%	75%	53%	75%	58%	94%
	Isoprop	81%	89%	78%	79%	68%	80%	84%	91%	83%	81%	49%	52%
	Isoprop/H ₂ O	6%	23%	<5%	12%	<5%	21%	<5%	22%	<5%	10%	6%	9%
 K4 C ₄₆ H ₃₇ ClNiP ₂ 745.89	THF	100%	100%	100%	100%	<5%	<5%	<5%	23%	5%	<5%	<5%	6%
	THF/H ₂ O	100%	100%	100%	100%	<5%	<5%	17%	100%	5%	<5%	12%	22%
	Isoprop	100%	100%	100%	100%	100%	100%	86%	94%	60%	100%	70%	78%
	Isoprop/H ₂ O	100%	100%	100%	100%	47%	58%	50%	79%	64%	100%	30%	59%
	DME	100%	100%	100%	100%	88%	100%	67%	100%	65%	100%	47%	75%
	DME/H ₂ O	100%	100%	100%	100%	84%	89%	67%	83%	64%	77%	40%	53%
	DME	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
 K5 C ₄₆ H ₃₇ ClNiP ₂ 745.89	THF	<5%	<5%	100%	100%	53%	41%	44%	36%	<5%	7%	<5%	<5%
	THF/H ₂ O	20%	32%	100%	100%	49%	48%	40%	43%	<5%	<5%	<5%	5%
	Isoprop	10%	9%	10%	10%	12%	10%	9%	6%	20%	19%	10%	12%
	Isoprop/H ₂ O	28%	29%	<5%	<5%	63%	100%	7%	9%	36%	36%	<5%	<5%
	DME	<5%	51%	75%	77%	84%	98%	97%	100%	32%	32%	61%	61%
	DME/H ₂ O	17%	40%	17%	46%	68%	100%	61%	100%	10%	15%	12%	16%
	DME	41%	43%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
 K6 C ₄₆ H ₃₇ ClNiP ₂ 745.89	DME	<5%	5%	<5%	<5%	<5%	6%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	72%	94%	<5%	<5%	37%	60%	<5%	<5%	<5%	<5%
 K7 C ₄₆ H ₃₇ ClNiP ₂ 745.89	DME	<5%	<5%	<5%	<5%	38%	50%	28%	86%	8%	<5%	<5%	
	DME/H ₂ O	<5%	<5%	49%	50%	20%	24%	33%	34%	<5%	<5%	49%	49%
 K8 C ₄₆ H ₃₇ ClNiP ₂ 745.89	DME	8%	9%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	
	DME/H ₂ O	8%	9%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	

In Tabelle 9 sind dieselben Ergebnisse wie in Tabelle 8: Übersicht 1Tabelle 8 aufgeführt, allerdings derart gruppiert, dass man die verschiedenen Halogenide in direkter Nähe zueinander angeordnet hat, auf diese Weise ist der Basen- und Lösungsmiteleinfluss kompakter zu sehen. In Tabelle 10 wird der Aufbau der Tabelle gezeigt. Dadurch lässt sich der Baseneinfluss gut erkennen, vor allem bei **K3**, hier wird sehr schön klar, wie stark die verwendete Base den Umsatz beeinflusst.

Diese Informationen wurden nun verwendet um in einem zweiten Screening mit etwas komplexeren Substraten und kürzeren Reaktionszeiten mehr ins Detail zu gehen.

Tabelle 10: Legende für Tabelle 9

Katalysator	Solvens	KOtBu				K ₃ PO ₄			
		3h	24h	3h	24h	3h	24h	3h	24h
$\begin{array}{c} \text{P(Ph)}_3 \\ \\ (\text{Ph})_3\text{P}-\text{Pd}-\text{P(Ph)}_3 \\ \\ \text{P(Ph)}_3 \\ \text{K1} \\ \text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd} \\ 1155.59 \end{array}$	THF	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlorthiophen	<i>p</i> -Bromthiophen
		2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen
	THF/H ₂ O	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlorthiophen	<i>p</i> -Bromthiophen
		2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen
	Isoprop	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlorthiophen	<i>p</i> -Bromthiophen
		2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen
	Isoprop/H ₂ O	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Bromtoluol	<i>p</i> -Chlorthiophen	<i>p</i> -Bromthiophen
		2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen	2-Chlorthiophen	2-Bromthiophen
	DME	<5%	<5%	63%	73%	<5%	<5%	26%	47%
		<5%	<5%	76%	80%	<5%	<5%	25%	61%
	DME/H ₂ O	8%	7%	90%	93%	<5%	<5%	71%	80%
		<5%	<5%	87%	95%	<5%	<5%	77%	100%

C.7.2 Detailscreening

Da beim Überblicksscreening nur eine geringe Zahl an Edukten möglich war und die Zeit der ersten Probennahme mit 3 h Reaktionszeit für manche Systeme zu lang war, wurde das System **K3** / 3 eq. KOtBu / Isopropanol:Wasser 3:1, wieder mit einer Ansatzgröße von 0.5 mmol, erneut untersucht, einmal mit einem Überschuss Halogenid, einmal mit einem Überschuss Boronester. Da im ersten Durchgang nach 30 min in fast allen Fällen vollständiger Umsatz gemessen wurde, wurden im nächsten Durchgang auch nach 15 min Proben gezogen. So konnte gezeigt werden, dass dieses System auch nach 15 min meist vollständigen Umsatz erreicht.

Der Überschuss an Halogenid zeigte keine beurteilbaren Unterschiede, bedingt durch die frühere Probennahme. Nur in einem Fall stehen 60 min 15 min gegenüber, dies wurde jedoch als nicht signifikant erachtet.

In Tabelle 11, Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die Zeiten aufgelistet, nach denen erstmals das betreffende Halogenid nicht mehr nachweisbar war.

Tabelle 11: Detailscreening 1

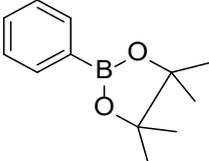
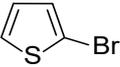
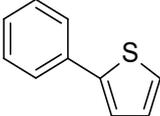
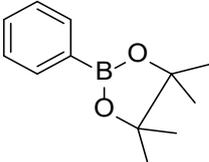
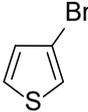
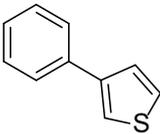
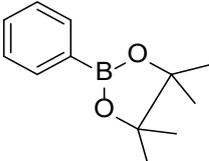
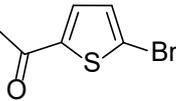
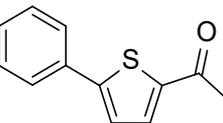
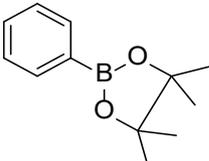
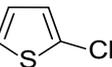
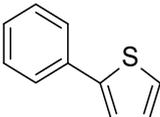
Boronester	Halogenid	Produkt	Überschuss Halogenid Vollst. Umsatz nach [min]	Überschuss Boronester Vollst. Umsatz nach [min]
			30	15
			30	15
			30	15
			30	15

Tabelle 12: Detailscreening 2

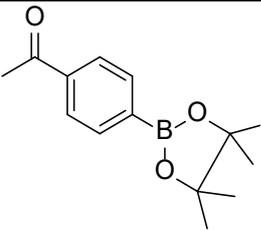
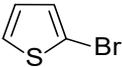
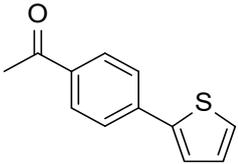
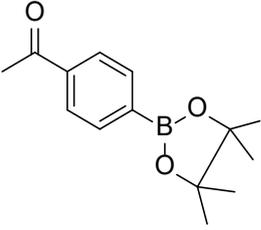
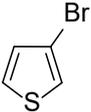
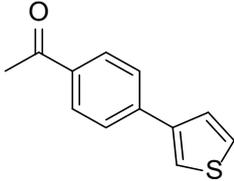
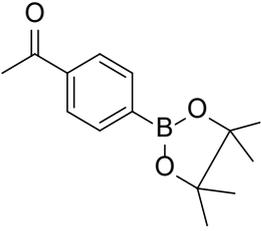
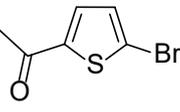
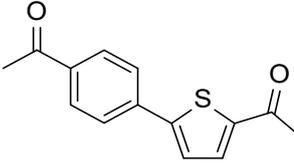
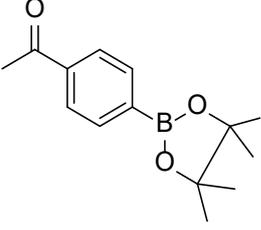
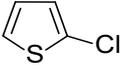
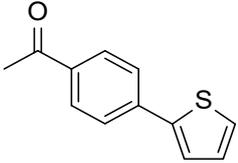
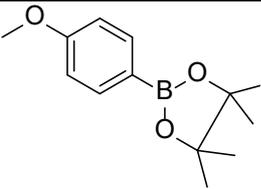
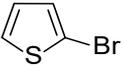
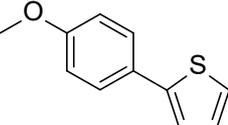
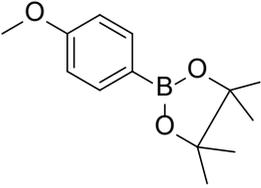
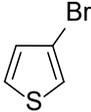
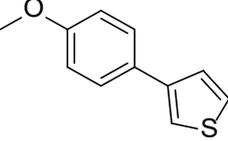
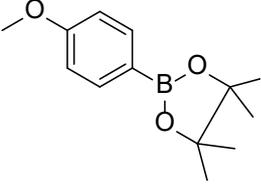
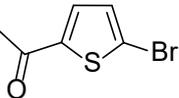
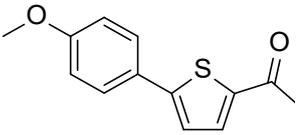
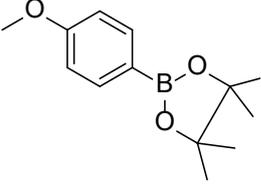
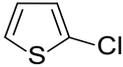
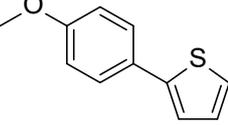
Boronester	Halogenid	Produkt	Überschuss Halogenid Vollst. Umsatz nach [min]	Überschuss Boronester Vollst. Umsatz nach [min]
			30	15
			30	15
			60	60
			30	15

Tabelle 13: Detailscreening 3

Boronester	Halogenid	Produkt	Überschuss	Überschuss
			Halogenid	Boronester
			Vollst. Umsatz nach [min]	Vollst. Umsatz nach [min]
			60	15
			30	15
			30	15
			30	15

C.7.3 Präparatives Detailscreening

Um Aufarbeitungsproblemen und Nebenprodukten Rechnung zu tragen, wurden diese, in Tabelle 11 bis Tabelle 13 aufgelisteten Reaktionen im etwas größeren Maßstab von 1 mmol nochmals durchgeführt, nach einer fixen Reaktionszeit von 1 h mit DCM extrahiert und mittels MPLC über eine kurze Säule gereinigt.

Dabei zeigte sich allerdings, dass es bei diesem vergleichsweise kleinen Modellsubstanzen zu Homokupplungen und Dehalogenierungen kam. Dies ist vor

allem dahingehend bemerkenswert, als dass diese Probleme bei den eigentlichen Zielsystemen, unter diesen ermittelten Bedingungen, gar nicht auftraten.

Die Ausbeuten dieses Screenings bleiben stark hinter den Erwartungen zurück. Zumindest für die Beurteilung, ob ein Katalysator für die OLED-Kupplungsreaktionen geeignet ist, taugen die Ergebnisse der ersten Screenings wiederum sehr gut, durch den offenbar vorhandenen sterischen Anspruch vieler Katalysatorsysteme und die Größe und Sterik der eigentlichen Reaktanden kann, auch wenn Nebenreaktionen auftreten, die Messung der reinen Halogenidabnahme eine bessere Aussage treffen als die isolierte Ausbeute an kleinen Modellsystemen.

Tabelle 14: Präparatives Detailscreening 1

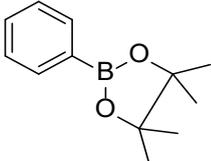
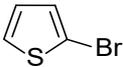
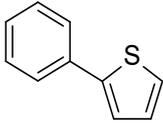
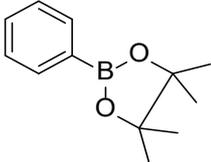
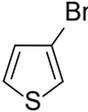
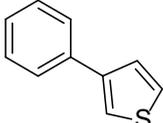
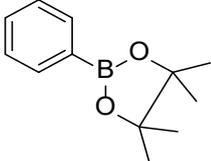
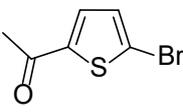
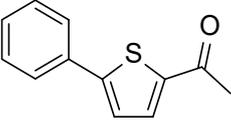
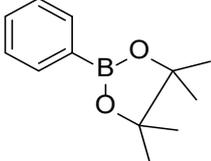
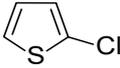
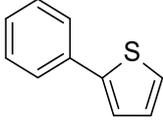
Boronester	Halogenid	Produkt	Ausbeute [%]
			48
			56
			11
			Spuren

Tabelle 15: Präparatives Detailscreening 2

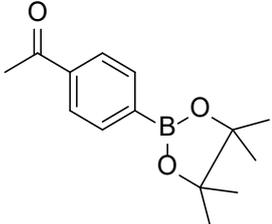
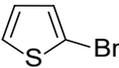
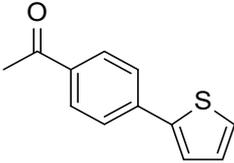
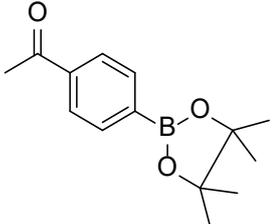
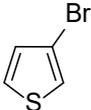
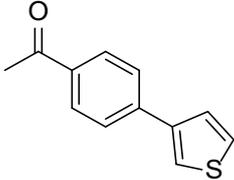
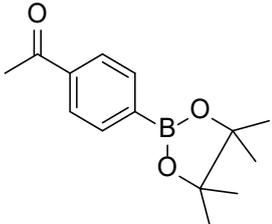
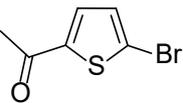
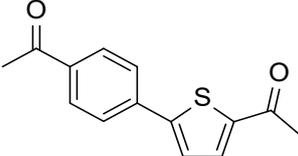
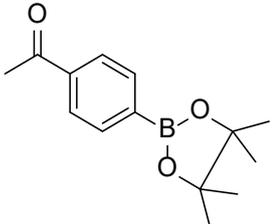
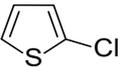
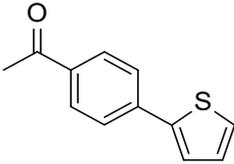
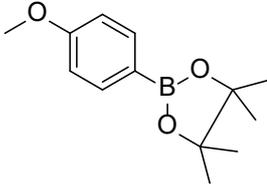
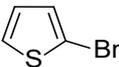
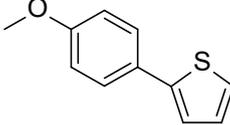
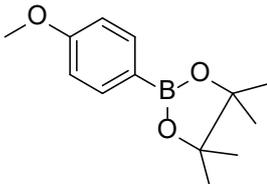
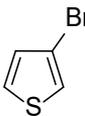
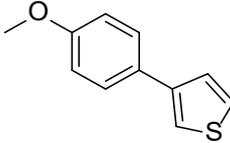
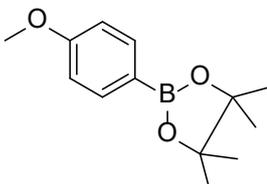
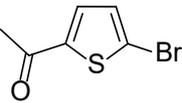
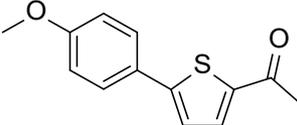
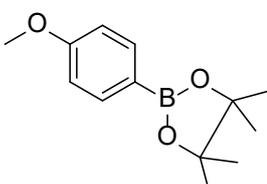
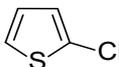
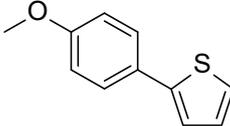
Boronester	Halogenid	Produkt	Ausbeute [%]
			84
			39
			33
			30

Tabelle 16: Präparatives Detailscreening 3

Boronester	Halogenid	Produkt	Ausbeute [%]
			70
			61
			45
			63

C.8 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist im Zuge dieser Arbeit gelungen, eine Reihe von Boronsäuren und -estern auf kostengünstige Weise in hoher Ausbeute und Reinheit zugänglich zu machen. Dies gelang über die Optimierung der klassischen Grignardreaktion unter Vermeidung von Organolithium-Reagentien.

Ein Teil dieser Substanzen wurde verwendet um eine Matrix zu schaffen, mit Hilfe derer die Eignung von Katalysatoren für die Kupplungsreaktionen im Zuge der Synthese von OLED-Materialien abgeschätzt werden kann. Ebenfalls können neue Katalysatoren anhand dieser Matrix mit schon vorhandenen Katalysatorsystemen verglichen werden.

Sowohl der Baseneinfluss als auch die Lösungsmittelwahl stellten sich, wie zu erwarten war, als sehr starke Einflussfaktoren heraus.

Die Nickelkatalysatoren wiesen einige unerwartete Probleme auf. So ist einerseits die Herstellung inklusive der Vorstufen heikler als bei Palladiumkatalysatoren, andererseits wiesen sie, zumindest bei der im Rahmen dieser Arbeit möglichen Tiefe, eine nur sehr selektive Eignung als Kupplungskatalysator auf. Eine generelle Eignung, wie sie zum Beispiel bei **K1** zu beobachten ist, wurde bei den Nickelkomplexen generell nicht beobachtet. Für die entsprechend großtechnische Anwendung soll diese notwendige Abstimmung und Optimierung kein Hindernis sein, für den Forschungsbetrieb allerdings ist ein durchgängig funktionierendes Katalysatorsystem gewünscht.

Das im Überblicks-Screening favorisierte System **K3** / KO^tBu / Isopropanol:Wasser 3:1 wies im präparativen Einsatz mit den Modellsubstanzen unerwartete Schwierigkeiten auf, zur tatsächlichen Synthese wäre hier ein Katalysator wie zB **K1** eher geeignet. Allerdings zeigt dieses System bei den sterisch anspruchsvolleren OLED-Materialien sein volles Potential, wie in sich in weiteren Arbeiten aus der Forschungsgruppe Fröhlich zeigte [28-30].

Durch die ansonsten sehr günstig und umweltfreundlich durchführbare Synthese in Isopropanol:Wasser wäre ein ebenso guter Ansatz, **K3** mittels eines Linkers an eine

Oberfläche zu immobilisieren und so in die Reaktion einzuführen anstatt auf die günstigeren, aber weniger leistungsfähigeren Nickelkomplexe zurückzugreifen.

D Experimenteller Teil

D.1 Allgemeines

D.1.1 Reagenzien und Lösungsmittel

Falls nicht ausdrücklich Gegenteiliges erwähnt ist, wurden alle Reagenzien von kommerziellen Anbietern ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Wasserfreie Lösungsmittel wie Toluol, Methanol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden mittels *PURESOLV*-Anlage von *it-innovative technology inc.* absolutiert. Das kommerziell erhältliche Lithierungsreagens n-BuLi wurde ohne Gehaltsbestimmung unter Verwendung des deklarierten Wertes eingesetzt.

D.1.2 Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Alufolien (Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄) durchgeführt.

D.1.3 Säulenchromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde wenn nicht anders vermerkt auf einem Büchi SepacoreTM Flash System mit folgenden Komponenten durchgeführt:

Pump-System: 2-mal Büchi Pump Module C-605

Büchi Pump Manager C-615

Detektor: Büchi UV Photometer C-635

Fraktionensammler: Büchi Fraction Collector C-660

Die dazugehörigen PP-Kartuschen bzw. Glassäulen wurden mit Kieselgel 60 (Merck, 40-63 µm) gepackt Die jeweiligen Eluenten sind im Einzelnen erwähnt.

D.1.4 GC-MS Messungen

GC-MS Messungen erfolgten mittels GC-MS Kopplung von Thermo Finnigan; Gaschromatograph: Focus GC mit einer BGB5 Säule ($l = 30$ m, $d_i = 0.25$ mm, 0.25 μ m Film, achiral); Massenspektrometer: DSQ II mit Quadrupol (Elektronenstoß-ionisation EI).

D.1.5 GC-Messungen

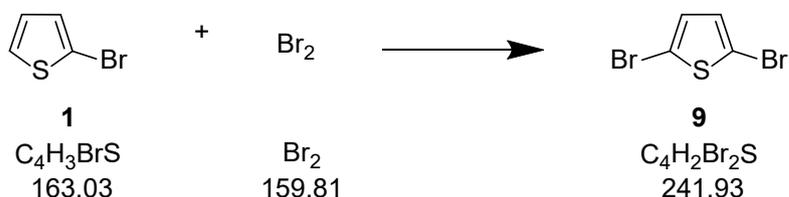
Gaschromatograph: Focus GC mit einer BGB5 Säule ($l = 30$ m, $d_i = 0.25$ mm, 0.25 μ m Film, achiral); Detektor: FID

D.1.6 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DPX-200 bei 200 MHz für ^1H (50 MHz für ^{13}C) sowie auf einem Avance DRX-400 bei 400 MHz für ^1H (100 MHz für ^{13}C) Fouriertransformations-Spektrometer aufgenommen. Die Daten für ^1H - bzw. ^{13}C -Spektren wurden wie folgt angegeben: chemische Verschiebungen in parts per million (ppm) auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) bezogen. Dabei wurde auf das jeweilige Lösungsmittel referenziert nach [31]. Die Multiplizitäten sind wie folgt angegeben: ^1H : s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett sowie m = Multipllett; ^{13}C : s = quartäres C, d = CH, t = CH_2 , q = CH_3 ; Zuordnung aus APT-Experimenten.

D.2 Synthese der Halogenide

D.2.1 2,5-Dibromthiophen

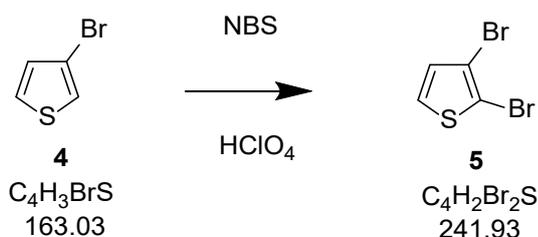


Das Vorgehen erfolgte angelehnt an [32].

In einem Reaktionsgefäß wurde **1** (1 eq., 1.3547 mol, 220.87 g) in 200 mL Chloroform vorgelegt und Br_2 (1 eq., 1.3547 mol, 216.5 g) in 300 mL Chloroform langsam zugetropft, dabei wurde die Temperatur unter 5° C gehalten. Im Anschluss wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, danach wurde mit ges. Natriumbisulfidlösung versetzt, bis keine Reaktion mehr beobachtbar war. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 x 70 mL Chloroform extrahiert, die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und bei 35 mbar destilliert. Es wurden 265 g mit einem Siedepunkt von 103° - 104° C erhalten (82% der Theorie).

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, FID GUS072/30): δ = 6.84 (s, 2H) ppm

D.2.2 2,3-Dibromthiophen



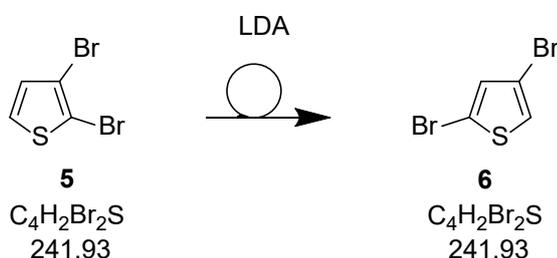
Das Vorgehen erfolgte nach [33].

NBS (1 eq., 0.5 mol, 89.0 g) wurde vorgelegt, mit 250 mL PE versetzt und auf 0° C gekühlt. Perchlorsäure und **4** wurden zügig zugegeben und die Temperatur mittels Kühlung unter 5° C gehalten. Zur Vervollständigung wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt, über eine G3 Glasfilterfritte filtriert, der Filterkuchen mit 200 mL PE gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Es wurde eine Rohausbeute von 118 g erhalten, die Aufreinigung erfolgte durch Destillation bei 82 – 90° C / 10 mbar. Es wurden 107.9 g hellgelbe Flüssigkeit erhalten (82% der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS005/20): $\delta = 7.26$ (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H), 6.92 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , FID GUS005/23): $\delta = 130.3$ (s), 127.2 (s), 114.3 (s), 111.4 (s) ppm

D.2.3 2,4-Dibromthiophen



Das Vorgehen erfolgte nach [33].

Diisopropylamin (1.07 eq., 107 mmol, 10.83 g) wurde in 200 mL abs. THF vorgelegt, unter Ar-Schutzgasatmosphäre gesetzt und auf -90° C gekühlt. Im Anschluss wurde 2.5 M n-BuLi Lösung (1.15 eq., 115 mmol, 46 mL) so zugegeben, dass die Temperatur unter -80° C bleibt und die Reaktionslösung bei dieser Temperatur 1 h lang gerührt, danach wurde **5** in 50 mL abs. THF langsam zugetropft, die Temperatur wiederum unter -80° C haltend. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde bei -80° C gerührt und danach mit MeOH (2 eq., 200 mmol, 16 g) in 50 mL THF verdünnt, tropfenweise gequencht.

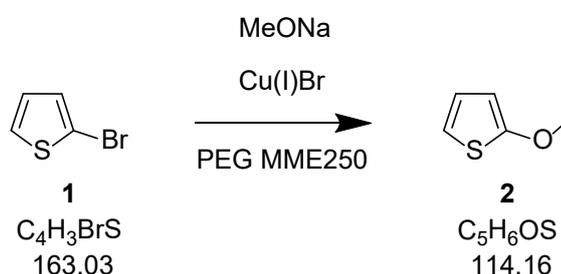
Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend auf 200 mL 2N HCl gegossen und mit 2 x 200 mL PE sowie 3 x 100 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde bei 18 mbar destilliert und wies einen Siedepunkt von 86° - 90° C auf.

Es wurden 17.6 g erhalten (73% der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID GUS006/50): δ = 7.15 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 1.6 Hz, 1H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID GUS006/53): δ = 132.1 (s), 124.5 (s), 113.2 (s), 109.6 (s) ppm

D.2.4 2-Methoxythiophen



Das Vorgehen erfolgte nach [34].

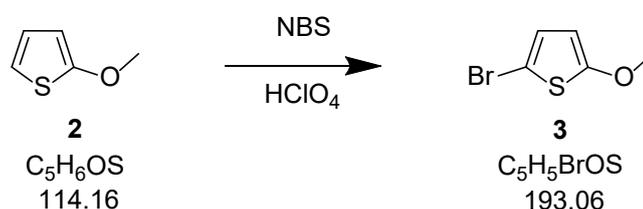
Natrium (2 eq., 1 mol, 22.99 g) wurde in abs. Methanol (225 mL) gelöst, sodass eine 30 %ige Natriummethanolatlösung entstand. Es wurden Cu(I)Br (0.02 eq., 10 mmol, 1.435 g), PEG MME 250 (0.05 eq., 25 mmol, 6.25 g) und 2-Bromthiophen (1 eq., 500 mmol, 81.53 g) im Reaktionsgefäß vorgelegt und mit der Natriummethanolatlösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf Rückfluss erhitzt und 10 h gekocht. Der Reaktionsfortschritt wurde per GC-MS auf ca. 80% ermittelt, daher wurde weitere 24 h auf Rückfluss erhitzt. Da sich der Umsatz nicht erhöhte wurde Cu(I)Br nachgegeben und nochmals 24 h gekocht. Da sich der Umsatz nicht mehr änderte wurde die Reaktion mit 150 mL gesättigter Natriumchloridlösung gequenchet, über Hylo filtriert,

das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer größtenteils entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch mit 11 x 100 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt, die restliche Menge von **1** wurde durch Kühlen auf -80° C und Zugabe von 33.5 mL 2.5M n-BuLi Lösung zu Thiophen umgesetzt und konnte so abdestilliert werden. Dazu wurde die Reaktionslösung nach Zugabe von n-BuLi langsam auf Raumtemperatur gebracht, mit Wasser versetzt und anschließend getrocknet.

Das Gemisch wurde bei 67 mbar destilliert, es wurden 18.5 g einer farblosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 58 – 65° C erhalten (32 % der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID GUS024/40): δ = 6.72 (dd, J = 5.8, 3.7 Hz, 1H), 6.54 (dd, J = 5.8, 1.4 Hz, 1H), 6.20 (dd, J = 3.7, 1.4 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H) ppm

D.2.5 2-Brom-5-methoxythiophen



Das Vorgehen erfolgte nach [33].

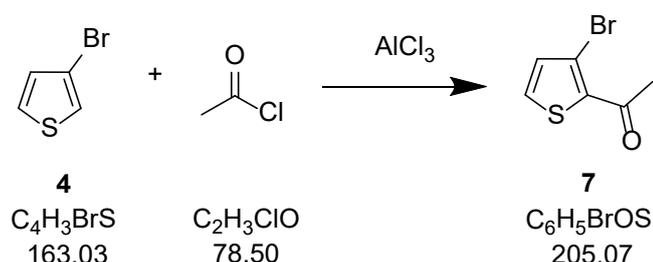
NBS (1 eq., 162 mmol, 18.52 g) wurde in einen Kolben vorgelegt und mit 50 mL PE versetzt, die Reaktionslösung wurde anschließend auf -5° C gekühlt und es wurde 2-Methoxythiophen (1 eq., 162 mmol, 18.52 g) sowie 70 %ige Perchlorsäure (0.008 eq., 1.4 mmol, 0.02 g) zugegeben. Durch Kühlung wurde die Reaktionstemperatur unter 40° C gehalten, nach Abklingen der Wärmetönung wurde das Reaktionsgemisch noch über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt.

Im Anschluss wurde 0.5 g Kaliumcarbonat zugegeben und nach 1 h wurde die Reaktionslösung mittels einer G3 Glassinternutsche abfiltriert und der Filterkuchen mit 200 mL PE nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt,

das so erhaltene Rohprodukt wurde anschließend bei 25 mbar destilliert. Es wurden 24.5 g klarer Flüssigkeit erhalten (78% der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, FID GUS025/100): $\delta = 6.69$ (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 5.97 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H), 3.85 (s, 3H) ppm

D.2.6 1-(3-Brom-2-thienyl)ethan-1-on

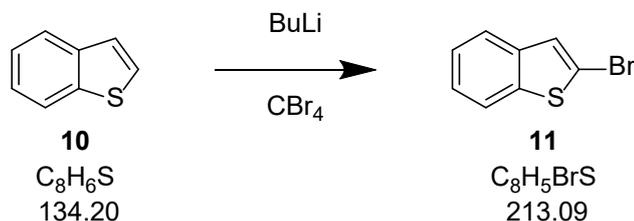


Die Synthese erfolgte nach [35].

In ein Reaktionsgefäß wurde AlCl_3 (1.2 eq., 30 mmol, 4 g) vorgelegt, mit Ar gespült, mit 20 mL abs. CH_2Cl_2 versetzt und auf -10°C gekühlt. Acetylchlorid (1.1 eq., 27.5 mmol, 2.159 g) wurde tropfenweise zugegeben, sodass die Temperatur unter -5°C blieb, nach vollendeter Zugabe wurde 30 min gerührt. 3-Bromthiophen (1 eq., 25 mmol, 4.076 g) wurde langsam zugetropft, anschließend wurde 30 min bei -10°C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf -10°C gekühlt, mit 10 mL 2 N HCl Lösung gequench, weitere 3 h gerührt und mit 20 mL Wasser und 3 x 50 mL Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 50 mL gesättigter NaHCO_3 Lösung gewaschen, die NaHCO_3 Lösung mit 30 mL DCM rückgewaschen, und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt; es wurden 5.07 g sauberes Produkt erhalten (99 % der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS027/10): $\delta = 7.51$ (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 2.68 (s, 3H) ppm

D.2.7 2-Brombenzo[b]thiophen



Das Vorgehen erfolgte nach [33].

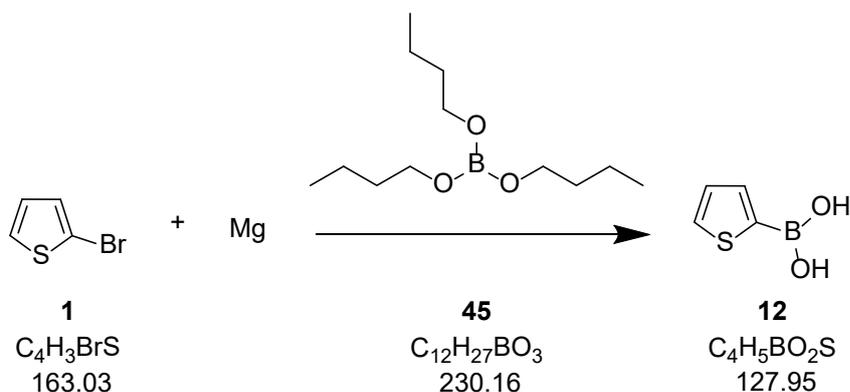
Es wurde **10** (1 eq., 100 mmol, 13.4 g) in 130 mL abs. THF vorgelegt, unter Ar-Schutzgasatmosphäre gesetzt und auf -80°C gekühlt, danach wurde 2.5 M n-BuLi Lösung (1 eq., 100 mmol, 40 mL) so zugetropft dass die Temperatur nicht über -70°C steigt. Die Reaktionslösung wurde 90 min rühren gelassen und Tetrabrommethan (1 eq., 100 mmol, 33.2 g), in 60 mL abs. THF gelöst, wurde zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde mit 200 mL gesättigter Natriumchloridlösung gequench und mit 5 x 50 mL Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden gesammelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in DCM aufgenommen, mit Aktivkohle 3 Tage lang gerührt und über Hyflo filtriert. Der erhaltene braune Feststoff wurde anschließend mittels Kugelrohrdestillation bei 15 mbar/ 170°C gereinigt. Es wurden 15.8 g eines weißen Feststoffs erhalten (74% der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS007/40): $\delta = 7.81 - 7.64$ (m, 2H), $7.43 - 7.28$ (m, 3H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , FID GUS007/41): $\delta = 141.0$ (s), 139.6 (s), 126.6 (s), 124.8 (s), 124.5 (s), 122.8 (s), 121.6 (s), 115.5 (s) ppm

D.3 Synthese der Boronsäuren und -ester

D.3.1 Thiophen-2-boronsäure

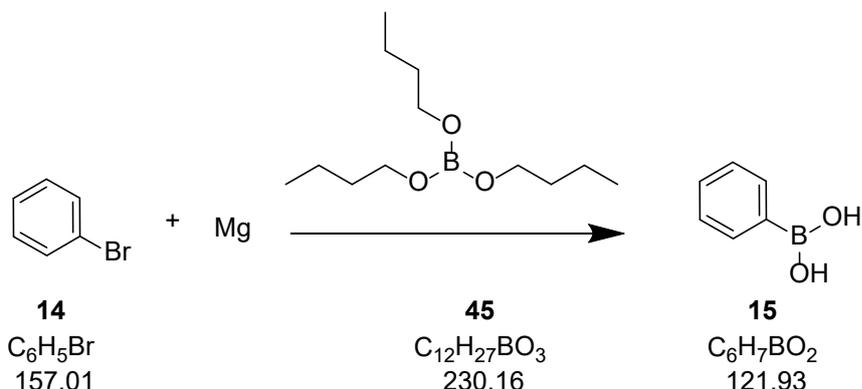


In einen getrockneten Kolben wurde Mg (1.1 eq., 220 mmol, 5.35 g) vorgelegt, unter Ar-Schutzgasatmosphäre gesetzt und mit abs. THF bedeckt. Zum Start der Grignardreaktion wurde **1** (1 eq., 200 mmol, 32.61 g) pur zugetropft und bei ausgeschalteter Rührung mittels einer Heißluftpistole gezielt Hitze zugeführt. Nach Start der Reaktion wurde restliches **1** mit 40 mL abs. THF verdünnt und tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h lang gerührt, anschließend auf unter -70°C gekühlt, mit nochmals 50 mL abs. THF verdünnt und tropfenweise mit purem **45** (1 eq., 200 mmol, 46.0 g) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren im Lauf mehrerer Stunden langsam auf Raumtemperatur gebracht und anschließend mit 40 mL Wasser und 120 mL 2 N HCl gequenchet.

Die Reaktionslösung wurde mit 70 mL PE und 4 x 70 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es wurde eine Rohausbeute von 13.7 g erhalten und aus Wasser umkristallisiert.

Es wurden 7.45 g weißes Pulver erhalten (29 % der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆, FID GUS010/30): δ = 8.18 (bs, 2H), 7.73 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 7.16 (dd, J = 4.6, 3.5 Hz, 1H) ppm

D.3.2 Phenylboronsäure

Das Vorgehen erfolgte nach [37].

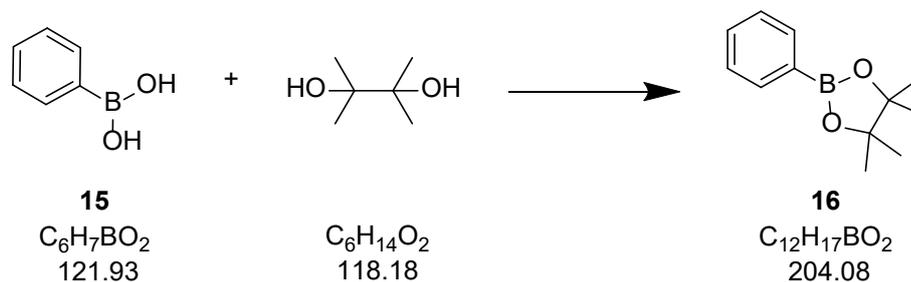
In einen getrockneten Kolben wurde Mg (1.1 eq., 0.33 mmol, 8.02 g) eingewogen und unter Ar-Schutzgasatmosphäre mit abs. THF bedeckt. Zum Start der Grignardreaktion wurde **14** pur zugetropft und bei ausgeschalteter Rührung mittels einer Heißluftpistole gezielt Hitze zugeführt. Nach Start der Reaktion wurde restliches **14**, mit 50 mL abs. THF verdünnt, tropfenweise zugegeben und nach vollständiger Zugabe wurde 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf unter $-20^\circ C$ gekühlt und **45** tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren im Lauf mehrerer Stunden langsam auf Raumtemperatur gebracht und anschließend mit 50 mL Wasser und 80 mL 2 N HCl gequenchet. Die Reaktionslösung wurde mit 4 x 60 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abgezogen und der erhaltene Feststoff aus Wasser umkristallisiert.

Es wurden 22.1 g erhalten (61 % der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆, FID GUS030/30): $\delta = 7.96 - 7.84$ (m, 2H), $7.43 - 7.30$ (m, 3H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, DMSO-d₆, FID MFR005/63): $\delta = 133.5$ (s, 2C), 129.4 (s, 1C), 127.4 (s, 2C) ppm

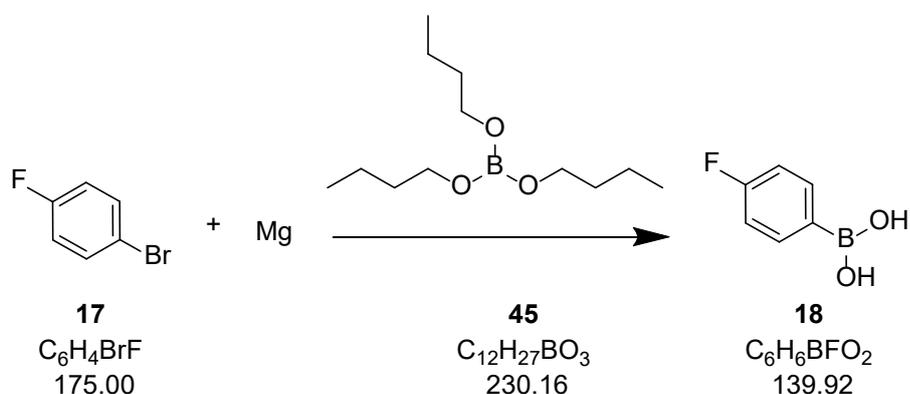
D.3.3 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan



Pinakol (1 eq., 103.5 mmol, 12.23 g), **15** (1 eq., 103.5 mmol, 13.66 g) und 3.3 g Natriumsulfat wurden in ein Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 150 mL abs. THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, wegen noch trüber Lösung wurden nochmals 2 g Natriumsulfat nachgegeben. Nach 2 Tagen wurde die Reaktionslösung durch eine G3 Glassinternutsche abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Zur Reinigung wurde aus n-Hexan umkristallisiert, zur weiteren Reinigung wurde über Kieselgel filtriert. Es wurden 18.8 g farblose Kristalle erhalten (86 % der Theorie).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS031/60): $\delta = 7.86 - 7.77$ (m, 2H), $7.52 - 7.31$ (m, 3H), 1.35 (s, 12H) ppm

D.3.4 4-Fluorphenylboronsäure

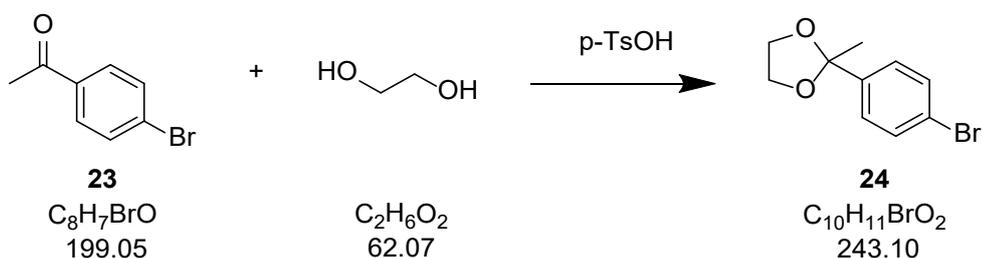


In einen getrockneten Kolben wurde Mg (1.05 eq., 52.5 mmol, 1.28 g) eingewogen und unter Ar-Schutzgasatmosphäre mit abs. Et₂O bedeckt. Zum Start der Grignardreaktion wurde **17** (1 eq., 200 mmol, 32.61 g) pur zugetropft und bei ausgeschalteter Rührung mittels einer Heißluftpistole gezielt Hitze zugeführt. Nach Start der Reaktion wurde restliches **17**, mit 30 mL abs. Et₂O verdünnt, tropfenweise zugegeben und nach vollständiger Zugabe wurde 15 min lang auf Rückfluss erhitzt und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf unter -70° C gekühlt und **45** (1.2 eq., 240 mmol, 55.24 g) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren im Lauf mehrerer Stunden langsam auf Raumtemperatur gebracht und anschließend mit 25 mL Wasser und 50 mL 2 N HCl bei -50° C gequencht. Die Reaktionslösung wurde mit 3 x 25 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abgezogen und der erhaltene Feststoff aus Wasser umkristallisiert.

Es wurden 3.1 g erhalten (44% der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆, FID GUS013/30): δ = 8.04 – 7.77 (m, 2H), 7.29 – 7.07 (m, 2H) ppm

D.3.5 2-(4-Bromophenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan



Die Synthese erfolgte nach [38].

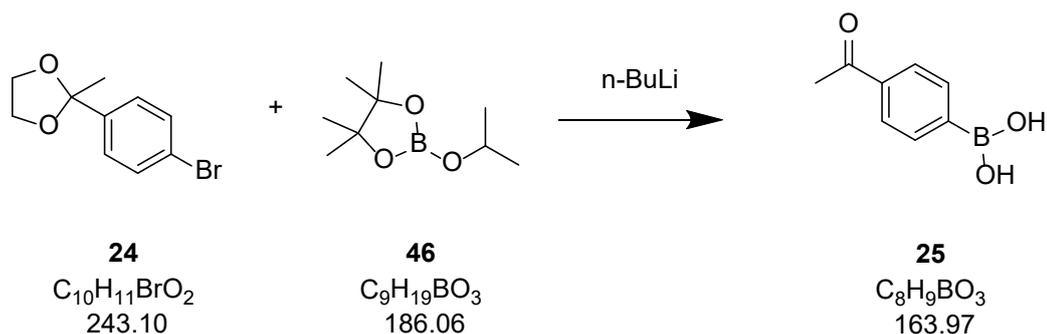
Es wurden **23** (1 eq., 125 mmol, 24.88 g), Ethylenglykol (1.5 eq., 187 mmol, 11.61 g) und p-TsOH (0.05 eq., 6.25 mmol, 1.08 g) in 250 mL Toluol gelöst, auf Rückfluss erhitzt und entstehendes Wasser mittels eines Wasserabscheiders entfernt. Nach 24 h wurde

nochmals Ethylenglykol zugegeben (1 eq, 125 mmol, 7.76 g) und die Reaktion weitere 2 Tage fortgesetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC-MS beobachtet. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und 2 x 50 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde 2 x in 50 mL PE umkristallisiert und heiß abfiltriert.

Es wurden 18.6 g in 2 Fraktionen erhalten (61 % der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆, FID GUS035/30): δ = 7.53 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.07 – 3.88 (m, 2H), 3.77 – 3.57 (m, 2H), 1.53 (s, 3H) ppm

D.3.6 4-Acetylphenylboronsäure



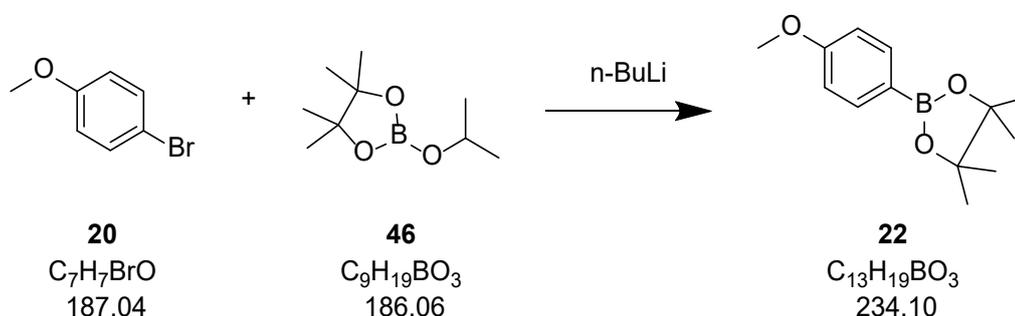
In ein Reaktionsgefäß wurde unter Ar-Schutzgasatmosphäre **24** (1 eq., 10 mmol, 2.431 g) vorgelegt und auf -90° C gekühlt. Im Anschluss wurde 2.5 M n-BuLi Lösung (1.25 eq., 12.5 mmol, 5 mL) zugetropft, sodass die Temperatur unter -70° C blieb. Die Reaktionslösung wurde bei -80° C 2 h lang gerührt, danach wurde **46** zugegeben und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt, mit DCM aufgenommen und mit 50 mL 1 N HCl über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wies laut NMR sowohl Boronsäure als auch den Boronsäurepinakolester auf, daher wurde das Rohprodukt wieder in 70 mL Et₂O aufgenommen und mit 45 mL 4 N HCl 2 Tage lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Et₂O extrahiert, mit

Natriumsulfat getrocknet und mittels Säulenchromatographie mit PE:EE 10:1 bis 2:1 gereinigt.

Es wurden 1.6 g Produkt erhalten (98 % der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS037/40): $\delta = 7.97 - 7.85$ (m, 4H), 2.61 (s, 3H), 1.36 (s, 12H) ppm

D.3.7 2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan

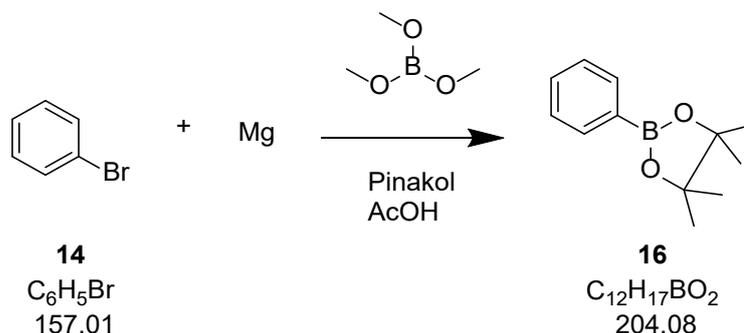


Unter Ar-Schutzgasatmosphäre wurde **20** (1 eq., 10 mmol, 3.03 g) in 20 mL THF vorgelegt und auf -80°C gekühlt, 2.5 M n-BuLi Lösung (1.25 eq., 12.5 mmol, 5 mL) wurde langsam zugetropft, nach Zugabe wurde 2 h lang bei -80°C weitergerührt. **46** (1.25 eq., 12.5 mmol, 2.33 g) wurde zugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zur Trockene eingengt, mit DCM und Wasser aufgenommen und mit 2 x 50 mL DCM extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE:EE, 0 – 18 % EE, gereinigt.

Es wurden 1.8 g erhalten (77 % der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, DMSO-d_6 , FID GUS038/40) $\delta = 7.61$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 1.27 (s, 12H) ppm

D.3.8 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan

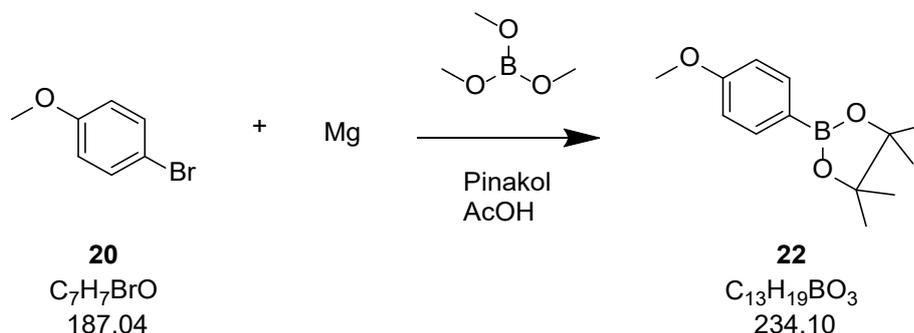


Die Synthese erfolgte entsprechend [39].

Magnesium (1.1 eq., 275 mmol, 6.68 g) wurde in ein trockenes Reaktionsgefäß gegeben, mit Ar-Schutzgasatmosphäre versehen, mit einem kleinen Körnchen Iod versetzt und mit abs. THF überschichtet. Zum Start der Reaktion wurde **14** (1 eq., 250 mmol, 39.25 g) pur zugetropft und mit einer Heißluftpistole punktuell erwärmt. Nach Start der Reaktion wurde **14** mit 100 mL THF verdünnt und so zugetropft, dass ein Rückfluss erkennbar war. Nach vollständiger Zugabe von **14** wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wurde die Reaktionslösung auf $-70^\circ C$ gekühlt und Trimethylborat (1 eq., 250 mmol, 25.98 g) in 200 mL abs. THF zugetropft, anschließend wurde die Reaktion langsam erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde Pinakol (1 eq., 250 mmol, 29.54 g) in 100 mL abs. THF langsam zugetropft und 1 h gerührt, danach wurden 50 mL Eisessig zugegeben und weitere 30 min gerührt. Im Anschluss wurde mit ges. Ammoniumchloridlösung gequenchet, mit 3 x 400 mL DCM extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde durch Kugelrohrdestillation bei 13 mbar und $90^\circ - 130^\circ C$ gereinigt. Es wurden 46.23 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten (91 % der Theorie).

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, FID GUS045/50): $\delta = 7.87 - 7.77$ (m, 2H), $7.53 - 7.31$ (m, 3H), 1.35 (s, 12H) ppm

D.3.9 2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan



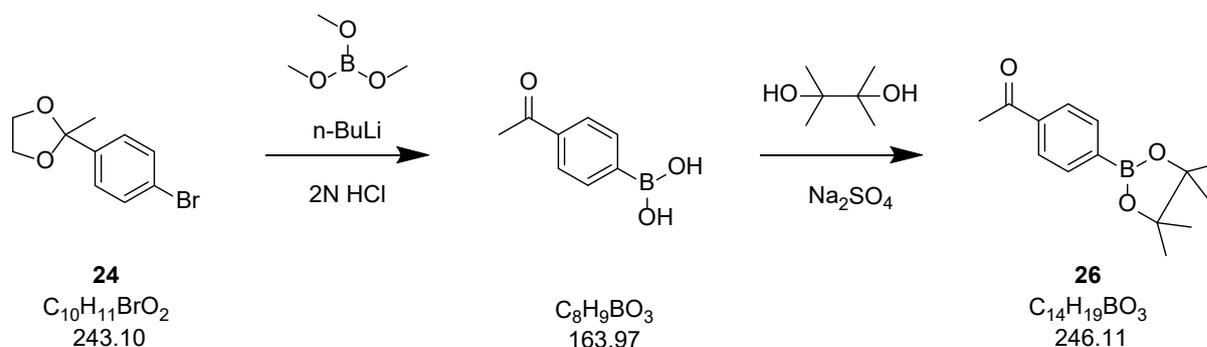
Die Synthese erfolgte nach [39].

Magnesium (1.05 eq., 52.5 mmol, 1.28 g) wurde in ein trockenes Reaktionsgefäß gegeben, mit Ar-Schutzgasatmosphäre versehen, mit einem kleinen Körnchen Iod versetzt und mit abs. THF überschichtet. Zum Start der Reaktion wurde **20** (1 eq., 50 mmol, 9.35 g) pur zugetropft und mit einer Heißluftpistole punktuell erwärmt. Nach Start der Reaktion wurde **20** mit 50 mL THF verdünnt und so zugetropft dass ein Rückfluss erkennbar war. Nach vollständiger Zugabe von **20** wurde 30 min auf Rückfluss erhitzt, danach wurde die Reaktionslösung auf -80°C gekühlt und Trimethylborat (1 eq., 50 mmol, 5.20 g) in 80 mL abs. THF zugetropft, anschließend wurde die Reaktion langsam erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde Pinakol (1eq., 50 mmol, 5.91 g) in 60 mL abs. THF langsam zugetropft und 30 min gerührt, danach wurden 20 mL Eisessig in 80 mL THF zugegeben und weitere 6 h gerührt. Im Anschluss wurde mit 50 mL ges. Ammoniumchloridlösung gequench, mit 3 x 200 mL DCM extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde durch Kugelrohrdestillation bei 13 mbar und $130^\circ - 150^\circ\text{C}$ gereinigt. Es wurden 10.34 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten (88 % der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS044/20): $\delta = 7.75$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.33 (s, 12H) ppm

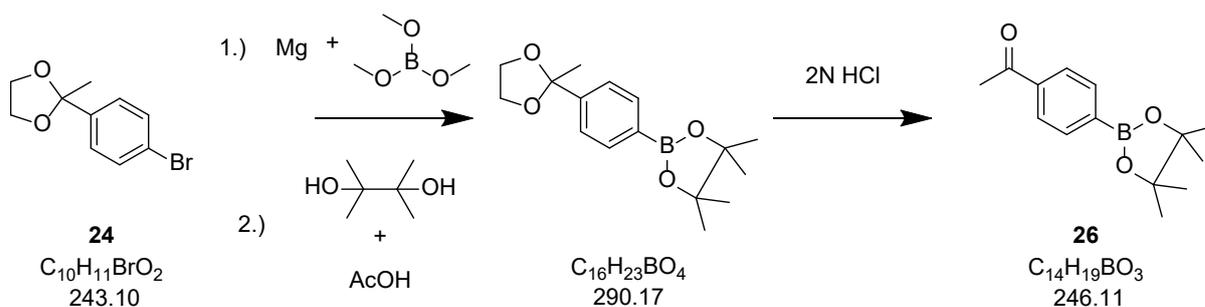
D.3.10 1-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]ethan-1-on

Nachfolgend sind zwei Methoden zur Herstellung von **26** gezeigt.



Method 1: In ein Reaktionsgefäß wurde unter Ar-Schutzgasatmosphäre **24** (1 eq., 30 mmol, 7.29 g) in 60 mL abs. THF vorgelegt, auf -80°C gekühlt und mit 2.5 M n-BuLi Lösung (1.1 eq., 33 mmol, 13.2 mL) versetzt sodass die Temperatur unter -60°C bleibt. Es wurde noch 2.5 h gerührt, danach wurde wieder auf -80°C gekühlt und Trimethylborat (1 eq., 30 mmol, 3.12 g) zugetropft, danach wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt, mit 100 mL DCM aufgenommen und mit 75 mL 2N HCl 48 h gerührt. Danach wurden die Reaktionslösung mit 3 x 75 mL DCM extrahiert, mit 50 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der erhaltene Feststoff (1 eq., 22 mmol, 3.68 g) wurde mit 70 mL abs. Et₂O aufgenommen und mit Pinakol (1.2 eq., 27 mmol, 3.18 g) sowie einem Überschuss Natriumsulfat 24 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine G3 Glassinternutsche filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und über 250 g Kieselgel mit DCM filtriert. Es wurden 3.62 g **26** erhalten (49 % der Theorie).



Methode 2: Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [39].

In einen getrockneten Kolben wurde Mg (1.1 eq., 80 mmol, 1.95 g) eingewogen und unter Ar-Schutzgasatmosphäre mit abs. THF bedeckt. Zum Start der Grignardreaktion wurde **24**, in 70 mL THF gelöst, zugetropft und bei ausgeschalteter Rührung mittels einer Heißluftpistole gezielt Hitze zugeführt sowie etwas Iod zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde 1 h lang auf Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf unter -70°C gekühlt und Trimethylborat (1 eq., 73 mmol, 7.59 g), in 20 mL THF, tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren im Lauf mehrerer Stunden langsam auf Raumtemperatur gebracht, anschließend wurde Pinakol (1 eq., 10 mmol, 1.18 g) in 40 mL THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 15 min lang gerührt, danach wurden 30 mL Eisessig, 50 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung und 50 mL Wasser zugegeben und weitere 6 h gerührt.

Am Rotationsverdampfer wurde das THF entfernt und anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 3 x 100 mL Chloroform extrahiert, mit wenig Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, es wurden 18.4 g Rohprodukt erhalten.

Zur Entschützung wurde das erhaltene Rohprodukt in 180 mL THF aufgenommen und mit 200 mL 2N HCl 2 Tage lang gerührt, der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC-MS überprüft. Anschließend wurde das THF am Rotationsverdampfer entfernt, die verbleibende Reaktionslösung wurde mit DCM extrahiert und mit Wasser gewaschen, danach wurden die so erhaltenen organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Zur weiteren Reinigung wurde eine Kugelrohrdestillation bei 4×10^{-2} mbar und 160°C durchgeführt.

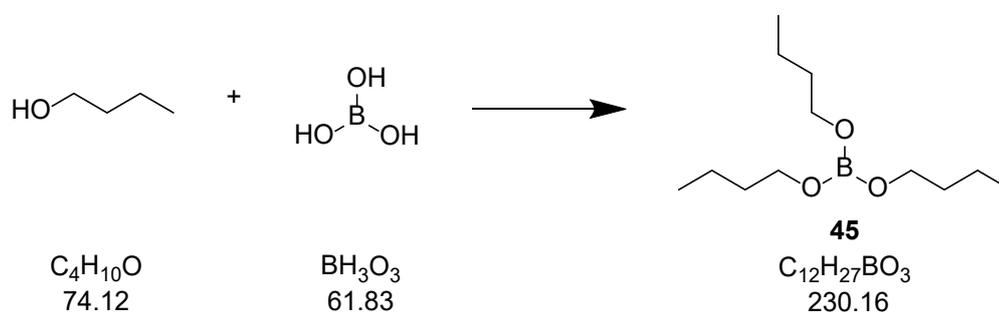
Es wurden 11.8 g erhalten (66 % der Theorie).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS048/20): $\delta = 7.96 - 7.85$ (m, 4H), 2.60 (s, 3H), 1.35 (s, 12 H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID GUS048/23): $\delta = 198.6$ (s, 1C), 139.1 (s, 1C), 135.0 (s, 2C), 127.4 (s, 2C), 84.3 (s, 2C), 26.9 (s, 1C), 25.0 (s, 4C) ppm

Das zu erwartende Signal bei ca. 136 ppm des B-C konnte nicht detektiert werden.

D.3.11 Tributylborat

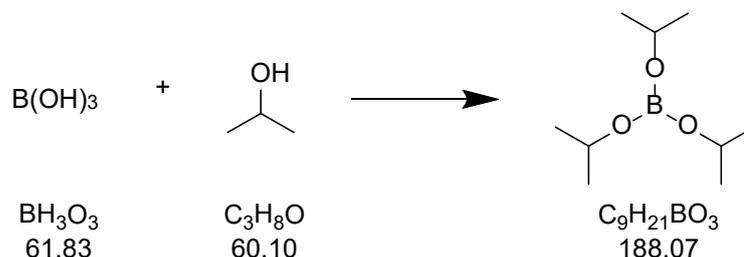


Borsäure (1 eq., 2.2 mol, 136 g) wurde mit BuOH (6 eq., 13.2 mol, 978.3 g) vorgelegt und auf Rückfluss erhitzt, entstehendes Wasser wurde mittels eines Wasserabscheiders entfernt. Nach 20 h war kein Wasser im Wasserabscheider mehr beobachtbar, das restliche BuOH wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde mittels Vakuumdestillation bei 17 mbar gereinigt und wies einen Siedepunkt von 116° C auf.

Es wurden 522 g erhalten (95 % der Theorie).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS000/40): $\delta = 3.76$ (t, J = 6.4 Hz, 6H), 1.62 – 1.23 (m, 12H), 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 9H) ppm

D.3.12 Triisopropylborat

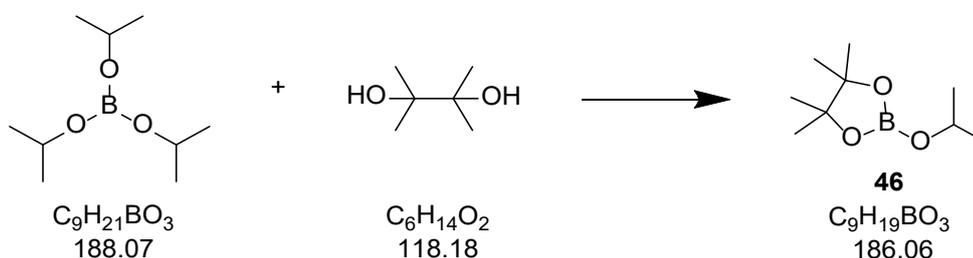


Borsäure (1 eq., 2.62 mol, 162 g) wurde mit Isopropanol (7.4 eq., 19.48 mol, 1.17 kg, 1.5 L) und 3 L Benzol in einem Kolben mit Wasserabscheider erhitzt und 1 Woche auf Rückfluss erhitzt. Nachdem kein Wasser mehr abdestilliert wurde, wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend bei 200 mbar destilliert, das Produkt wies dabei einen Siedepunkt von 84 – 93° C auf. Es wurden 262 g erhalten, (53 % der Theorie).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID HTL003/40): δ = 4.24 (septett, J = 6.14 Hz, 3H), 1.03 (d, J = 6.06 Hz, 18H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID HTL003/43): δ = 64.88, 24.53 ppm

D.3.13 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan



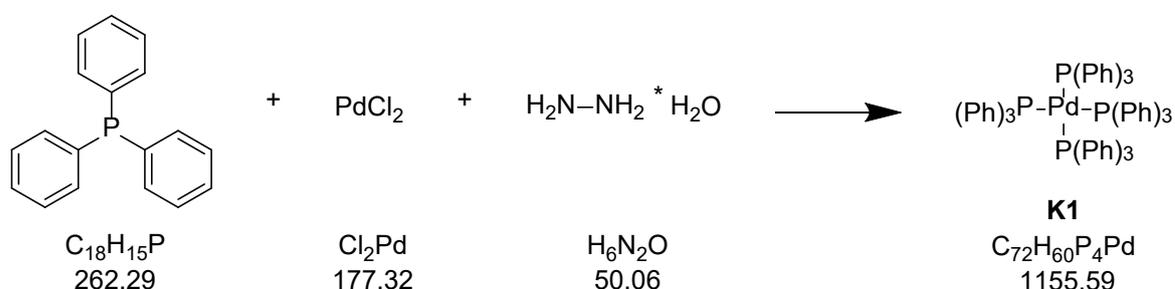
Triisopropylborat (1 eq., 130 mmol, 15.3 g) wurde mit Pinakol (1.02 eq., 133 mmol, 25 g) und 180 mL n-Hexan in einen Kolben eingewogen und auf einer Destillationskolonne unter Ar-Atmosphäre auf Rückfluss erhitzt. Das entstehende

Azeotrop wurde abdestilliert, der Rückstand wurde bei 50 mbar und einem Siedepunkt von 90° - 92° C destilliert. Es wurden 10.4 g erhalten (43 % der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID HTL003/60): δ = 4.33 (septett, J = 6.14 Hz, 1H), 1.24 (s, 12H), 1.20 (d, J = 6.16 Hz, 6H) ppm

D.4 Synthese der Katalysatoren

D.4.1 Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (K1)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [40].

PdCl₂ (1.00 eq., 5.5 mmol, 0.975 g) und PPh₃ (5.00 eq., 27.5 mmol, 7.213 g) wurden vorgelegt und unter Ar-Schutzgasatmosphäre gesetzt. 70 mL DMSO-d₆ wurden zugegeben und bei Raumtemperatur 30 min gerührt.

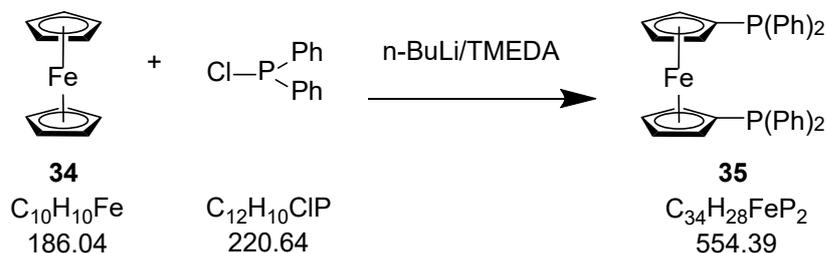
Die Temperatur wurde auf 120° C erhöht, bis der gesamte Feststoff gelöst war, anschließend wurde 15 min ohne Heizung gerührt und bei 70° C Hydrazinhydrat (4.00 eq., 22 mmol, 1.101 g) zügig zugegeben.

Die abgekühlte Suspension wurde mit einer Glassinternutsche abfiltriert und mit 2 x 10 mL Ethanol und 2 x 10 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Es wurden 5.86 g **K1** erhalten (92% der Theorie).

Die Analytik gestaltete sich als schwierig, da sich die Substanz im NMR-Lösungsmittel zersetzt, daher musste auf eine Vergleichsmessung mit einem kommerziellem Produkt (Sigma-Aldrich) zurückgegriffen werden.

D.4.2 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen



Die Synthese erfolgte entsprechend [33].

34 (1 eq., 91.4 mmol, 17 g) wurde vorgelegt, 450 mL absolutes n-Hexan unter Ar-Schutzgasatmosphäre zugegeben, 2.5 M n-BuLi Lösung in n-Hexan (2.14 eq., 196 mmol, 78.2 mL) portionsweise zugegeben, sodass kein Temperaturanstieg bemerkbar war. TMEDA (2.06 eq., 188 mmol, 28.1 mL) wurde zugegeben, anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluss gekocht.

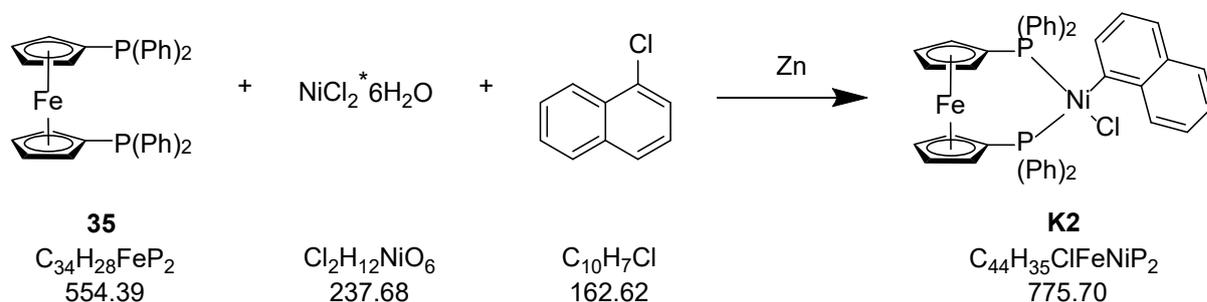
Die Reaktionsmischung wurde nach Zugabe von weiteren 200 mL abs. THF auf -45°C gekühlt und Chlordiphenylphosphin (2.18 eq., 200 mmol, 32.5 mL) wurden, mit 70 mL THF verdünnt, zugetropft, sodass die Temperatur unter -45°C blieb. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, das Reaktionsgemisch anschließend am Rotationsverdampfer auf ca. 200 mL Gesamtvolumen eingeeengt, mit einer G3 Glassinternutsche abfiltriert und der so erhaltene Feststoff mit jeweils 100 mL 2N HCl, Wasser, EtOH und Et₂O gewaschen.

Nach Trocknung wurden 41 g Rohausbeute erhalten, diese wurden in 600 mL Ligroin und Toluol (2:1, V/V) umkristallisiert, aus der ersten Fraktion wurden 26.4 g gewonnen (52 % der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID GUS004/50): δ = 7.39 - 7.27 (m, 20 H), 4.30 - 4.24 (m, 4 H), 4.04 - 3.99 (m, 4 H) ppm

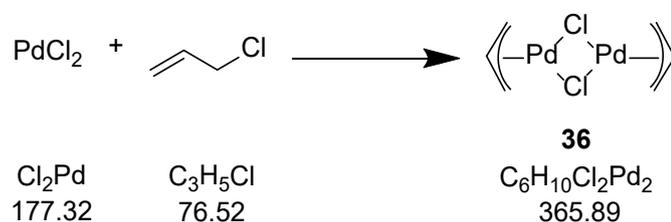
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID GUS004/53): δ = 139.0 (d, J = 9.8 Hz), 133.5 (d, J = 19.4 Hz), 128.2 (d, J = 7.1 Hz), 76.8 (d, J = 7.4 Hz), 73.8 (d, J = 14.6 Hz) ppm

D.4.3 [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-P,P']chloro-1-naphthalenylnickel (K2)



In einem Reaktionsgefäß wurde 1-Chlornaphthalin (10 eq., 200 mmol, 32.52 g) und **35** (1.1 eq., 22 mmol, 12.20 g) in 100 mL Toluol vorgelegt und unter Ar-Atmosphäre Nickelchlorid (1 eq., 20 mmol, 4.75 g) in 50 mL entgastem Ethanol zugetropft, anschließend wurde auf Rückfluss erhitzt und Zinkstaub (3 eq., 60 mmol, 3.92 g) zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt, anschließend wurde der gebildete Niederschlag über eine G3-Glassinternutsche abfiltriert und in 200 mL einer Mischung aus 2N HCl und Ethanol (1:1, v/v) suspendiert und mehrere Stunden gerührt. Der Feststoff wurde über eine G3 Glassinternutsche abfiltriert und mit 2N HCl, EtOH, Toluol und Et₂O nachgewaschen. Es wurden 7 g festes Produkt erhalten (45 % der Theorie).

D.4.4 Di-μ-chlorobis(η³-2-propenyl)dipalladium

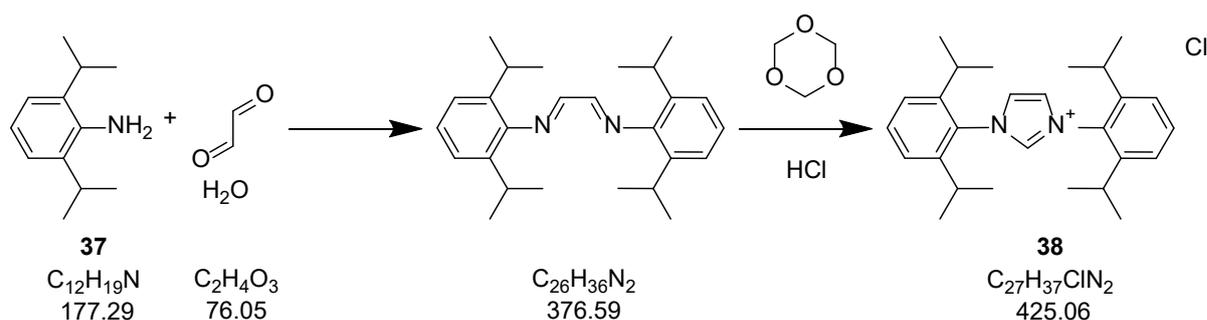


Das Vorgehen erfolgte nach [24].

500 mL Wasser wurden 30 min mit Ar entgast, anschließend wurde im Argon-Gegenstrom Palladiumchlorid (1 eq., 20 mmol, 3.54 g) und Kaliumchlorid (2 eq., 40 mmol, 2.982 g) zugegeben. Zum vollständigen Lösen wurde 1 h gerührt, anschließend wurde Allylchlorid (3 eq., 60 mmol, 4.569 g) zugegeben und 48 h gerührt. Im Anschluss wurde mit 4 x 400 mL Chloroform extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 3.7 g **36** erhalten (100 % der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , FID GUS057/30): $\delta = 5.46$ (tt, $J = 12.2, 6.7$ Hz, 1H), 4.11 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.04 (d, $J = 12.1$ Hz, 2H) ppm

D.4.5 1,3-Bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1*H*-imidazoliumchlorid



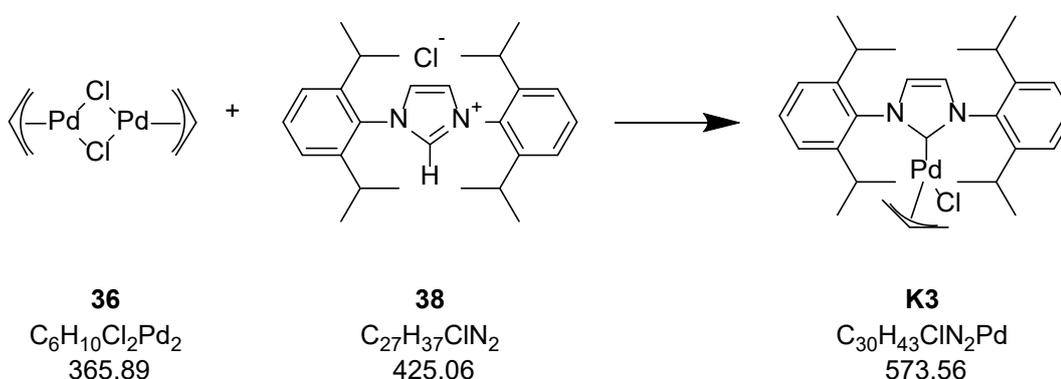
In einem Reaktionsgefäß wurde **37** (2 eq., 140 mmol, 24.8 g) in 140 mL Ethanol gelöst, anschließend wurde Glyoxalmonohydrat (1 eq., 70 mmol, 5.32 g) in 10 mL Wasser suspendiert zugegeben, anschließend wurde 48 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde mittels einer G3 Glassinternutsche abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Es wurden 22.78 g Zwischenprodukt erhalten und sofort weiter eingesetzt.

Das erhaltene $\text{N,N}'$ -(ethan-1,2-diylidene)bis(2,6-bis(1-methylethyl)anilin) (1 eq., 60 mmol, 22.53 g) wurde in einem Kolben mit Paraformaldehyd (1 eq., 60 mmol, 1.8 g) in 500 mL Toluol auf Rückfluss erhitzt. Nachdem der Feststoff vollständig gelöst war, wurde auf 40°C abgekühlt und 7.11 N HCl in Dioxan (1 eq., 60 mmol, 8.43 mL) zugegeben, danach wurde 5 h bei 70°C und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde mit einer G3 Glassinternutsche abfiltriert, mit THF gewaschen und

aus Chloroform umkristallisiert. Es wurden 14.94 g rosafarbener Feststoff erhalten (50 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, d_6 -Aceton): δ = 12.30 (s, 1H), 8.35 (s, 2H), 7.60 (t, 2H), 7.45 (d, 4H), 2.55 (m, 4H), 1.25 (d, 24H) ppm

D.4.6 [1,3-Bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden]chloro(η^3 -2-propenyl)palladium (K3)



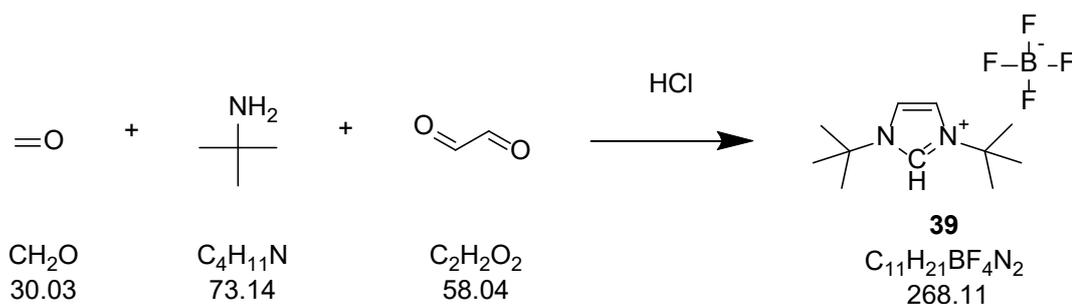
Das Vorgehen erfolgte nach [24].

In ein Reaktionsgefäß wurde **38** (5 eq., 51.01 mmol, 21.71 g) eingewogen, unter Ar-Schutzgasatmosphäre gesetzt und 300 mL abs. THF zugegeben. Eine 2.5 M n-BuLi Lösung (5.25 eq., 53.62 mmol, 21.4 mL) wurde bei Raumtemperatur zugegeben und 45 min gerührt. Anschließend wurde **36** (1 eq., 10.21 mmol, 3.737 g) in 200 mL abs. THF zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine G3 Glassinternutsche filtriert und der Filterkuchen mit 300 mL kaltem THF nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der so erhaltene Feststoff wurde mit Et_2O über Kieselgel filtriert. Anschließend wurde aus 500 mL PE umkristallisiert. Es wurden 7.85 g erhalten (67 % der Theorie).

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3 , FID GUS058/30): δ = 7.42 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.26 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 7.15 (s, 2H), 4.92 – 4.67 (m, 1H), 3.89 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 3.24 - 2.94 (m, 3H), 2.94 - 2.70 (m, 3H), 1.57 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 1.43 – 1.27 (m, 12H), 1.17 (d, J = 6.7 Hz, 6H), 1.08 (d, J = 6.7 Hz, 6H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID GUS058/33): $\delta = 186.0, 146.2, 145.9, 135.8, 129.9, 124.1, 123.8, 123.8, 114.2, 72.5, 49.5, 28.5, 26.5, 25.8, 22.9, 22.8$ ppm

D.4.7 1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1*H*-Imidazoliumtetrafluoroborat



Das Vorgehen erfolgte angelehnt an [41].

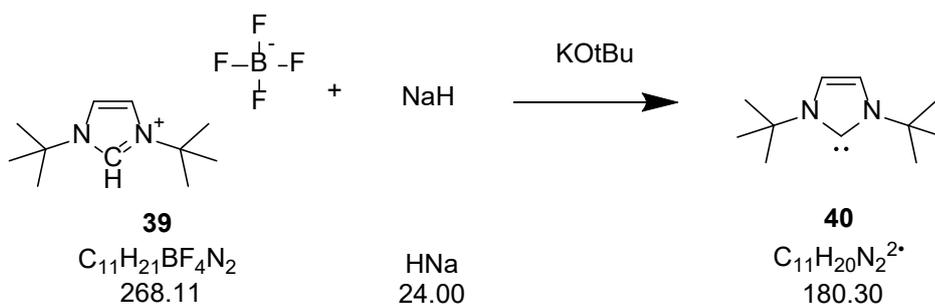
Zur Vorbereitung wurde 5 h lang HCl in Dioxan eingeleitet und so eine 8 N Lösung hergestellt.

In einem Reaktionsgefäß wurde 200 mL Toluol unter Ar-Schutzatmosphäre gesetzt und mit Paraformaldehyd (1 eq., 200 mmol, 6.006 g) versetzt, anschließend wurde 10 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 0° gekühlt und t-Butylamin (2 eq., 400 mmol, 29.25 g) wurde langsam zugegeben, danach wurde 8 N HCl in Dioxan (1 eq., 20 mmol, 25 mL) im Lauf von 2 h langsam zugegeben, die Temperatur wurde dabei immer unter 5° C gehalten. Danach wurde auf -20° C gekühlt und 40% (w/w) Glyoxallösung in Wasser (1 eq., 200 mmol, 29.02 g) langsam zugegeben, anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt und aus 150 mL DCM umkristallisiert. Da dies sowie eine weitere Umkristallisation aus Chloroform nicht erfolgreich war, wurde die verbleibende Menge Rohprodukt in Chloroform mit 300 mL Wasser und 40 mL 35 % HBF_4 Lösung versetzt, der so entstandene Feststoff wurde mit 3 x 100 mL Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es wurden 18.5 g Feststoff erhalten (35 % der Theorie).

^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , FID GUS073/40): δ = 9.00 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 1.60 (s, 18H) ppm

D.4.8 1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden

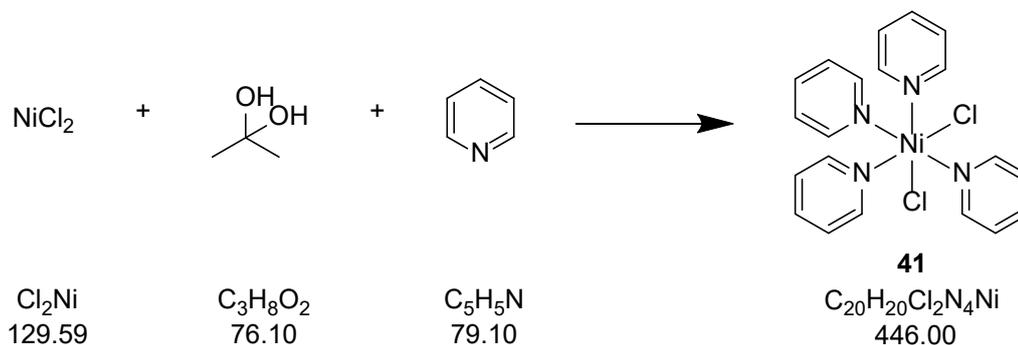


Das Vorgehen erfolgte nach [41].

In einer Glovebox wurde **39** (1 eq., 10 mmol, 2.681 g) mit einer katalytischen Menge KOtBu (30 mg) und NaH (2 eq., 20 mmol, 0.48 g) in ein Reaktionsgefäß eingewogen, mit 20 mL abs. THF versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockene eingeeengt, mit n-Hexan aufgenommen, über eine G3 Glassinternutsche in Ar-Atmosphäre filtriert und das Filtrat eingeeengt.

Es wurden 1.52 g hellgrauer, luftinstabiler Feststoff erhalten (84 % der Theorie).

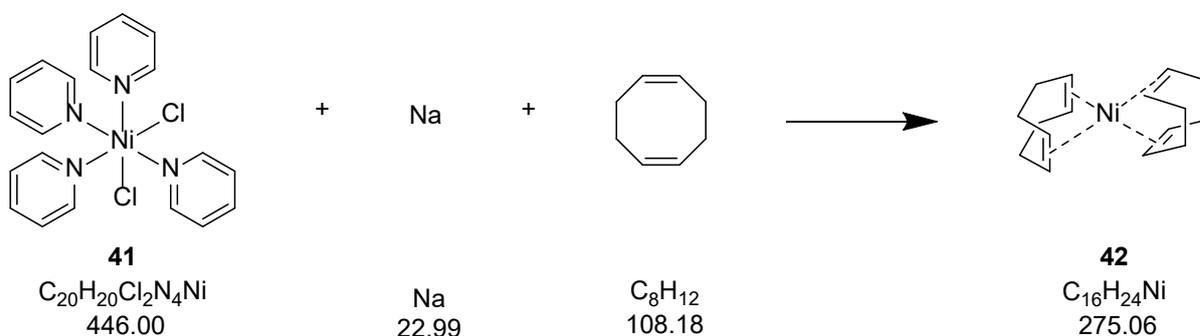
^1H NMR (200 MHz, C_6D_6 , FID GUS090/10): δ = 6.78 (s, 2H), 1.51 (s, 18H) ppm

D.4.9 Dichlorotetrakis(pyridin)nickel


Das Vorgehen erfolgte angelehnt an [42].

Nickelchlorid (1 eq., 174 mmol, 22.5 g) wurde in 1.7 L abs. EtOH heiß gelöst und mit 50 mL 2,2-Dimethoxypropan versetzt. Die Lösung wurde filtriert und mit Pyridin (50eq., 8.8 mol, 688 g) versetzt und 1 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde über eine G3 Glassinternutsche abfiltriert und mit 1 L Et₂O nachgewaschen. Es wurden 57.8 g feines, türkisfarbenes Pulver erhalten (75 % der Theorie).

Es standen keine geeigneten Analysenmethoden zur Verfügung.

D.4.10 Bis[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]cyclooctadiennickel


Das Vorgehen erfolgte angelehnt an [43].

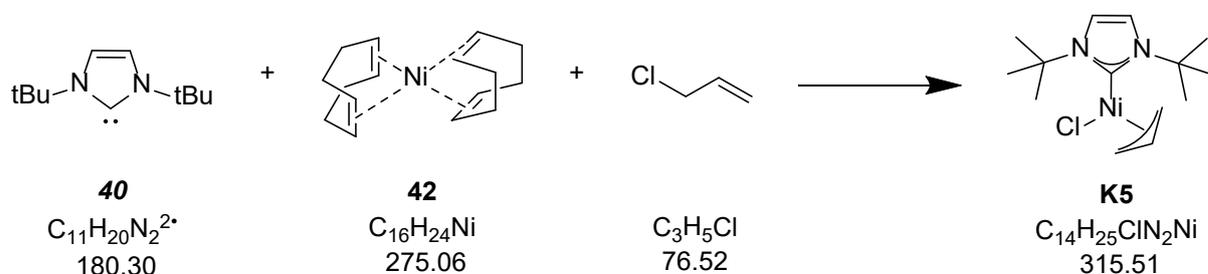
In einem Schlenkrohr wurde **41** (1 eq., 20 mmol, 8.82 g) mit 30 mL THF und COD (4.08 eq., 82 mmol, 8.82 g) versetzt. Nach kurzem Rühren wurde Natrium (2 eq., 40 mmol, 0.91 g) zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt und die Fällung mit 20 mL MeOH verstärkt und die Reaktionsmischung über eine Umkehrfritte mit wenig Hyflo filtriert, mit 2 x 20 mL MeOH gewaschen, danach wurde der Filterkuchen mit 3 x 20 mL einer angewärmten Mischung aus Toluol:COD 50:1 gewaschen. Das Filtrat wurde über Nacht bei -20° C aufbewahrt, der ausgefallene Feststoff wurde über eine G3 Glassinternutsche abfiltriert, aus der eingeeengten Mutterlauge wurde eine zweite Fraktion **42** erhalten.

Es wurden 2.61 g erhalten (47 % der Theorie).

¹H NMR (200 MHz, C₆D₆, FID GUS089/10): δ = 4.30 (s, 8H), 2.08 (s, 16H) ppm

¹³C NMR (50MHz, C₆D₆, FID GUS089/13): δ = 89.72, 30.89 ppm

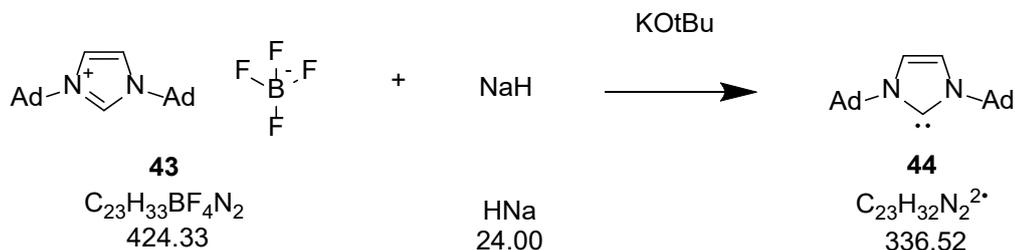
D.4.11 [1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden]chloro(η³-2-propenyl)nickel (**K5**)



In einer Glovebox wurde Ni(COD)₂ (1 eq., 0.5 mmol, 138 mg) in 0.3 g COD suspendiert und Allylchlorid (1 eq., 0.5 mmol, 38 mg) wurde zugegeben. Danach wurde **40** (1 eq., 0.5 mmol, 90.1 mg), in 2 mL Benzol gelöst, zugegeben und das Reaktionsgefäß wurde 45 min lang regelmäßig geschüttelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde **K5** quantitativ erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, FID GUS094/10): δ = 6.59 (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 5.11 (m, 1H), 3.68 (m, 1H), 2.99 (d, J = 13.49 Hz, 1H), 2.13 (m, 1H), 1.93 (s, 9H), 1.65 (s, 9H), 1.28 – 1.15 (m, 1H) ppm

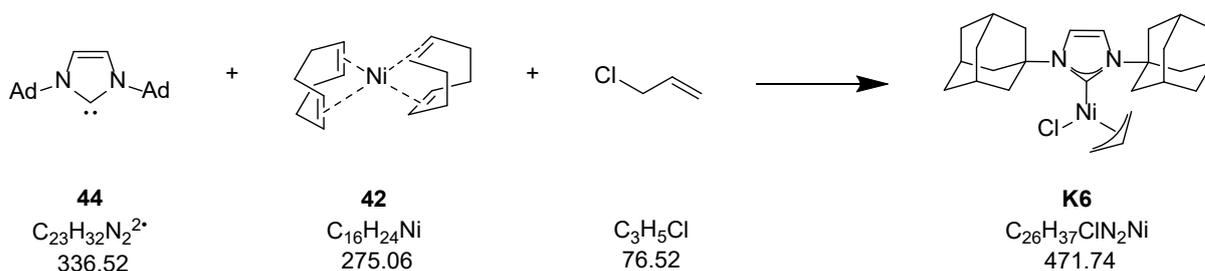
D.4.13 1,3-Bis(1-adamantyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden



In einer Glovebox wurde **43** (1 eq., 3 mmol, 1.2799 g) mit 60 mg KOtBu und NaH (3 eq., 9 mmol, 0.216 g) in ein Schlenkrohr eingewogen und mit 20 mL n-Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 48 h gerührt, unter Ar mittels Hyflo auf einer G3 Glassinterfritte filtriert und das Filtrat eingengt. Es wurden 0.6922 g Produkt erhalten (69 % der Theorie).

^1H NMR (200 MHz, C_6D_6 , FID GUS096/10): δ = 6.91 (s, 2H), 2.29 (d, J = 2.74 Hz, 12H), 2.06 – 1.96 (bs, 6H), 1.58 (s, 12H) ppm

D.4.14 Chloro[1,3-Bis(1-adamantyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden](η^3 -2-propenyl)nickel (K6)



In einer Glovebox wurde Ni(COD)_2 (1 eq., 0.5 mmol, 138 mg) in 0.4 g COD suspendiert und Allylchlorid (1 eq., 0.5 mmol, 38 mg) wurde zugegeben. Danach wurde **44** (1 eq., 0.5 mmol, 168 mg), in 2 mL Toluol gelöst, zugegeben und das Reaktionsgefäß wurde 45 min lang regelmäßig geschüttelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde **K6** quantitativ erhalten.

^1H NMR (200 MHz, C_6D_6 , FID GUS102/20): δ = 6.78 (dd, J = 14.97 Hz, 2.14 Hz, 2H), 5.40 – 5.17 (m, 1H), 3.70 (dd, J = 7.20 Hz, 2.44 Hz, 1H), 3.14 – 2.98 (m, 4H), 2.93 – 2.77 (m, 3H), 2.73 – 2.43 (m, 6H), 2.35 – 2.25 (m, 1H), 2.16 – 1.97 (m, 6H), 1.75 – 1.44 (m, 13H), 1.44 – 1.29 (m, 2H) ppm

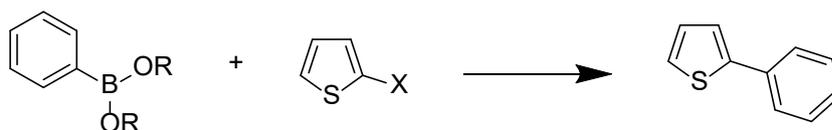
Das Spektrum stimmt mit der Literatur [45] überein, die Verunreinigung im Ausmaß von 2H ist nicht identifizierbar.

^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6 , FID GUS102/21): δ = 178.7, 117.7, 117.7, 105.4, 65.2, 59.4, 59.0, 44.6, 44.2, 44.2, 36.3, 36.2, 30.4, 30.3 ppm

D.5 Screening-Reaktionen

D.5.1 Screening mit GC-Auswertung

Das Kupplungs-Screening wurde, wie nachfolgend gezeigt durchgeführt, die verwendeten Substrate und Lösungsmittel sind aus der jeweiligen Tabelle zu entnehmen.



Es wurden Schraubdeckelgefäße mit Septum und einem Volumen von 8 mL mit Argon gespült und mit vorbereiteten Lösungen der Edukte versetzt. Die Edukte wurden für jeweils $n+1$ Reaktionen in verschraubbare Gefäße voreingewogen und mit entgastem Lösungsmittel ($n+1$ mL, vergleiche Tabelle 17) gelöst. Die so vorbereiteten Lösungen wurden dann mittels einer Spritze entnommen und im Reaktionsgefäß zugegeben.

Auf diese Art wurde das Halogenid (1 eq., 0.5mmol), danach die Boronsäure (1.1 eq., 0.55 mmol) und danach die Katalysator/Standard-Mischung (im Falle der Unlöslichkeit des Katalysators wurde dieser ebenfalls fest eingewogen) und abschließend die

Restmenge Lösungsmittel bzw. Wasser zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Rührbohrer bestückt und verschraubt in einen Aluminiumblock gestellt, in dem mittels Magnetrührer und Temperaturfühler die jeweilige Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Normaldruck eingestellt wurde.

Nach vollständiger Durchmischung wurde mittels einer Spritze die Nullprobe aus der Reaktionslösung gezogen. Die Reaktion wurde gestartet durch die Zugabe der festen Base, die Zeitnehmung erfolgte ebenfalls ab diesem Moment.

Die Substanzzugabe und die Probennahme erfolgten immer in der gleichen Reihenfolge um möglichst gleiche Zeitabstände sicherzustellen.

Die Probennahme erfolgte zumindest nach 3 und nach 24 Stunden, bei späteren Screenings deutlich öfter, dies ist dann in der jeweiligen Tabelle angegeben.

Zur Probenvorbereitung wurden 4 Tropfen der Probenlösung in einer Epruvette mit 0.5 mL 2N Natronlauge versetzt und mit 1.5 mL Et₂O extrahiert. Die etherische Phase wurde durch eine mit Natriumsulfat gefüllte Pasteurpipette in ein GC-Vial filtriert und gemessen. Als interner Standard wurde für alle Messungen Benzo[b]thiophen verwendet, der Umsatz wurde gemessen als Abnahme des Halogenids gegen Benzo[b]thiophen.

Es wurden auch Versuche mit einem Überschuss des Halogenids (1.1 eq., 0.55 mmol) mit der Boronspezies (1eq., 0.5 mmol), ansonsten aber ungeänderten Bedingungen durchgeführt. Dies ist in der Ergebnistabelle gesondert angegeben.

Tabelle 17: Screeningparameter

Substanz	Äquivalente	Stoffmenge	Menge Solvens
Halogenid	1 eq	0.5 mmol	pur
Boronester/-säure	1.1 eq	0.55 mmol	2 mL
Katalysator	0.02/0.05 eq	0.01/0.025 mmol	gemeinsam in 1 mL gelöst
Standard	20 % (w/w) des Halogenids		
Base	3 eq	1.5 mmol	pur

D.5.2 Präparatives Detailscreening

Halogenthiofen (1.1 eq., 1.1 mmol), Boronester (1 eq., 1 mmol), KO^tBu (3 eq., 1.5 mmol) und **K3** (0.02 eq., 0.02 mmol, 11.47 mg) wurden mit 4 mL Isopropanol:Wasser 3:1 versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 82° C erhitzt, der Endzeitpunkt wurde aus Tabelle 11, Tabelle 12 und Tabelle 13 entnommen, im Regelfall waren es 30 Minuten.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung 3x mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und auf 2g Hyflo aufrotiert. Das so erhaltene Feststoffgemisch wurde mittels MPLC mit 40 g Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (PE).

E Literaturverzeichnis

- [1] S.R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature*, 428 (2004) 911-918.
- [2] P.v.H. Georges Hadziioannou, *Semiconducting Polymers - Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [3] Y. Shirota, H. Kageyama, Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices, *Chem Rev*, 107 (2007) 953-1010.
- [4] T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, A novel family of amorphous molecular materials containing an oligothiophene moiety as color-tunable emitting materials for organic electroluminescent devices, *Advanced Materials*, 9 (1997) 720-722.
- [5] T. Noda, I. Imae, N. Noma, Y. Shirota, 5, 5''-Bis{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}2, 2':5', 2''-terthiophene and 5, 5'''-bis{4-[Bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}2, 2':5', 2'':5'', 2'''-quaterthiophene as a Novel Family of Amorphous Molecular Materials, *Advanced Materials*, 9 (1997) 239-241.
- [6] A. Fernholm, A Powerful Tool for Chemists, in: L.T. Jan-Erling Bäckvall, *The Nobel Committee for Chemistry (Ed.)*, 2010.
- [7] J.-E. Bäckvall, *Palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis*, 2010.
- [8] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard-Reagents with Organic Halides - Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 94 (1972) 4374-4376.
- [9] R.F. Heck, J.P. Nolley, Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides, *J Org Chem*, 37 (1972) 2320-2322.
- [10] K. Sonogashira, Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 653 (2002) 46-49.
- [11] N. Miyaura, A. Suzuki, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 2457-2483.
- [12] D. Milstein, J.K. Stille, A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium, *Journal of the American Chemical Society*, 100 (1978) 3636-3638.
- [13] Y. Hatanaka, T. Hiyama, Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate, *The Journal of Organic Chemistry*, 53 (1988) 918-920.
- [14] L.S. Liebeskind, J. Srogl, Thiol Ester-Boronic Acid Coupling. A Mechanistically Unprecedented and General Ketone Synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 11260-11261.
- [15] R. Jana, T.P. Pathak, M.S. Sigman, Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners, *Chem Rev*, 111 (2011) 1417-1492.
- [16] M.A. Ortuño, A. Lledós, F. Maseras, G. Ujaque, The Transmetalation Process in Suzuki-Miyaura Reactions: Calculations Indicate Lower Barrier via Boronate Intermediate, *ChemCatChem*, 6 (2014) 3132-3138.
- [17] D.G. Hall, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine* Wiley-VCH2005.
- [18] M. Schnürch, M. Holzweber, M.D. Mihovilovic, P. Stanetty, A facile and green synthetic route to boronic acid esters utilizing mechanochemistry, *Green Chemistry*, 9 (2007) 139-145.
- [19] H.R. Snyder, J.A. Kuck, J.R. Johnson, Organoboron Compounds, and the Study of Reaction Mechanisms. Primary Aliphatic Boronic Acids, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 105-111.

- [20] L. Malatesia, M. Angoletta, 231. Palladium(0) compounds. Part II. Compounds with triarylphosphines, triaryl phosphites, and triarylarisines, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1957) 1186.
- [21] J.v. Soolingen, H.D. Verkruijsse, M.A. Keegstra, L. Brandsma, Nickel-Catalyzed Cyanation of 2- and 3- Bromothiophene, *Synthetic Communications*, 20 (1990) 3153-3156.
- [22] V. Percec, J.Y. Bae, D.H. Hill, Aryl Mesylates in Metal-Catalyzed Homocoupling and Cross-Coupling Reactions .2. Suzuki-Type Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Arenesulfonates and Aryl Mesylates with Arylboronic Acids, *J Org Chem*, 60 (1995) 1060-1065.
- [23] S.P. Nolan, O. Navarro, Large-Scale One-Pot Synthesis of N-Heterocyclic Carbene-Pd(allyl)Cl Complexes, *Synthesis*, (2006) 366-367.
- [24] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E.D. Stevens, N.M. Scott, S.P. Nolan, Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-heterocyclic carbene) complexes for room-temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig reactions, *J Am Chem Soc*, 128 (2006) 4101-4111.
- [25] L.F. Cassar, S.; Foa, M. , Nickel-catalyzed cyanation of aromatic halides, *Advances in Chemistry Series*, 132 (1974) 252-273.
- [26] L. Cassar, M. Foà, F. Montanari, G.P. Marinelli, Phase-transfer catalysis in the nickel-catalyzed cyanation of aryl halides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 173 (1979) 335-339.
- [27] B.R. Dible, M.S. Sigman, Steric effects in the aerobic oxidation of π -allylnickel(II) complexes with N-heterocyclic carbenes, *Inorg Chem*, 45 (2006) 8430-8441.
- [28] B. Holzer, Synthese neuer substituierter α,ω -Bis(4-aminophenyl)oligothiophene als potentielle Materialien für Organic Electronics, Institute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology, 2010.
- [29] P. Kautny, Synthesis of Novel Bipolar Heterocyclic Systems as Host Materials for Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes, Institute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology, 2013.
- [30] M. Lunzer, Synthesis and Characterization of Triarylamine Based Materials as Two Photon Absorption Photoinitiators, Institute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology, 2014.
- [31] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities, *J Org Chem*, 62 (1997) 7512-7515.
- [32] G. Karminski-Zamola, J. Dogan, M. Bajic, J. Blazevic, M. Malesevic, Synthesis of Some Furyl- and Thienylacrylates or Diacrylates and Acrylic Acids by the Palladium Catalysed Vinylation of Substituted Bromofurans and Bromothiophenes, *Heterocycles*, 38 (1994) 759.
- [33] E. Horkel, Synthese neuer N,N'-Dialkenylthiophendicarboxamide als Substrate für Ringschlußmetathesereaktionen, Institut für Angewandte Synthesechemie, Technische Universität Wien, 2007.
- [34] F. Archimica GmbH, DE, Offenlegungsschrift DE 10 2006 026 431 AI 2007.12.13, in: D.P.-u. Markenamt (Ed.), Archimica GmbH, 65929 Frankfurt, DE, Germany, 2007.
- [35] S.C. Pelly, C.J. Parkinson, W.A. van Otterlo, C.B. de Koning, Metathesis reactions for the synthesis of ring-fused carbazoles, *J Org Chem*, 70 (2005) 10474-10481.
- [36] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands, R.D. Sommer, ChiralAnsaMetalloenes with Cp Ring-Fused to Thiophenes and Pyrroles: Syntheses, Crystal Structures, and Isotactic Polypropylene Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 4763-4773.

- [37] Y.J. Wu, L.R. Yang, J.L. Zhang, M. Wang, L. Zhao, M.P. Song, J.F. Gong, Cyclopalladated ferrocenylimines: highly active catalysts for Suzuki-Miyaura Reaction, *Arkivoc*, 2004 (2004) 111-121.
- [38] T. Yamakawa, H. Kagechika, E. Kawachi, Y. Hashimoto, K. Shudo, Retinobenzoic Acids .5. Retinoidal Activities of Compounds Having a Trimethylsilyl or Trimethylgermyl Group(S) in Human Promyelocytic Leukemia-Cells HL-60, *Journal of Medicinal Chemistry*, 33 (1990) 1430-1437.
- [39] D.C. Gerbino, S.D. Mandolesi, H.G. Schmalz, J.C. Podesta, Introduction of Allyl and Prenyl Side-Chains into Aromatic Systems by Suzuki Cross-Coupling Reactions, *European Journal of Organic Chemistry*, 2009 (2009) 3964-3972.
- [40] J.R. Malpass, D.A. Hemmings, A.L. Wallis, S.R. Fletcher, S. Patel, Synthesis and nicotinic acetylcholine-binding properties of epibatidine homologues: homoepibatidine and dihomoeibatidine, *J Chem Soc Perk T 1*, (2001) 1044-1050.
- [41] N.M. Scott, R. Dorta, E.D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S.P. Nolan, Interaction of a bulky N-heterocyclic carbene ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C-H activation and isolation of bare 14-electron Rh(III) and Ir(III) complexes, *J Am Chem Soc*, 127 (2005) 3516-3526.
- [42] D.A. Rowley, R.S. Drago, Crystal field analysis of the spectra of tetragonal nickel(II) pyridine complexes, *Inorganic Chemistry*, 6 (1967) 1092-1095.
- [43] K.D.A. Belderrain Tomas, Irvine J. Derek, Paneque Margarita, Poveda L. Manuel, Carmona Ernesto, Ethoxycarbonyl-, Cyano- and Methoxy-methyl Complexes of Nickel(II) and their Carbonylation Reactions, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1992) 1491-1495.
- [44] F. Glorius, P. Schreiner, H. Richter, H. Schwertfeger, R. Fröhlich, Thieme Chemistry Journal Awardees - Where are They Now? Synthesis of Diamantane-Derived N-Heterocyclic Carbenes and Applications in Catalysis, *Synlett*, 2009 (2009) 0193-0197.
- [45] R. Dorta, E.D. Stevens, N.M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C.D. Hoff, S.P. Nolan, Steric and electronic properties of N-heterocyclic carbenes (NHC): a detailed study on their interaction with Ni(CO)₄, *J Am Chem Soc*, 127 (2005) 2485-2495.