

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Nickel-, palladium- und rutheniumkatalysierte
Arylierungsreaktionen mit (Pseudo)Halogeniden:
Metallorganische Reagenzien versus (Hetero)Arene

von

Robert Born

aus

Gräfelfing

München 2008

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Professor Dr. Lutz Ackermann betreut und von Herrn Professor Dr. Paul Knochel vor der Fakultät für Chemie und Pharmazie vertreten.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 30. Mai 2008

.....
Robert Born

Dissertation eingereicht am 2. Juni 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Lutz Ackermann
2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 30. Juni 2008

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2005 bis Mai 2008 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Lutz Ackermann am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität in München sowie am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität in Göttingen.



Ich danke besonders meinem Doktorvater Prof. Dr. Lutz Ackermann für seine uneingeschränkte Unterstützung bei der Bewältigung der vielfältigen Aufgaben, die diese Arbeit mit sich brachte. Er nahm sich stets die Zeit, um uns allen mit vielfältigen Ratschlägen zur Seite zu stehen.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und die Unterstützung während meiner Zeit in München.

Herrn Prof. Dr. Hans Rudolf Pfaendler, Herrn Prof. Dr. Manfred Heuschmann und Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und die Teilnahme am Dissertationskolloquium.

Andreas Althammer, Ludwig Kaspar und Simon Warncke danke ich herzlich für das sorgfältige und zügige Korrekturlesen dieser Arbeit. Außerdem Philipp Gramlich, dem besten (Studien)Freund, den man sich wünschen kann, für die immer wieder notwendige Unterstützung und Freundschaft.

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

Allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern und Studenten des Arbeitskreises Ackermann danke ich für die großartige Zeit und die hervorragende Zusammenarbeit, besonders Lutz, Ludwig und Andi, die es Jahre mit mir und meiner Musik aushalten mussten, Julia Spatz, Christian Gschrei, Paula Álvarez-Bercedo und Dr. Rubén Vicente, die einige Themen gemeinsam mit mir bearbeitet haben, Sebastian Barfuß, Amparo Villar, Harish Kumar, René Sandmann, Dirk Landsberg und Sabine Fenner sowie Daniel Meyer, Nadine Götz, Wolfgang Betzl, Theresa Soltner und dem ganzen restlichen Studentenhafen.

Danke an alle Mitglieder des AK Knochel, die so oft so hilfsbereit waren und mit denen es sich großartig feiern (und arbeiten) ließ.

Mein besonders großer Dank gilt Vladimir Malakov, Simon Matthe, Yulia Tsvik und Beatrix Cammelade in München, sowie Karsten Rauch, Stefan Beußhausen und Gabriele Keil-Knepel in Göttingen. Für Alles! Wie die Arbeit ohne sie verlaufen wäre, will ich mir nicht mal vorstellen. Karsten danke ich außerdem für die Musik.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Departments Chemie der LMU München sowie des Instituts für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen. Im besonderen: Dr. David Stephenson, Claudia Dubler, Dr. Werner Spahl, Dr. Peter Mayer und Herrn R. Machinek.

Vor allem aber danke ich meiner Familie, die immer und in jeder erdenklichen Weise für mich da ist: meinen Eltern, meinem Bruder und meiner geliebten Simone. Mir fehlen die Worte, um das auszudrücken, was ich an Ihnen habe.

Im Rahmen dieser Dissertation sind bisher folgende Publikationen entstanden:

1. Lutz Ackermann, Robert Born, Julia H. Spatz, Daniel Meyer, „Efficient Aryl-(Hetero)Aryl Coupling via Activation of C–Cl and C–F Bonds Using Nickel Complexes of Air-Stable Phosphine Oxides”, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7382–7386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7216–7219.
2. Lutz Ackermann, Robert Born, Julia H. Spatz, Andreas Althammer, Christian J. Gschrei, „Air-Stable Phosphine Oxides as Preligands for Catalytic Activation Reactions of C–Cl-, C–F- and C–H-Bonds”, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 209–214.
3. Lutz Ackermann, Andreas Althammer, Robert Born, „Catalytic Arylation Reactions by C–H Bond Activation with Aryl Tosylates”, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2681–2685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619–2622.
4. Lutz Ackermann, Julia H. Spatz, Christian J. Gschrei, Robert Born, Andreas Althammer, „A Diaminochlorophosphine for Palladium-Catalyzed Arylations of Ketones and Amines”, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7789–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7627–7630.
5. Lutz Ackermann, Robert Born, Paula Álvarez-Bercedo, „Ruthenium(IV) Alkylidenes as Precatalysts for Direct Arylations of Alkenes with Aryl Chlorides and an Application to Sequential Catalysis”, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6482–6485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6364–6367.
6. Lutz Ackermann, Andreas Althammer, Robert Born, „[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations with Bromides as Electrophiles”, *Synlett* **2007**, 2833–2836.
7. Lutz Ackermann, Andreas Althammer, Robert Born, „[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations”, *Tetrahedron (Symposium in print)* **2008**, DOI: 10.1016/j.tet.2008.01.050.
8. Lutz Ackermann, Rubén Vicente, Robert Born, „Palladium-Catalyzed Direct Arylations of 1,2,3-Triazoles with Aryl Chlorides using Conventional Heating”, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 741–748.
9. Lutz Ackermann, Robert Born, „Heck Reactions with Metals other than Palladium”, in *The Heck Reaction* (Ed.: M. Oestreich), Wiley, Chichester, **2008**, *im Druck*.

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil.....	1
1 Theoretischer Hintergrund	3
1.1 Kreuzkupplungsreaktionen.....	3
1.1.1 Chlorarene als Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen	3
1.1.2 Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen	5
1.1.3 Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen von Chlorarenen	8
1.1.4 Sekundäre Phosphanoxide als Ligandvorläufer in übergangsmetall- katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen von Chlorarenen	10
1.1.5 Heteroatomsubstituierte sekundäre Phosphanoxide (HASPO) und Diaminochlorphosphane als Ligandvorläufer in Kreuzkupplungsreaktionen.....	13
1.1.6 Die Koordinationschemie von heteroatomsubstituierten sekundären Phosphanoxiden und ihre Komplexe.....	19
1.1.7 Die katalytische Aktivierung von Fluorarenen	21
1.2 Direkte Arylierungen.....	24
1.2.1 Strategien direkter Arylierungen als Alternative zu traditionellen Kreuzkupplungen	24
1.2.2 Die direkte Arylierung von Heterocyclen und die Synthese substituierter 1,2,3-Triazole	25
1.2.3 Dirigierende Gruppen in der direkten Arylierung nichtaktivierter Arene.....	28
2 Aufgabenstellung	35
3 Ergebnisse und Diskussion.....	37
3.1 Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen.....	37
3.1.1 Einführung.....	37
3.1.2 Reaktionsoptimierung	38
3.1.3 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen	40
3.2 Nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplungen von Fluorarenen.....	44
3.2.1 Einführung.....	44
3.2.2 Darstellung kommerziell nicht erhältlicher Startmaterialien	44
3.2.3 Anwendungsbreite der nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von Fluorarenen.....	45
3.3 Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von 1,2,3-Triazolen.....	50
3.3.1 Einführung.....	50
3.3.2 Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Startmaterialien.....	50
3.3.3 Reaktionsoptimierung der direkten Arylierung von 1,2,3-Triazolen mit Chlorarenen	52
3.3.4 Direkte palladiumkatalysierte Arylierung von 1-Benzyl-4-phenyl-1,2,3-triazolen mit Chlorarenen	55
3.3.5 Direkte palladiumkatalysierte Arylierung von 1-Aryl-4-butyl-1,2,3-triazolen mit Chlorarenen.....	58
3.4 Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Arenen	61
3.4.1 Einführung.....	61
3.4.2 Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Startmaterialien.....	61

3.4.3	Triazole als dirigierende Gruppe in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung	63
3.4.4	<i>ortho</i> -Arylierung von 2-Aryloxazolinen unter Verwendung von (1-Ad) ₂ P(O)H als Ligandvorläufer	68
3.4.5	HASPO 35a als Ligandvorläufer in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungen	70
3.4.6	Selektive Monoarylierung aromatischer Verbindungen durch Verwendung von Aryltosylaten als Elektrophile	72
3.5	Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Alkenen	76
3.5.1	Einführung	76
3.5.2	Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Startmaterialien	76
3.5.3	Reaktionsoptimierung durch den Vergleich verschiedener Rutheniumkatalysatoren	78
3.5.4	Anwendungsbreite der direkten Arylierung von Alkenen mit Chlorarenen	81
3.6	Rutheniumkatalysierte Reaktionssequenz aus direkter Arylierung und Hydrosilylierung	89
3.6.1	Einführung	89
3.6.2	Arylierungs/Hydrosilylierungssequenz	89
4	Zusammenfassung und Ausblick	95
	Experimenteller Teil	101
5	Vorbemerkung zum experimentellen Teil	103
6	Allgemeine Arbeitsvorschriften	108
6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Suzuki-Kreuzkupplung von Chlorarenen (AAV 1)	108
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von Fluorarenen und Chlorarenen (AAV 2)	108
6.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen (AAV 3)	109
6.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen mit Pivalinsäure als Additiv (AAV 4)	109
6.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen (AAV 5)	109
6.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Arylpyridinen 76, Arylpyrazolen 82 und Aryloxazolinen 77 (AAV 6)	110
6.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Alkenylpyridinen, Alkenylpyrazolen und Alkenyloxazolinen (AAV 7)	110
6.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierungs/ Hydrosilylierungs-Sequenz (AAV 8)	111
6.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Spalten von Silylethern mit TBAF (AAV 9)	111
7	Experimente	112
8	Kristallographischer Anhang	213
9	Literaturverzeichnis	221

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	dmpe	1,2-Bis-(dimethylphosphino)ethan
abs.	absolut	DMSO	Dimethylsulfoxid
Ac	Acetyl	dppe	1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan
acac	Acetylacetonat	dppf	1,2-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen
Ad	Adamantyl	<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
Alk	Alkyl	EI	Elektronenstoßionisation
aq.	wässrig	Et	Ethyl
Äquiv.	Äquivalente	ESI	Elektronensprayionisation
Ar	Aryl	<i>et al.</i>	und Andere
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	eV	Elektronenvolt
BINAP	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	Fa.	Firma
Bn	Benzyl	FID	Flammenionisationsdetektor
br	breit	g	Gramm
Bu	Butyl	GC	Gaschromatographie
bzw.	beziehungsweise	ges.	gesättigt
°C	Grad Celsius	h	Stunde
ca.	zirka	HASPO	Heteroatomsubstituiertes sekundäres Phosphanoxid
cm	Zentimeter	Hex	Hexyl
cod	1,5-Cyclooctadien	HIMes	1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium
Cp	Cyclopentadienyl	HIPr	1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium
Cp*	η^5 -C ₅ Me ₅	HMPT	Hexamethylphosphorsäure-triamid
Cy	Cyclohexyl	HR	Hochauflösung
δ	chemische Verschiebung	HSIMes	1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium
d	Dublett	HSIPr	1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium
DAOP	Diaminooxyphosphan	Hz	Hertz
dba	Dibenzylidenaceton		
DG	dirigierende Gruppe		
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid		
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin		
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid		

<i>i</i> Pr	Isopropyl	<i>p</i>	<i>para</i>
IR	Infrarotspektroskopie	Pent	Pentyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante	Ph	Phenyl
<i>kat.</i>	katalytisch	Pin	Pinacol
konz.	konzentriert	ppm	<i>parts per million</i>
L	Ligand	q	Quartett
L	Liter	quint	Quintett
L.M.	Lösungsmittel	R	organischer Rest
<i>m</i>	<i>meta</i>	RT	Umgebungstemperatur
M	Metall	s	Singulett
M	molar	Schmb.	Schmelzbereich
m	Multipllett	Schmp.	Schmelzpunkt
[M ⁺]	Molekülpeak	<i>T</i>	Temperatur
mbar	Millibar	t	Triplett
Me	Methyl	<i>t</i>	Zeit
Mes	Mesityl	<i>t</i>	tertiär
mg	Milligramm	TADDOL	4,5-Bis-(diphenylhydroxy- methyl)-2,2-dimethyldioxolan
min	Minuten	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
mL	Milliliter	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
mm	Millimeter	<i>tert</i>	tertiär
mmol	Millimol	THF	Tetrahydrofuran
MPV	Membranpumpenvakuum	ÜM	Übergangsmetall
MS	Massenspektrometrie	UV	ultraviolett
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether	W	Watt
MW	Mikrowelle(nstrahlung)	X	Halogen
N	normal	Y	Halogen
NEP	N-Ethyl-2-pyrrolidon		
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben		
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon		
NMR	Kernresonanzspektroskopie		
<i>o</i>	<i>ortho</i>		
ÖPV	Ölpumpenvakuum		
OTf	Triflat		
OTs	Tosylat		

Theoretischer Teil

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Kreuzkupplungsreaktionen

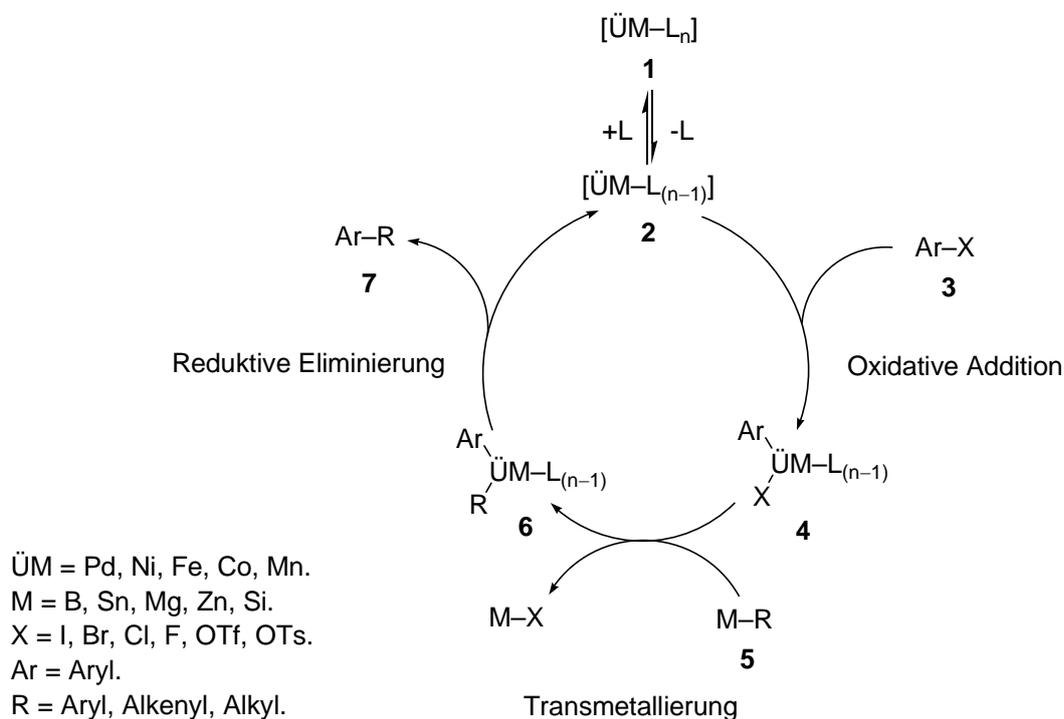
1.1.1 Chlorarene als Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen

Seit den ersten, von einander unabhängigen Arbeiten über die Reaktionen von Aryl- und Alkenylhalogeniden mit Organomagnesiumverbindungen von den Gruppen um *Kumada*¹ und *Corriu*² in den frühen 1970er Jahren hat sich die Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung zu einem der nützlichsten Verfahren in der organischen Synthesechemie entwickelt, welches vor allem im Aufbau von Biarylverbindungen Anwendung findet.³ Die Biaryleinheit ist struktureller Bestandteil vieler Pharmazeutika, Herbizide und Naturstoffe, aber auch in polymeren und flüssigkristallinen Materialien zu finden. Besonders palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen besitzen die Vorteile einer breiten Anwendbarkeit und einer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.⁴ Dadurch ist es möglich, hoch komplexe Moleküle wie Naturstoffe und organische funktionale Materialien auf einfachem und elegantem Weg darzustellen.⁵

Dennoch haben Kreuzkupplungen von Chlorarenen bislang kaum Einzug in industrielle Prozesse gefunden, da bis vor wenigen Jahren keine allgemein anwendbaren Verfahren für den Einsatz von Chlorarenen in solchen Reaktionen bekannt waren. Diese sind jedoch wesentlich einfacher zugänglich und damit preiswerter, als die entsprechenden Brom- oder Iodarene.⁶ Die Schwierigkeit, Chlorarene in Kreuzkupplungsreaktionen umzusetzen, liegt in der relativen Stabilität ihrer C–Cl-Bindung begründet. Deren Bindungsdissoziationsenergie übersteigt mit 96 kcal/mol jene der C–Br- (81 kcal/mol) und der C–I-Bindung (65 kcal/mol) deutlich und die oxidative Addition an einen Übergangsmetallkatalysator ist somit erschwert.⁷ Dies gilt besonders für elektronenreiche Chlorarene, die für die oxidative Addition zusätzlich elektronisch deaktiviert sind.

Je nach Art des verwendeten metallorganischen Nucleophils werden die Kreuzkupplungsreaktionen unterschieden.^{3,4} Die aufgrund ihrer generellen Anwendbarkeit am häufigsten verwendeten sind die palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Reaktion (Organoborverbindungen) und die Stille-Reaktion (Organostannane). Daneben sind vor allem die Kumada–Corriu- (Magnesiumorganyle), die Negishi- (Zinkorganyle) und die Hiyama-

Reaktion (Siliziumorganyle) von Bedeutung. All diese Kreuzkupplungen können durch einen gemeinsamen, vereinfachten Reaktionsmechanismus beschrieben werden (Schema 1).^{3,4,5}



Schema 1. Verallgemeinerter Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zur Arylierung organometallischer Verbindungen **5**.

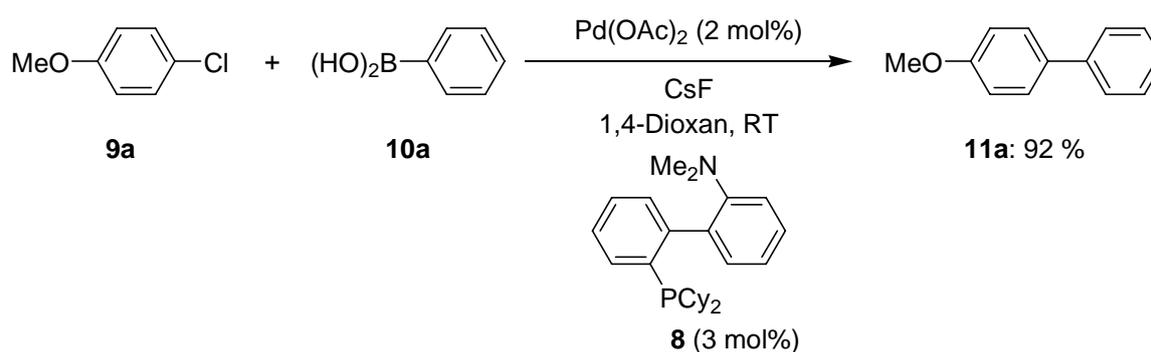
Zu Beginn spaltet der Übergangsmetallkomplex **1**, welcher gegebenenfalls durch *in situ* Reduktion eines eingesetzten Übergangsmetallsalzes gebildet wurde, einen seiner Liganden ab, wodurch **2** gebildet wird. Anschließend erfolgt die oxidative Addition des Elektrophils **3** an das Übergangsmetallzentrum. Für Chlor- und Bromarene wird dieser Schritt häufig als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet. Durch Transmetallierung überträgt dann das Nucleophil **5** seinen organischen Rest auf das Übergangsmetallzentrum von **4**, wodurch der Komplex **6** gebildet wird. Aus diesem entsteht abschließend durch reduktive Eliminierung das arylierte Produkt **7** und der katalytisch aktive Komplex **2** wird regeneriert.

In der Kreuzkupplung von Chlorarenen wurden in den letzten 10 Jahren bedeutende Fortschritte gemacht. Diese beruhen großteils auf der Entwicklung von Palladiumkomplexen mit elektronenreichen und sperrigen Phosphan- oder Carbenliganden, die in der Lage sind, die im Katalysezyklus auftretenden Intermediate zu stabilisieren.⁶ Die deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität, welche die Kupplung von Chlorarenen ermöglichte, wurde vor allem auf die Bildung monoligierter, ungesättigter Palladiumspezies zurückgeführt, welche die oxidative Addition erleichtern.⁸ Da die Wahl des optimalen Katalysatorsystems stark von der Art der Kreuzkupplung und den eingesetzten Substraten abhängt, wurden zahlreiche

unterschiedliche Liganden für die Kupplung von Chlorarenen entwickelt, von denen einige in den folgenden Kapiteln aufgeführt sind. Häufig werden elektronenreiche Phosphane als Liganden in der homogenen Übergangmetallkatalyse verwendet. Diese oder ihre Komplexe sind jedoch oftmals oxidationsempfindlich, relativ teuer und aufwendig herzustellen. Des Weiteren gilt vielfach ein breit gefächertes Patentschutz. Aus diesen Gründen können die Kosten der Liganden sogar die des eingesetzten Palladiums übersteigen, was die Attraktivität dieser Systeme für den industriellen Einsatz einschränkt. Besonders für die Aktivierung von (elektronenreichen) Chlorarenen ist die Suche nach preiswerten, stabilisierenden Liganden und Katalysatorsystemen darum von fortwährender Bedeutung.

1.1.2 Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen

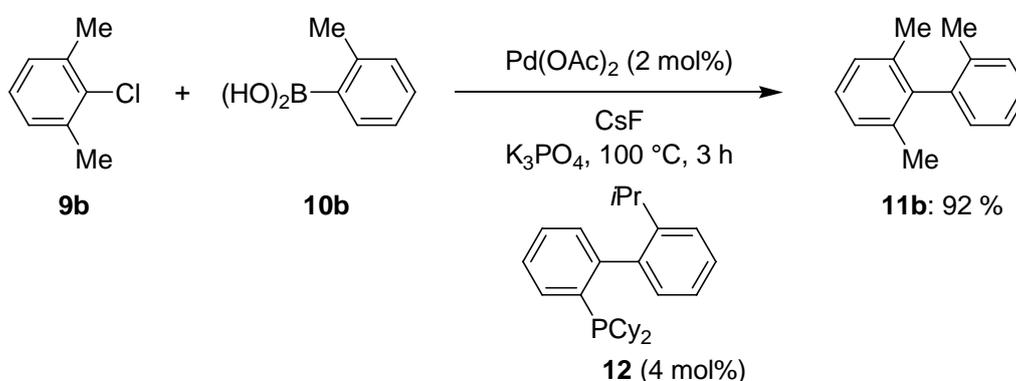
Unter den palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen ist die Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung eine der bedeutendsten.⁹ Die Verwendung von Boronsäuren, Boronsäureestern oder Boraten als Nucleophile ermöglicht eine gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Boronsäuren sind außerdem meist temperatur-, luft- und feuchtigkeitsstabile Feststoffe, was ihre Handhabung enorm vereinfacht.¹⁰ Sie sind vielfach kommerziell erhältlich und reagieren zu toxikologisch unbedenklichen, leicht abtrennbaren Nebenprodukten. Dies führte dazu, dass die Suzuki-Kreuzkupplung sehr detailliert studiert wurde und es eine Vielzahl von Protokollen für ihre Durchführung gibt.



Schema 2. Suzuki-Kreuzkupplung von 4-Chloroanisol (**9a**) nach *Buchwald* mit DavePhos (**8**) als Ligand.¹²

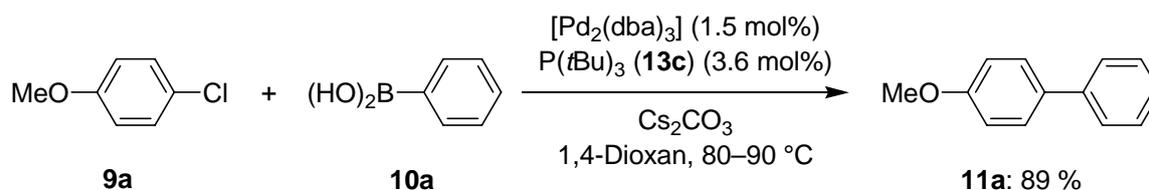
Bis 1998 wurde jedoch keine effiziente und generelle palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplung von elektronenneutralen oder elektronenreichen Chlorarenen beschrieben.^{6,11} Dies stellte eine ernsthafte Limitierung der Verwendung der stabilen, aber vergleichsweise unreaktiven Boronsäuren dar. *Buchwald* präsentierte schließlich das Aminophosphan **8** als

Ligand, welches die Umsetzung zahlreicher, elektronisch aktivierter und deaktivierter Chlorarene bei Umgebungstemperatur ermöglichte (Schema 2).¹² Unter milden Bedingungen konnten so basenlabile Gruppen wie enolisierbare Ketone und Ester unbeschadet umgesetzt werden. Die Reaktionen konnten auch mit K_3PO_4 als Base durchgeführt werden, allerdings benötigte man hierfür Temperaturen von 100 °C. Die Vermutung, dass die Aminogruppe an **8** für die Katalyse der Reaktion notwendig ist, konnte kurze Zeit später durch den erfolgreichen Einsatz von patentierten, elektronenreichen Dialkyl-(biphenyl)phosphanen, die keinen Aminosubstituenten enthielten, widerlegt werden.¹³ Mit diesen konnten bei erhöhten Reaktionstemperaturen aus Chlorarenen **9** dreifach *ortho*-substituierte Biaryle effizient erzeugt werden (Schema 3).^{13b}



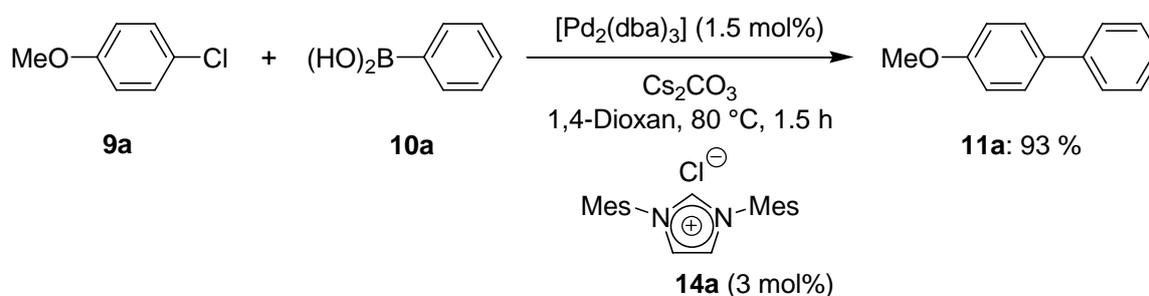
Schema 3. Suzuki-Kreuzkupplung des Chlorarens **9b** zur Darstellung des tri-*ortho*-substituierten Biaryls **11b**.^{13b}

Unabhängig davon konnten *Littke* und *Fu* zeigen, dass auch sterisch stark gehinderte, elektronenreiche Trialkylphosphane **13** als Liganden den Einsatz von elektronenreichen Chlorarenen in Suzuki-Kreuzkupplungen ermöglichen.¹⁴ Diese Methode erforderte jedoch erhöhte Temperaturen von bis zu 90 °C (Schema 4). Da ein Palladium/Ligand-Verhältnis von 1.0 bis 1.5 am aktivsten schien, wurde der aktive Katalysator als Palladium-Monophosphan-Komplex postuliert, dessen Zentrum als ungesättigte 12-Elektronenspezies vorliegt.⁸ Ein leicht verändertes Protokoll, in dem das sterisch weniger gehinderte Tricyclohexylphosphan (**13a**) eingesetzt wurde, ließ die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle aus Chlorarenen **9** in exzellenten Ausbeuten zu.¹⁵ Überraschenderweise zeigten sich unter diesen Reaktionsbedingungen Triflate als weniger reaktiv als Chloride, was sogar eine selektive Monoarylierung von Chlor-(trifluormethylsulfonyl)arenen ermöglichte. *Beller* entwickelte ein System aus $Pd(OAc)_2$ und $PBuAd_2$ (**13b**), mit dem er die Katalysatorbeladung auf 0.005 mol% reduzieren konnte.¹⁶



Schema 4. Suzuki-Kreuzkupplung von 4-Chloranisol **9a** nach *Fu* mit Tri-*tert*-butylphosphan (**13c**) als Ligand.¹⁴

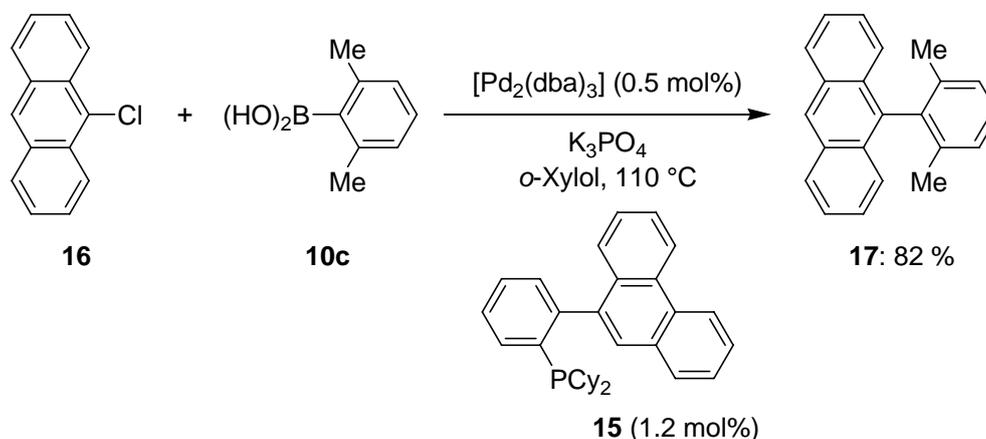
Über eine Anwendung *N*-heterocyclischer Carbene¹⁷ (NHC) als Liganden in Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen wurde ebenfalls 1998 berichtet.¹⁸ Kurze Zeit später wurden diese Komplexe *in situ* durch Deprotonierung der entsprechenden Imidazoliumsalze **14** erzeugt und erstmals in Kreuzkupplungen elektronisch nichtaktivierter Chlorarene verwendet (Schema 5).¹⁹ Da ein vorgeformter Bis-NHC-Palladiumkomplex keinerlei katalytische Aktivität aufwies, wurde auch hier eine aktive Spezies mit nur einem Liganden vermutet.²⁰



Schema 5. Suzuki-Kreuzkupplung von 4-Chloranisol **9a** mit dem Imidazoliumchlorid **14a** als Ligandvorläufer nach *Nolan*.¹⁹

Seither wurden diese Systeme weiter optimiert und das Potential von zahlreichen weiteren Palladiumkomplexen in der Suzuki-Kreuzkupplung von aktivierten und deaktivierten Chlorarenen sowie Chlorheteroarenen, deren Umsetzung sich oftmals als kompliziert erwies, demonstriert.²¹ Palladiumkomplexe von sterisch hoch anspruchsvollen, bisadamantyl-substituierten NHC-Liganden beispielsweise katalysierten Suzuki-Kreuzkupplungen elektronisch deaktivierter Chlorarene schon bei Umgebungstemperatur.²² Trotz allem blieb der Aufbau hochsubstituierter Biaryle eine Herausforderung. Für die Darstellung axial chiraler Biaryle werden mindestens drei Substituenten in *ortho*-Position benötigt, was besondere Ansprüche an das katalytische System stellt.^{13,15} *Buchwald* lieferte das erste Beispiel einer katalytischen, asymmetrischen Suzuki-Reaktion eines aktivierten Chlorarens zur Darstellung funktionalisierter Biaryle.²³ Die erste effiziente Suzuki-Reaktion eines Chlorarens zur Erzeugung tetra-*ortho*-substituierter Biaryle konnte 2002 mit einem von Phenanthren abgeleiteten Liganden **15** und $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ erreicht werden (Schema 6).²⁴ Mit diesem Liganden **15** konnte zudem erstmals ein Komplex isoliert werden, in dem das

Palladiumzentrum durch π -Wechselwirkungen mit der *ortho*-ständigen Arylgruppe des Liganden, hier dem zentralen Ring des Phenanthrens, stabilisiert wird. Als einer der Gründe für die außerordentliche katalytische Aktivität der Biarylphosphanliganden wurde diese Art der Stabilisierung für die aktiven Mono-Phosphan-Palladium-Komplexe⁸ postuliert.



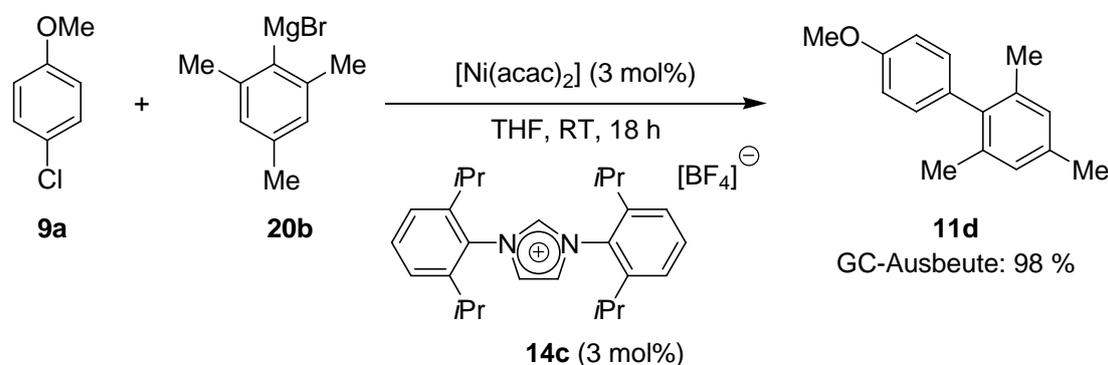
Schema 6. Erste Suzuki-Kreuzkupplung eines Chlorarens zu einem tetra-*ortho*-substituierten Produkt **17** nach *Buchwald*.²⁴

Glorius hingegen versah *N*-heterocyclische Carbene (NHC) mit sperrigen, aber flexiblen Substituenten, die auch die Annäherung voluminöser Substrate an das Palladiumzentrum zulassen, was die Verknüpfung zu hochsubstituierten Biarylen ermöglichte.²⁵

1.1.3 Kumada–Corriu-Kreuzkupplungen von Chlorarenen

Auch wenn die Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung zahlreiche Vorteile aufweist, die hierfür benötigten Organoboronsäuren oder -boronsäureester werden meist aus entsprechenden Organolithium- oder Organomagnesiumverbindungen gewonnen.¹⁰ Trotz der geringen Kompatibilität der Grignard-Reagenzien mit wichtigen funktionellen Gruppen bleibt ihr direkter Einsatz eine attraktive Alternative, um zusätzliche Syntheseschritte zu vermeiden. Seit *Knochel* einen effizienten Zugang zu Organomagnesiumverbindungen vorstellte, bei dem Ester, Nitrile und andere funktionelle Gruppen zum Teil noch bei Umgebungstemperatur toleriert wurden,²⁶ gewinnt die Kumada–Corriu-Kreuzkupplung wieder verstärkt an Bedeutung. Unter milden Bedingungen bleiben auch in Kumada-Reaktionen einige Funktionalitäten unbeschadet. Iodarene beispielsweise konnten bei –20 bis –60 °C mit Grignard-Reagenzien umgesetzt werden, ohne dass ein Angriff von Ester- oder Cyanogruppen beobachtet wurde.²⁷ Schon zuvor konnte *Knochel* zeigen, dass unter

besonders aktiv, wie an dem Beispiel in Schema 9 demonstriert wird. Keiner der getesteten Palladiumkomplexe erreichte unter diesen Bedingungen auch nur annähernd eine vergleichbare Aktivität.



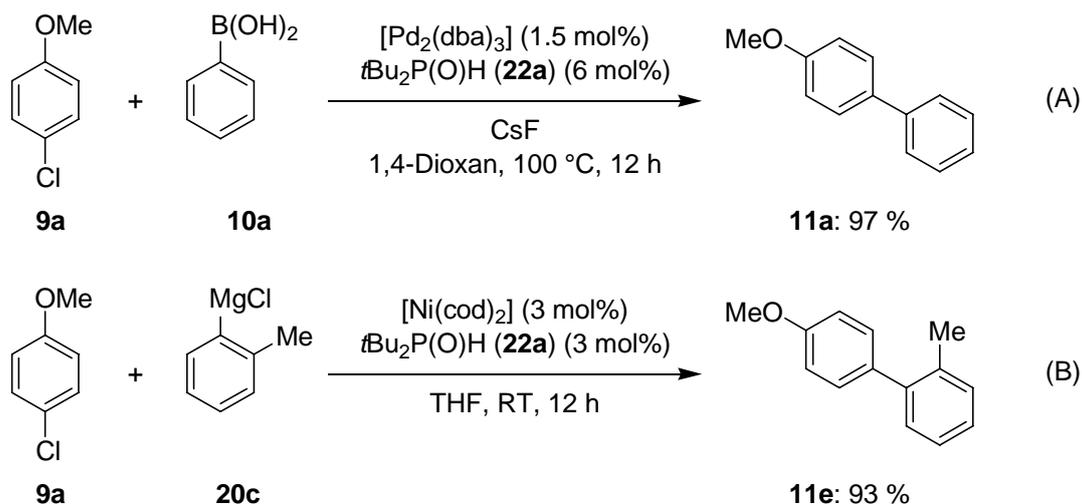
Schema 9. Nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung nach *Herrmann* mit **14c** als Ligandvorläufer.³⁰

Dieses nickelkatalysierte System stellte bislang die erfolgreichste Methode zur Kupplung von Chlorarenen **9** mit Arylmagnesiumverbindungen **20** dar.

1.1.4 Sekundäre Phosphanoxide als Ligandvorläufer in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen von Chlorarenen

Viele elektronenreiche Phosphanliganden haben den entscheidenden Nachteil, dass sie oder ihre Komplexe nicht luftstabil sind und oftmals unter einen breiten Patentschutz fallen. Dies schränkt ihre Anwendbarkeit deutlich ein. Es wurde eine Reihe von Strategien entwickelt, um tertiäre Phosphane vor der Oxidation zu schützen. So wurden unter anderem ihre BH_3 -Addukte³¹ oder Phosphoniumsalze³² als Ligandvorläufer eingesetzt. Die Boran-Addukte sind jedoch gegen eine Reihe von Säuren und Lewis-Basen instabil und die notwendigen Entschützungsreagenzien können Nebenreaktionen an hydrolysierbaren Bindungen verursachen. Eine weitere Strategie ging vom Einsatz tertiärer Phosphanoxide aus, die jedoch *in situ* zu den Phosphanen reduziert werden mussten. Als Reduktionsmittel wurden häufig Silane eingesetzt, die nun ihrerseits oxidationsempfindlich waren. Somit wurde das Problem vielmehr verlagert als gelöst. 2001 wurden als bemerkenswerte Alternative von *Li* luftstabile sekundäre Phosphanoxide **22** als Ligandvorläufer in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt. Diese stehen in Lösung im Tautomerengleichgewicht mit den entsprechenden trivalenten phosphinigen Säuren **23**, welche mit Übergangsmetallen katalytisch aktive Komplexe bilden (siehe Kapitel 1.1.6).³³ Das elektronisch deaktivierte 4-Chloranisol (**9a**) konnte bei 100 °C

unter Verwendung von milden, anorganischen Basen in einer palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Reaktion quantitativ umgesetzt werden, ebenso in einer Kumada–Corriu-Kreuzkupplung bei Umgebungstemperatur (Schema 10). Hierfür wurde jedoch luftempfindliches $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ verwendet, was die einfache Handhabbarkeit des luftstabilen Liganden wieder beschränkte. Außerdem wurde das Potential des Systems in palladiumkatalysierten Buchwald–Hartwig-Aminierungen und C–S-Bindungsknüpfungen aufgezeigt.³³



Schema 10. Palladiumkatalysierte Suzuki- (A) und nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung (B) nach *Li* unter Verwendung des sekundären Phosphanoxids **22a** als Ligandvorläufer.³³

Wenig später gelang es *Li*, einige von $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**22a**) abgeleitete, luftstabile Pd(II)-Komplexe **24a–24c** zu isolieren (Abbildung 1).³⁴ Diese konnten erfolgreich in Heck-Reaktionen sowie in C–N- und C–S-Bindungsknüpfungsreaktionen eingesetzt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die aktive Spezies ein einkerniger, anionischer und deshalb elektronenreicher Komplex ist, der durch Dissoziation und Deprotonierung der eingesetzten Vorläufer **24** entsteht.

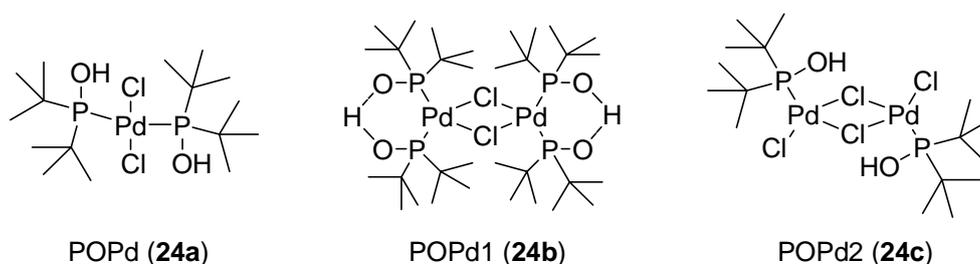
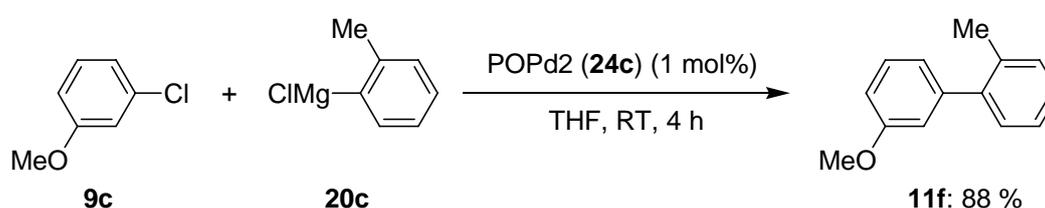


Abbildung 1. Strukturen der Palladium(II)-Komplexe **24a–24c** nach *Li*.³⁴

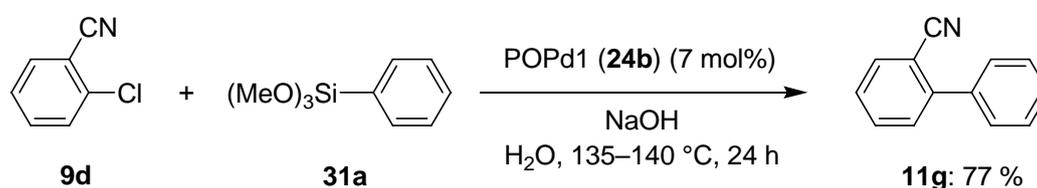
Die isolierten luftstabilen Komplexe **24** katalysierten auch erfolgreich die Kupplung von Chlorarenen und -alkenen mit Arylboronsäuren und Arylzinkchloriden.³⁵ Sie zeigten sich

dabei als ähnlich aktiv wie das aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ und $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**22a**) *in situ* generierte Katalysatorsystem.³³ Auch in Kumada-Kupplungen von Chlorarenen konnten die Palladiumkomplexe erfolgreich eingesetzt werden (Schema 11).^{36,37} Dass hierfür lediglich Temperaturen von 20 °C benötigt wurden, war ein großer Fortschritt gegenüber den bisherigen Systemen mit Palladium-Carben-Komplexen.²⁹ Auch Koordinationsverbindungen, die sich von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**22b**), $\text{Cy}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**22c**) und $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**22d**) ableiteten, erwiesen sich als aktive Katalysatoren. Die strukturell analogen Phosphansulfide **25** zeigten sich als Ligandvorläufer in nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplungen bei Umgebungstemperatur aktiv, unterlagen jedoch in ihrer Effizienz dem Phosphanoxid **22a**.³⁸



Schema 11. Palladiumkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung des Chlorarens **9c** nach *Li*.³⁶

Wolf setzte elektronisch aktivierte 4-Chlorquinoline **26** mit *tert*-Butylacrylat (**27**), Arylstannanen **28**, Arylboronsäuren **10**, Aminen **29** und Thiolen **30** um, wobei er die Komplexe POPd (**24a**), POPd1 (**24b**) und POPd2 (**24c**) verwendete.³⁹ Als Base diente hierbei bemerkenswerterweise ein Amin. Er entwickelte die Methodik für die Stille-Reaktion von Chlorarenen **9** derart weiter, dass der luft- und feuchtigkeitsstabile Komplex **24a** die Reaktion in Wasser ermöglichte und sich durch einfache Entfernung der Reaktionsprodukte mittels Extraktion mehrmals erfolgreich wiedereinsetzen ließ.^{40,41} Auch die Hiyama-Kreuzkupplung von Arylsiloxanen **31** und hypervalenten Phenylsilanen mit Haloarenen konnte in Wasser durchgeführt werden (Schema 12).⁴²



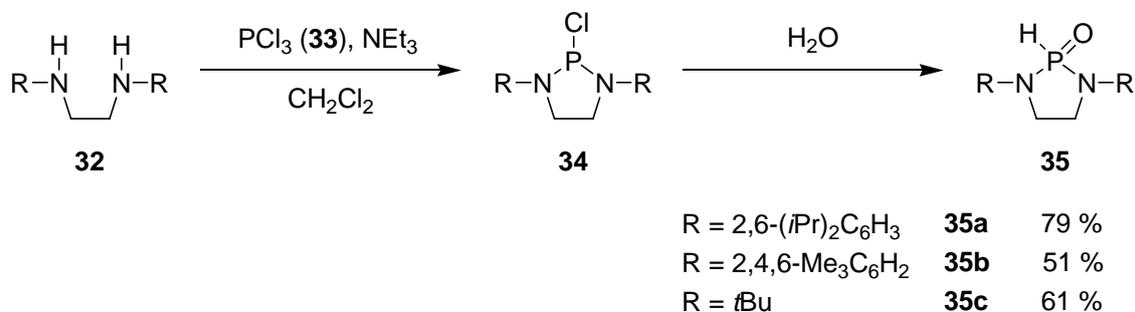
Schema 12. Hiyama-Kreuzkupplung aktivierter Chlorarene in Wasser nach *Wolf*.^{42b}

Für Arylsiloxane **31** erwies sich **24b** als der aktivste Komplex. Auch wenn die Methodik auf aktivierte Chlorarene beschränkt war und hohe Temperaturen benötigte, lagen ihre Vorteile auf der Hand: auf den Einsatz von ökologisch wie ökonomisch nachteiligen Cosolventien konnte ebenso verzichtet werden wie auf die Verwendung von Schutzgas, als Aktivator

konnte preiswertes Natriumhydroxid eingesetzt werden und die Reaktion erzeugte keine toxischen Metallsalze als Abfallprodukte. Die Kupplung von Haloarenen mit terminalen Alkinen gelang unter Verwendung von POPd (**24a**) in Anwesenheit von TBAF und Kupfer(I)-iodid ebenfalls in Wasser.⁴³ Mit Zugang zu derart stabilen Palladium-Katalysatoren war deren Einsatz in mikrowellengestützten Reaktionen eine logische Weiterentwicklung. Zahlreiche Arylboronsäuren **10** konnten in Suzuki-Reaktionen innerhalb weniger Minuten unter Mikrowellenbestrahlung mit elektronenarmen wie -reichen Chlorarenen gekuppelt werden.⁴⁴ Auch hierbei wurde POPd1 (**24b**) in einem wässrigen Reaktionsmedium bei hohen Temperaturen von 150 °C verwendet.

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

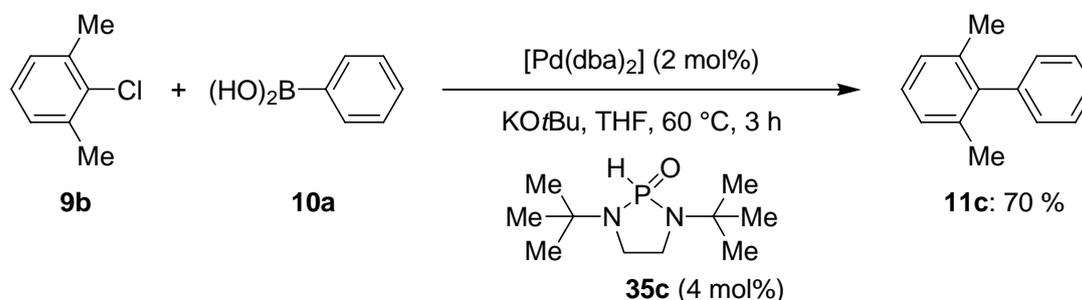
Die Synthese alkylsubstituierter sekundärer Phosphanoxide und Chlorphosphane geht von entsprechenden metallierten Verbindungen aus, was die Flexibilität des Zugangs zu diesen Ligandvorläufern deutlich einschränkt.^{33,35,45} Dagegen ist die Ligandklasse der heteroatomsubstituierten sekundären Phosphanoxide (HASPO) – luftstabile Phosphonsäurediamide – präparativ einfach, modular und kostengünstig aus den entsprechenden Diolen, Diaminen oder Aminoalkoholen darstellbar, wie an den Diaminen **32** in Schema 13 gezeigt wird.^{46,47} Dazu werden diese in Anwesenheit von Triethylamin als Base mit Phosphortrichlorid (**33**) umgesetzt, wodurch die Diaminochlorphosphane **34** entstehen. Diese können isoliert oder durch Zugabe von Wasser zu den Phosphanoxiden **35** hydrolysiert werden.



Schema 13. Modularer Zugang zu HASPOs aus Diaminen **32**.⁴⁷

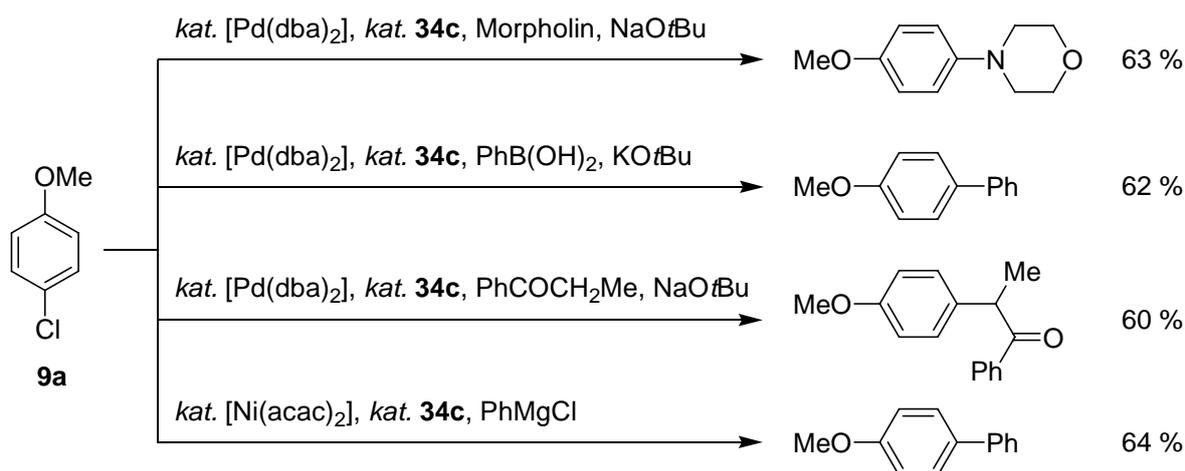
2005 berichteten wir erstmals über den bis dahin einmaligen Einsatz eines luftstabilen, heteroatomsubstituierten sekundären Phosphanoxids (HASPO) in Suzuki–Miyaura-

Kreuzkupplungen von elektronenarmen wie -reichen Chlorarenen **9**, wobei Biaryle **11** mit bis zu zwei *ortho*-Substituenten aufgebaut werden konnten und auch Chlorheteroarene umgesetzt wurden (Schema 14).^{47,48} Auch *Enders* TADDOL-Derivat **36a**⁴⁹ erwies sich dabei als effizienter Ligandvorläufer.



Schema 14. Palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplung mit **35c** als Ligandvorläufer nach *Ackermann*.⁴⁷

Interessanterweise zeigte sich auch das Diaminochlorphosphan **34c**, welches als Zwischenprodukt bei der Darstellung von HASPO **35c** auftritt, als aktiver Ligandvorläufer für Buchwald–Hartwig-Aminierungen, α -Arylierungen von Ketonen, nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplungen und palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplungen, wobei jeweils elektronisch deaktivierte Chlorarene **9** umgesetzt werden konnten (Schema 15). Der Einsatz von nucleophilen *tert*-Butoxidbasen schränkte jedoch, wie auch zuvor bei der Verwendung von HASPO **35c**, die Bandbreite an tolerierten Funktionalitäten ein.



Schema 15. Katalytische Kreuzkupplungen von Chloraren **9a** unter Verwendung von Diaminochlorphosphan **34c** als Ligandvorläufer.^{47,48}

Die Alkoxid-Basen, wie hier $NaOtBu$ und $KOtBu$, reagierten unter Salzeliminierung zum Teil bereits bei Umgebungstemperatur sofort mit dem Chlorphosphan **34c** zum entsprechenden Diaminoxyphosphan (DAOP) **37** (Abbildung 2).⁴⁷ Dieses zeigte unter identischen

Reaktionsbedingungen in einer palladiumkatalysierten Buchwald–Hartwig-Aminierung von 4-Chloranisol **9a** eine vergleichbare Aktivität wie das entsprechende Chlorphosphan **34c**, wohingegen das Phosphanoxid **35c** in der Aminierung von Chlorarenen **9** nicht aktiv war.⁵⁰

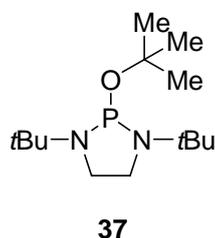
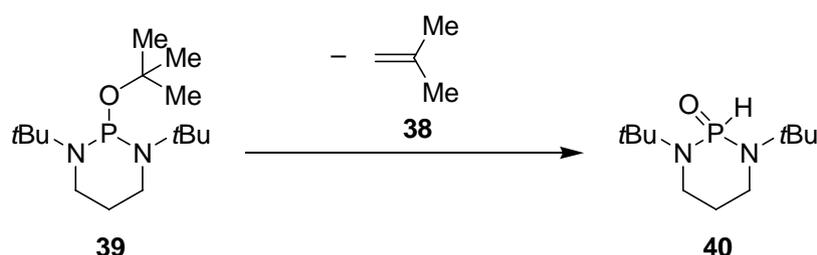


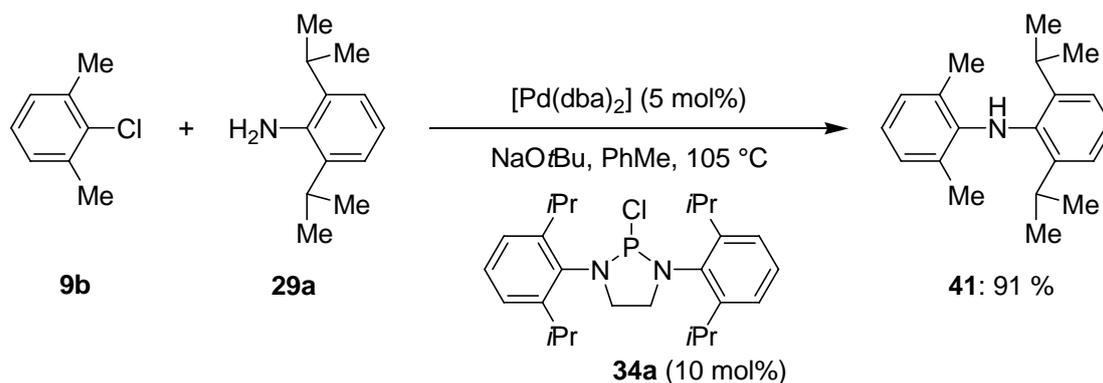
Abbildung 2. Daminoxyphosphan **37**.

Von Diaminoxyphosphanen, vor allem, wenn sie *tert*-Butoxygruppen tragen, ist bekannt, dass sie thermisch oder Brønsted-Säure-induziert unter Eliminierung von Isobuten (**38**) zu den entsprechenden Phosphanoxiden zerfallen (Schema 16).⁵¹ Ein analoger Zerfall führte vermutlich nach Koordination von **37** an das Lewis-saure Übergangsmetall zur katalytisch aktiven Spezies, die unter den Aminierungsbedingungen aus dem Phosphanoxid **35c** scheinbar nicht generiert werden konnte (vergleiche Kapitel 1.1.6).⁴⁵



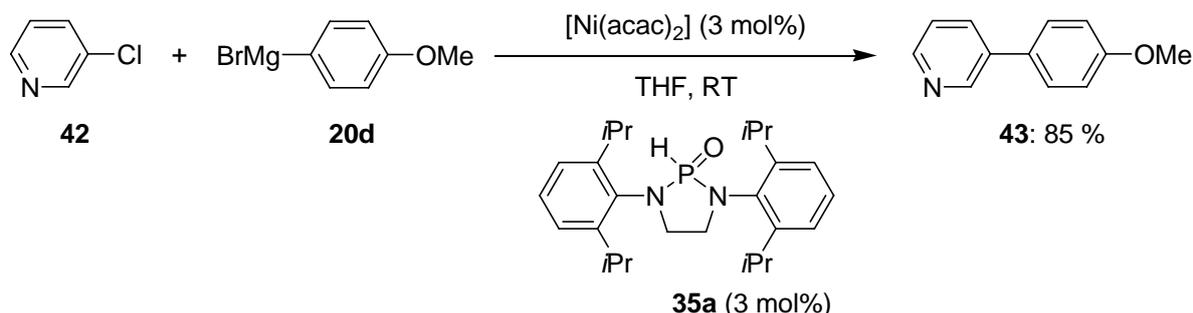
Schema 16. Thermischer Zerfall eines Diaminophosphits **39** zum HASPO **40** unter Eliminierung von Isobuten (**38**).^{51a}

Später verwendete unsere Gruppe das sterisch anspruchsvollere Diaminochlorphosphan **34a** als hochaktiven Ligandvorläufer in palladiumkatalysierten Buchwald–Hartwig-Aminierungen.^{52,53} Damit ließen sich auch sehr sperrige Substrate in exzellenten Ausbeuten zu sterisch stark gehinderten sekundären Diarylaminen **41** umsetzen (Schema 17). Die Methodik ließ sich ebenso auf die Arylierung von *n*-Alkylaminen und sekundären Aminen anwenden, ohne dass die unerwünschte β -Hydrideliminierung beobachtet wurde. Ähnliche Bedingungen ermöglichten die α -Arylierung enolisierbarer Ketone.^{53,54} Interessanterweise wies das von **34a** abgeleitete DAOP eine deutlich geringere Aktivität in der Aminierungsreaktion auf, was auf einen unterschiedlichen Mechanismus des sterisch stark gehinderten Diaminochlorphosphans **34a** schließen lässt.



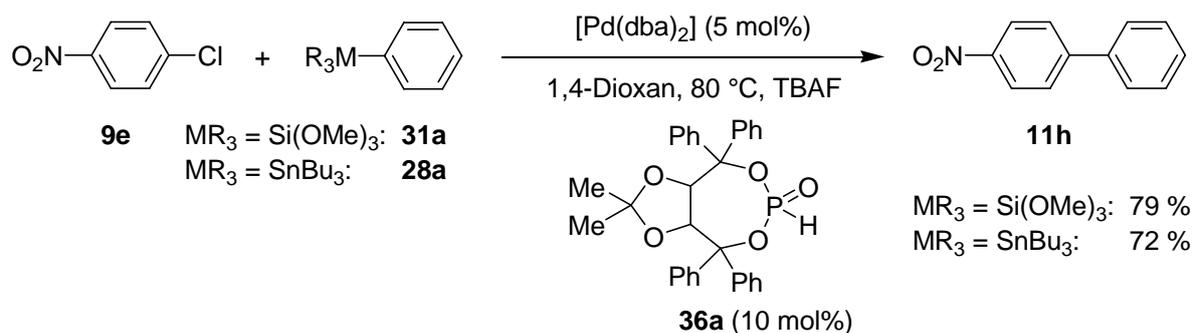
Schema 17. Buchwald–Hartwig–Aminierung mit anspruchsvollen Substraten nach *Ackermann*.⁵²

Ein Katalysator, generiert aus dem entsprechenden HASPO **35a** und $[Ni(acac)_2]$ andererseits erwies sich als äußerst potent in der Kumada-Kreuzkupplung von Chlorarenen **9** und Arylmagnesiumverbindungen **20** bei Umgebungstemperatur.^{52,55} Dabei übertraf er in Aktivität und Selektivität das bereits bekannte System von *Herrmann*, der zahlreiche Phosphane und *N*-heterocyclische Carbene als Liganden prüfte.³⁰ Auch Chlorpyridine wie **42** konnten so in exzellenten Ausbeuten umgesetzt werden (Schema 18).



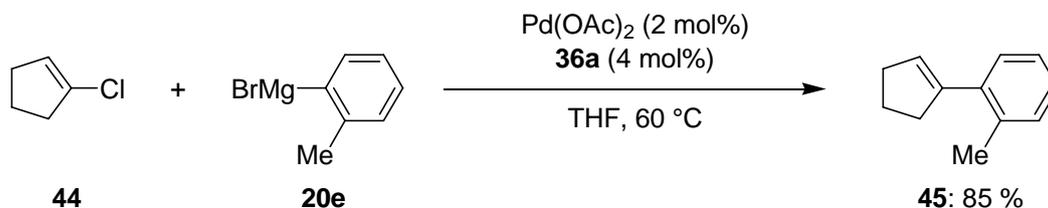
Schema 18. Nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung von 3-Chlorpyridin (**42**) bei Umgebungstemperatur mit HASPO **35a** als Ligandvorläufer nach *Ackermann*.⁵⁵

In der Hiyama-Kreuzkupplung von Chlorarenen **9** führten die Diaminophosphanoxide **35** nur zu unbefriedigenden Ausbeuten. Das von TADDOL abgeleitete HASPO **36a**⁴⁹ hingegen ermöglichte die palladiumkatalysierte Reaktion unter Erhalt zahlreicher empfindlicher Funktionalitäten wie Ester-, Carbonyl-, Cyano- und Nitrogruppen (Schema 19).⁵⁶ Gleiches galt unter identischen Reaktionsbedingungen auch für die Umsetzung von Arylstannanen **28** in Stille-Kreuzkupplungen.



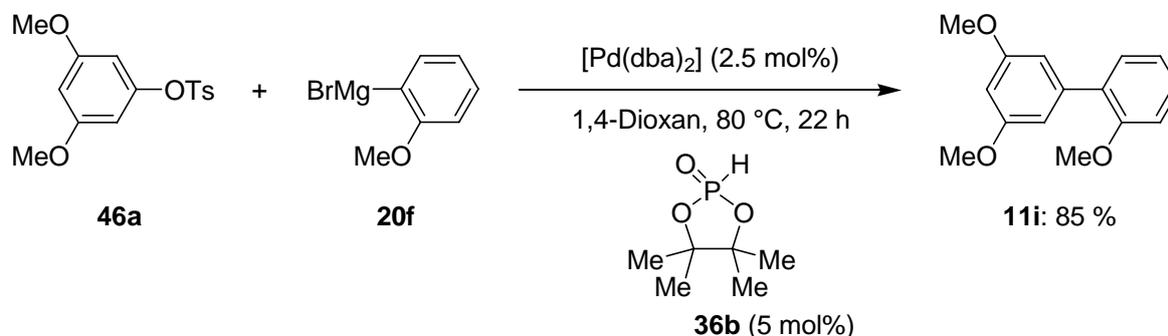
Schema 19. Hiyama- und Stille-Kreuzkupplung mit **36a** als Ligandvorläufer nach *Ackermann*.⁵⁶

Auch die Methodik der palladiumkatalysierten Suzuki-Kreuzkupplung⁴⁷ von Chlorarenen **9** konnte unter Verwendung des HASPO **36a** erweitert werden und **36a** wurde erstmals auch als Ligandvorläufer in palladiumkatalysierten Kumada-Kreuzkupplungen von Chlorarenen **9** und Chloralkenen wie **44** eingesetzt (Schema 20).⁵⁶



Schema 20. Palladiumkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung des Chloralkens **44** nach *Ackermann*.⁵⁶

Kurz darauf stellten *Ackermann* und *Althammer* eine generell anwendbare Methode zur palladiumkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von leicht zugänglichen, aber vergleichsweise unreaktiven Arylsylaten **46** vor.⁵⁷ Erneut erwies sich TADDOLP(O)H (**36a**) als hochaktiver Ligandvorläufer.^{57,58} Dieser muss allerdings in mehreren Reaktionsschritten dargestellt werden und besitzt ein hohes Molekulargewicht.

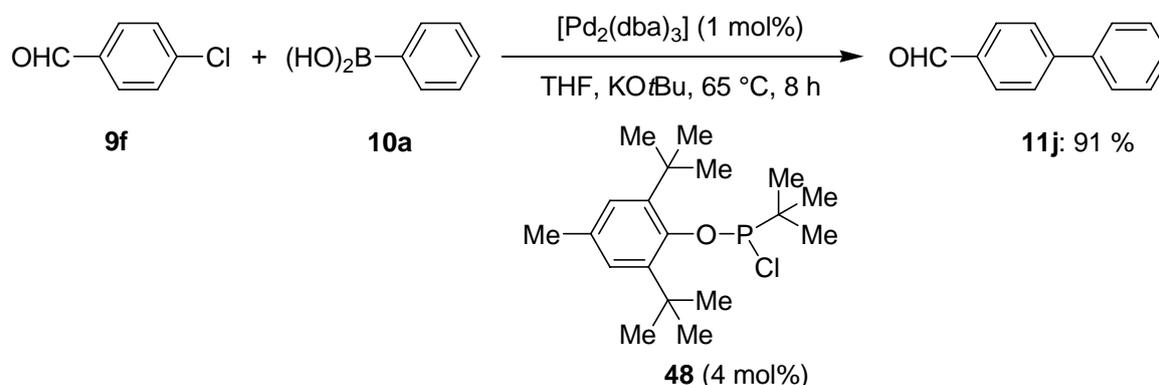


Schema 21. Palladiumkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung des Arylsylats **46a** nach *Ackermann*.⁵⁷

Der wesentlich leichtere HASPO-Ligand **36b** hingegen lässt sich in einem Schritt aus preiswertem Pinacol (**47**) synthetisieren und wies von allen getesteten cyclischen *H*-

Phosphonaten die höchste Aktivität auf. Elektronenarme wie -reiche Aryltosylate **46** sowie Heteroaryltosylate konnten somit effizient umgesetzt werden (Schema 21).

Unseren ersten Arbeiten^{47,55} über heteroatomsubstituierte sekundäre Phosphanoxide und Phosphanchloride in Kreuzkupplungsreaktionen folgend, entwickelten auch andere Forschungsgruppen potente Systeme, deren katalytische Aktivität vermutlich auf der Ausbildung von Phosphitliganden beruhen. *Knochel* und seine Mitarbeiter verwendeten Diethylphosphit (**36c**) in nickelkatalysierten Negishi-Kreuzkupplungen.⁵⁹ Mit DMAP als zweiten Ligand und NEP als Cosolvent in THF konnten bei Umgebungstemperatur Zinkorganyle mit Bromarenen, -triflaten und aktivierten Chlorarenen umgesetzt werden. *Gao* und seine Mitarbeiter präsentierten ein Monooxychlorphosphan **48**, das sich, vermutlich aufgrund des räumlichen Anspruches, nicht weiter alkylieren oder bei Umgebungstemperatur hydrolysieren ließ.⁶⁰ Mit diesem vergleichsweise stabilen Chlorphosphan **48** ließen sich palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplungen von Chlorarenen **9** in guten Ausbeuten durchführen, wobei die Reaktivität unter Verwendung von Kalium-*tert*-butylat als Base am höchsten war (Schema 22). Dies führten die Autoren auf die bereits in unseren Arbeiten^{46,52} beschriebene Reaktion des Alkoxids mit dem Ligandvorläufer zu einem Dioxyphosphan **49** zurück. Trotz der Verwendung einer stark nucleophilen Base, wurden einige empfindliche funktionelle Gruppen wie Ketone und Aldehyde toleriert.

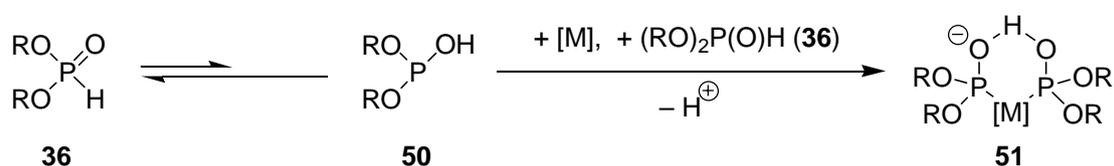


Schema 22. Chlorphosphan **48** als Ligandvorläufer in einer Suzuki-Kreuzkupplung nach *Gao*.⁶⁰

HASPOs, die aus asymmetrischen Diaminen hergestellt wurden und ein stereogenes Zentrum am Phosphor besitzen, wurden von *Hamada* in der asymmetrischen palladiumkatalysierten allylischen Substitution eingesetzt.^{61,62} Sie sind in Lösung konfigurationsstabil. Über ihr Potenzial in asymmetrischen Kreuzkupplungen ist bislang jedoch nichts bekannt.⁶³

1.1.6 Die Koordinationschemie von heteroatomsubstituierten sekundären Phosphanoxiden und ihre Komplexe

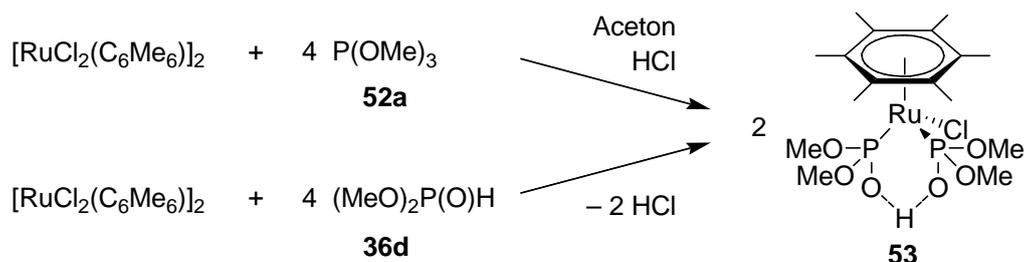
Ähnlich den Dialkyl- und Diarylphosphanoxiden **22**,⁶⁴ stehen die heteroatomsubstituierten sekundären Phosphanoxide im tautomeren Gleichgewicht mit ihren dreiwertigen, disubstituierten Phosphiten **50**.⁶⁵ Bei Umgebungstemperatur überwiegen die pentavalenten *H*-Phosphonate **36**, was die Luftstabilität der Verbindungen erklärt. Durch die Koordination des Phosphors an ein spätes Übergangsmetall kann das Gleichgewicht jedoch verschoben werden.⁶⁶ So entsteht nach Deprotonierung ein phosphorgebundener Phosphito-Ligand, der über eine Wasserstoffbrücke mit einem weiteren phosphorgebundenen, neutralen Phosphit ein bidentates Ligandensystem bilden kann (Schema 23).^{45,67}



Schema 23. Die tautomeren Formen **36** und **50** von HASPOs und die Bildung eines Übergangsmetallkomplexes **51**.

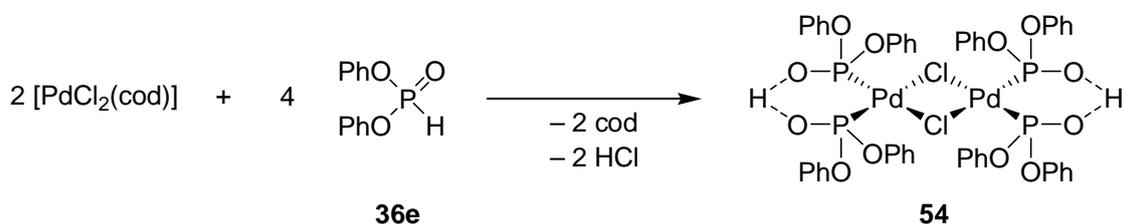
Die vielfältige Koordinationschemie der sekundären Phosphanoxide ist wohl bekannt.⁶⁸ Daher werden hier nur wenige ausgewählte Beispiele von Komplexen *heteroatomsubstituierter* sekundärer Phosphanoxide vorgestellt.

Neben den Phosphanoxiden **35** bzw. **36** als Ausgangsverbindungen gibt es verschiedene Wege, um solche Komplexe zu erzeugen. Chlorphosphan-Liganden wie **34** ergeben durch Hydrolyse die entsprechenden sekundären Phosphite. Ausgehend von Trialkylphosphiten **52** kann nach Koordination an ein Übergangsmetall durch eine Arbuzov-artige Dealkylierung das Phosphito-Anion erzeugt werden. Dieser Mechanismus lag vermutlich auch bei der Bildung der aktiven Spezies aus dem DAOP **37** in einer Aminierungsreaktion zugrunde (siehe Kapitel 1.1.5).⁴⁷ Bei einem Einsatz tertiärer Phosphite **52** als Liganden in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen⁵⁹ sollte also immer die Bildung eines katalytisch aktiven Phosphito-Komplexes in Erwägung gezogen werden. Aus Trimethylphosphit (**52a**) beispielsweise entsteht in Anwesenheit von Ruthenium- η^6 -Aren-Komplexen durch Koordination an das Metallzentrum und anschließender Arbuzov-artiger Reaktion ein einkerniger Phosphit/Phosphito-Ruthenium-Komplex **53** (Schema 24).⁶⁹ Dieser konnte auch aus Dimethylphosphonat (**36d**) erzeugt werden.⁷⁰



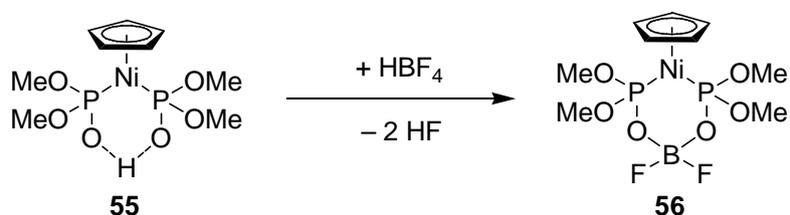
Schema 24. Reaktion eines Rutheniumdimer-Komplexes mit Trimethylphosphit (**52a**)⁶⁹ bzw. Dimethylphosphonat (**36d**).⁷⁰

Aus Diphenylphosphonat (**36e**) und Cyclooctadienylpalladiumdichlorid konnte kürzlich ein zweikerniger Palladiumkomplex **54** mit *H*-verbrückten bidentaten Phosphit/Phosphito-Liganden generiert werden (Schema 25).⁷¹



Schema 25. Synthese eines zweikernigen Phosphit/Phosphito-Palladium-Komplexes **54**.

Werden Komplexe dieser bidentaten Phosphit/Phosphito-Liganden mit BF_3 , Me_3SiCl oder Übergangsmetallsalzen behandelt, kann das acide, verbrückende Proton ersetzt werden. Beispiele für die Bildung solcher Komplexe wurden schon früh von *Werner* gegeben (Schema 26).⁷² Die mögliche Bildung derartiger heterobimetallischer Komplexe in Anwesenheit organometallischer Verbindungen in Kreuzkupplungsreaktionen sollte in Betracht gezogen werden, zumal erst kürzlich für eine nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung ein heterobimetallischer Übergangszustand bei der Aktivierung von C–F-Bindungen postuliert wurde (siehe Abbildung 3, Kapitel 1.1.7).⁷³



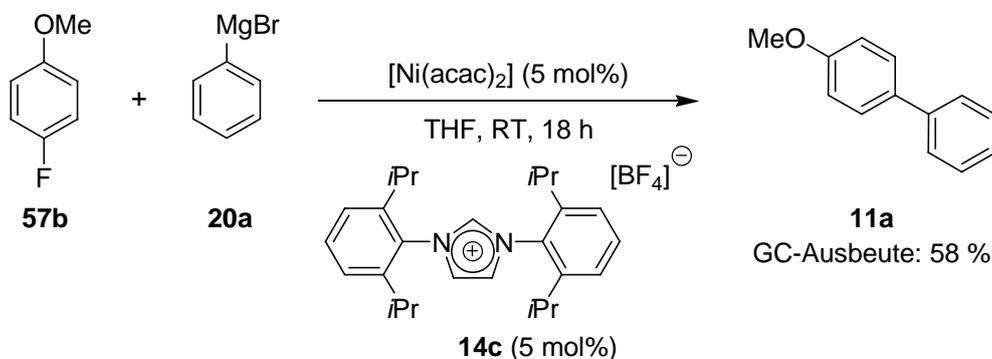
Schema 26. Bildung des Komplexes **56** nach *Werner*.⁷²

Diese Beispiele zeigen, dass anionische, elektronenreiche Komplexe aus luftstabilen *H*-Phosphonaten **36**, tertiären Phosphiten **52**, aber auch aus Chlorphosphanen erzeugt werden können. Bislang wurden jedoch nur die von *Li* vorgestellten Palladiumkomplexe **24a–24c**

phosphiniger Säuren (Abbildung 1)³⁴ und deren Weiterentwicklungen^{39b} direkt in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt. Die hohe Aktivität *in situ* erzeugter Komplexe aus HASPO-Ligandvorläufern und Übergangsmetallen (Kapitel 1.1.5) weist jedoch vielversprechende Möglichkeiten auf.

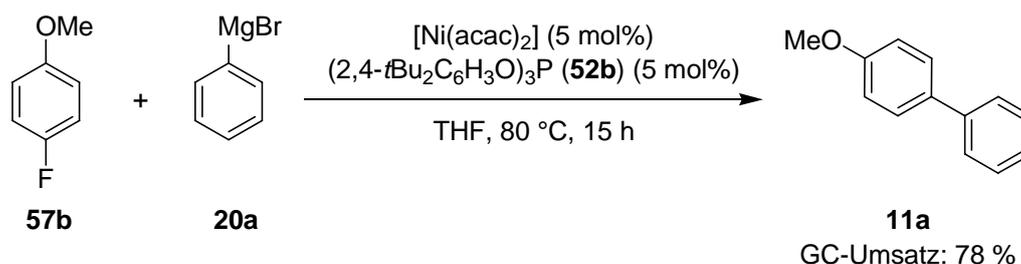
1.1.7 Die katalytische Aktivierung von Fluorarenen

In den bekannten Kreuzkupplungsprotokollen sind von allen Haloarenen die Fluorarene **57** die am wenigsten reaktiven Elektrophile. Aufgrund der extremen Bindungsstärke der C–F-Bindung ist ihre Aktivierung in der Tat kompliziert.⁷⁴ Obwohl die *stöchiometrische* Aktivierung von C–F-Bindungen mit Übergangsmetallkomplexen mittlerweile sogar unter milden Bedingungen möglich ist,⁷⁵ bleibt die *katalytische* Transformation aromatischer C–F-Bindungen eine Herausforderung. *Kumada* zeigte erstmals eine C–F-Aktivierung, in dem er Fluorbenzol (**57a**) und *i*PrMgCl (**20g**) in Anwesenheit katalytischer Mengen NiCl₂(dmpe)₂ umsetzte.⁷⁶ Bis vor einigen Jahren blieb die katalytische C–F-Bindungsaktivierung jedoch auf aktivierte Fluorverbindungen, wie polyfluorierte Heterocyclen,⁷⁷ *ortho*-Fluorbenzaldehyde⁷⁸ oder Fluorarenchromkomplexe⁷⁹ sowie auf die Dehalogenierung von polyfluorierten Aromaten⁸⁰ beschränkt. Ein bedeutender Fortschritt auf diesem Gebiet wurde von *Herrmann* erzielt, der unter Verwendung des durch Deprotonierung von **14c** erzeugten NHC-Liganden Fluorarene **57** als synthetisch nützliche Substrate in nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplungen sogar bei Umgebungstemperatur einsetzen konnte.⁸¹ Allerdings waren die angegebenen GC-Ausbeuten, besonders für elektronenreiche Elektrophile, noch verbesserungswürdig (Schema 27).



Schema 27. Kumada-Kreuzkupplung von Fluoraren **57b** bei Umgebungstemperatur nach *Herrmann*.⁸¹

Mongin et al. setzten vor allem stark aktivierte Fluorazine und -diazine in nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplungen bei Umgebungstemperatur um.⁸² Mit elektronenreichen Fluorarenen jedoch konnten die Ergebnisse von *Herrmann*⁸¹ nicht übertroffen werden. Auch in der Palladiumkatalyse wurde bislang nur von Suzuki- und Stille-Kreuzkupplungen stark aktivierter Fluorarene berichtet,^{83,84} welche jedoch vermutlich über einen nucleophilen Substitutionsmechanismus verliefen. *Dankwardt* verglich kürzlich zahlreiche Liganden in nickel- und palladiumkatalysierten Kumada-Kreuzkupplungen unter Mikrowellenbestrahlung und konventioneller Wärmezufuhr.⁸⁵ Er konnte mit Triarylphosphiten bei 80 °C gute GC-Umsätze erzielen (Schema 28). Er bestätigte außerdem *Herrmanns* Beobachtung, dass nur mit räumlich sehr anspruchsvollen und elektronenreichen Liganden zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden können. *Kambe* zeigte, dass auch Alkylfluoride nickel- und kupferkatalysiert mit Grignard-Reagenzien umgesetzt werden können.⁸⁶ Einen radikalischen Mechanismus schloss er dabei aus.



Schema 28. Thermische nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung von Fluoraren **57b** nach *Dankwardt*.⁸⁵

Kurz nach der Veröffentlichung der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse⁵⁵ zeigte *Tamao* die Fähigkeit von Diphosphan-Nickel-Komplexen zur Aktivierung polyfluorierter Arene und Alkene.⁸⁷ Er erwähnt außerdem die entscheidende Rolle von Arylmagnesium-Verbindungen für die C–F-Aktivierung. Diese These wurde durch *Nakamura* aufgegriffen, der mit Hilfe eines bidentaten Liganden über einen vermutlich heterobimetallischen Mechanismus, in dem das Magnesium in der Nähe des Fluors „fixiert“ ist (Abbildung 3), bislang unerreichte isolierte Ausbeuten der Kupplungsprodukte erzielte.⁷³

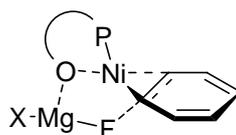


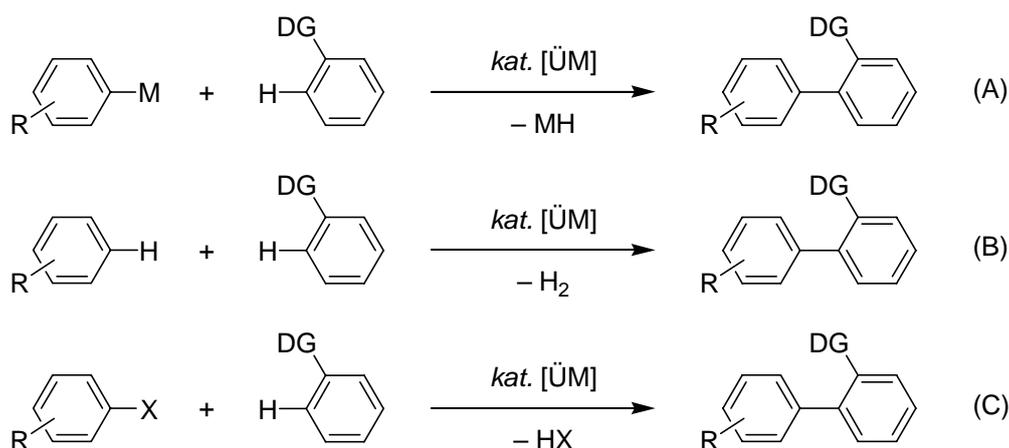
Abbildung 3. Postulierter bimetallicer Übergangszustand mit einem bidentaten Liganden einer C(sp²)-F-Aktivierung nach *Nakamura*.⁷³

Auch Nickel-Pincerkomplexe konnten in Kumada-Kreuzkupplungen von Fluorarenen eingesetzt werden, allerdings konnten keine Verbesserungen gegenüber vorangegangenen Arbeiten erzielt werden.⁸⁸ *Radius* hingegen war erstmals in der Lage, polyfluorierte Arene mit Arylboronsäuren in nickelkatalysierten Suzuki-Reaktionen umzusetzen.⁸⁹

1.2 Direkte Arylierungen

1.2.1 Strategien direkter Arylierungen als Alternative zu traditionellen Kreuzkupplungen

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten, „klassischen“ Kreuzkupplungsreaktionen zur Bildung von $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Bindungen beinhalten immer die Verwendung von Aryl(pseudo)halogeniden und organometallischen Nucleophilen.^{3,5} Diese Organometallverbindungen sind jedoch oftmals nicht kommerziell erhältlich oder relativ teuer. Sowohl ihre teils aufwendigen Synthesen als auch ihre Umsetzung selbst verursachen die Bildung unerwünschter, teilweise toxischer Nebenprodukte. Eine ökonomisch wie ökologisch vorteilhafte Alternative hierzu stellen direkte Arylierungsreaktionen durch Aktivierung von C–H-Bindungen dar.^{90,91,92}



Schema 29. Strategien zur intermolekularen Arylierung in *ortho*-Position zu einer dirigierenden Gruppe (DG).

Im Gegensatz zu den traditionellen Kreuzkupplungen organometallischer Nucleophile besitzen die in der C–H-Bindungsaktivierung verwendeten Pronucleophile keine definierte aktivierte Gruppe. Daraus ergibt sich, dass die regioselektive Arylierung einer bestimmten C–H-Bindung eines Moleküls eine der Hauptschwierigkeiten bei der Entwicklung präparativ nützlicher intermolekularer direkter Arylierungsmethoden ist.^{93,94} Die Regioselektivität kann jedoch beispielsweise über elektronische Effekte, wie es in vielen aromatischen Heterocyclen der Fall ist, kontrolliert werden.⁹⁵ Die regioselektive direkte Arylierung elektronisch nicht-aktivierter Arene hingegen stellt eine große Herausforderung dar.⁹⁶ Eine Lösung des Problems ist die Verwendung von (leicht zu derivatisierenden oder

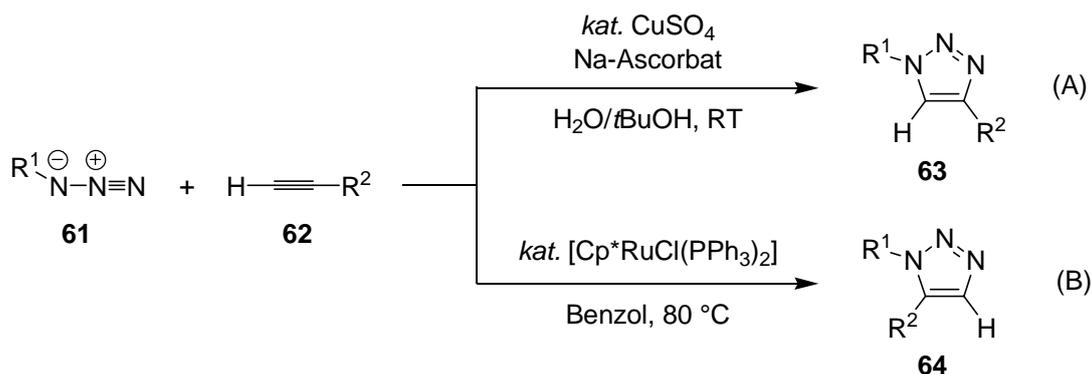
abspaltbaren) dirigierenden Gruppen. Diese ermöglichen durch Koordination an den Katalysator die selektive Arylierung in *ortho*-Position zu ihnen. Dabei können als Reaktionspartner organometallische Reagenzien (A), Arene (B) oder Aryl(pseudo)halogenide (C) eingesetzt werden (siehe Schema 29). Die stöchiometrische Verwendung organometallischer Substrate in direkten Arylierungen überwindet nicht den ausschlaggebenden Nachteil der traditionellen Kreuzkupplungsmethoden (Schema 29, (A)). Dennoch wird auch diese Strategie intensiv erforscht,^{97,98,99} obwohl typischerweise versucht wird, gerade die Organometallverbindungen zu ersetzen. Oxidative Kupplungen zwischen zwei nichtaktivierten Arenen (B) erfordern den stöchiometrischen Einsatz von Oxidationsmitteln wie Oxon¹⁰⁰ oder Kupfersalzen,¹⁰¹ was wiederum zur stöchiometrischen Bildung unerwünschter Nebenprodukte führt. Selbst wenn die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel ermöglicht wird,¹⁰² bleibt noch immer das entscheidende Problem der Regioselektivität bei zumindest einem Reaktionspartner bestehen.¹⁰³ Die Verwendung von Aryl(pseudo)halogeniden als Arylierungsreagenzien (C) steht darum besonders im Zentrum des Interesses, bei der direkten Arylierung unter Verwendung dirigierender Gruppen ebenso wie bei der Arylierung von Heterocyclen.

1.2.2 Die direkte Arylierung von Heterocyclen und die Synthese substituierter 1,2,3-Triazole

Synthese und Funktionalisierung von heterocyclischen Verbindungen sind von großer Bedeutung für die organische Chemie, da diese eine wichtige Rolle sowohl in der medizinischen Chemie als auch in den Materialwissenschaften spielen.¹⁰⁴ Vor allem die palladiumkatalysierte direkte Arylierung durch Haloarene ist eine bereits weit entwickelte Methode der C–H-Bindungsfunktionalisierung heterocyclischer Verbindungen.⁹⁵ Seit der ersten intermolekularen Arylierung eines Imidazols im Jahre 1984,¹⁰⁵ wurden zahlreiche heterocyclische Verbindungen direkten intra- und intermolekularen Arylierungsreaktionen unterworfen.⁹⁵ Auf diesem Weg ersparte man sich die vorangehende Synthese halogenierter oder metallierter heterocyclischer Ausgangsmaterialien.¹⁰⁶ Regioselektivität wie Mechanismus der C–H-Bindungsaktivierung hängen dabei in hohem Maße vom Heterocyclen selbst sowie der elektronischen Natur des Katalysators ab, aber auch von den gewählten Reaktionsbedingungen, wie Lösungsmittel oder Additive. *Miura* beispielsweise studierte erstmals die palladiumkatalysierten Reaktionen von Brom- (**58a**) und Iodbenzol (**59a**) mit

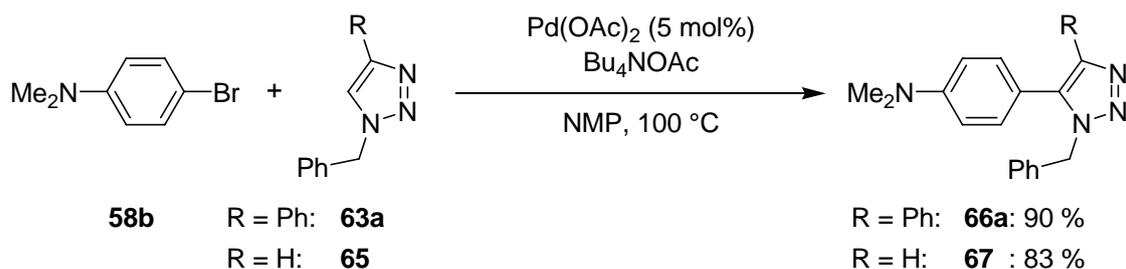
Imidazolen, Oxazolen und Thiazolen.¹⁰⁷ Er zeigte, dass mit katalytischen Mengen von Pd(OAc)₂ und PPh₃ (**60**) in DMF bevorzugt 5-Arylazole erhalten werden. Bei Zugabe stöchiometrischer Mengen von Kupfer(I)-Salzen jedoch wird die Bildung von 2-Arylazolen favorisiert, was mit zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen erklärt wurde.¹⁰⁸ *Daugulis* zeigte erst kürzlich die erste direkte Arylierung verschiedener Heterocyclen, die ausschließlich durch Kupfer(I)-iodid katalysiert wurde.¹⁰⁹ Neben Iodbenzol (**59a**) wurden auch Beispiele mit Brom- (**58a**) und Chlorbenzol (**9g**) aufgeführt, die allerdings vermutlich einem Arinmechanismus folgten. Vor kurzem wurden außerdem *Lis* Palladiumkomplexe **24** phosphiniger Säuren in der C3-selektiven direkten Arylierung von NH-freien Indolen eingesetzt.¹¹⁰ Die meisten Strategien zur palladium- oder rhodiumkatalysierten^{97,111} direkten Funktionalisierung heterocyclischer Verbindungen beinhalten jedoch den Einsatz von Iodarenen, Bromarenen oder Aryltriflaten.⁹⁵ Über die einfach zugänglichen Chlorarene als Elektrophile in generellen, direkten Arylierungen von Heterocyclen wurde bislang kaum berichtet. Parallel zu den hier beschriebenen Arbeiten stellte *Daugulis* erst 2007 eine Methode vor, die die direkte Arylierung elektronenreicher Heterocyclen mit Chlorarenen erlaubte.¹¹² Dazu setzte er das elektronenreiche Phosphan BuPAd₂ (**13b**) in Kombination mit Palladiumacetat als Katalysator ein.

1,2,3-Triazole sind bedeutende Substrukturen in vielen Substanzen mit interessanten biologischen Aktivitäten, wie beispielsweise anti-allergischer,¹¹³ anit-bakterieller¹¹⁴ und anti-HIV¹¹⁵ Aktivität. Folglich sind sie von großer Bedeutung in der organischen und medizinischen Chemie. Deshalb wurde bereits eine große Anzahl verschiedener Strategien zu ihrer Synthese entwickelt, unter denen *Huisgens* 1,3-dipolare [3+2]-Cycloaddition von Aziden **61** und Alkinen **62** wohl die bedeutendste ist.¹¹⁶ Nicht selten führte diese jedoch zu Isomerengemischen und erforderte hohe Temperaturen. Mit dem Einsatz von Kupfer(I)-Katalysatoren konnten *Meldal* und *Sharpless* 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole **63** in exzellenten Umsätzen selektiv darstellen (Schema 30, (A)).^{117,118} In Zusammenarbeit mit *Jia* wurde außerdem eine Methode entwickelt, mit der unter Verwendung von Ruthenium(II)-katalysatoren komplementär 1,5-disubstituierte 1,2,3-Triazole **64** mit hoher Regioselektivität erzeugt werden konnten (Schema 30, (B)).¹¹⁹



Schema 30. Komplementär selektive kupfer- (A) und rutheniumkatalysierte (B) Triazolsynthesen nach Sharpless.^{117,119}

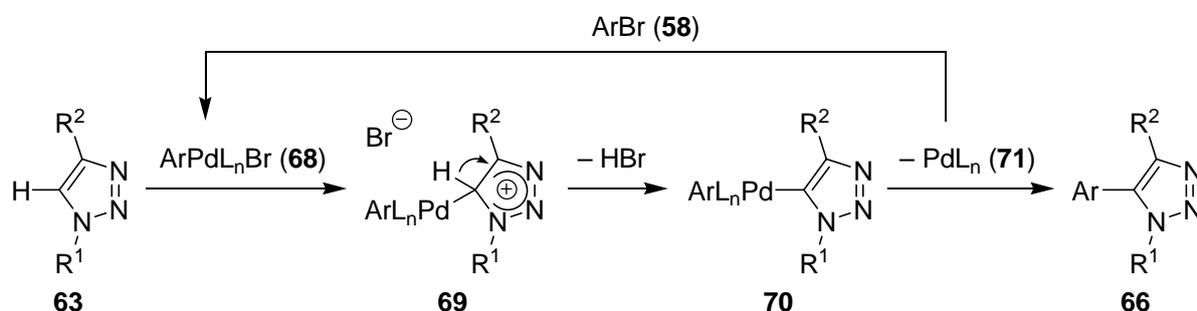
Die hohe Regioselektivität blieb jedoch großteils auf den Einsatz terminaler Alkine beschränkt. Die Umsetzung unsymmetrischer interner Alkine zu trisubstituierten 1,2,3-Triazolen war nicht generell anwendbar und führte oftmals, außer in Anwesenheit stark elektronenziehender Substituenten am Alkin, zu Isomerengemischen.¹²⁰ Andere Strategien zur Darstellung vollständig substituierter 1,2,3-Triazolen verliefen über die Synthese von 5-Halo-1,2,3-triazolen¹²¹ oder metallierten 1,2,3-Triazolen¹²² und anschließender Kreuzkupplung.¹²³ Metallierte Heterocyclen sind jedoch sehr reaktiv, was ihre Anwendbarkeit stark einschränkt. Eine wirkungsvolle Alternative bietet die direkte Funktionalisierung über eine C–H-Bindungsaktivierung. So berichteten parallel zu unseren Arbeiten (siehe Kapitel 3.3) *Gevorgyan* und Mitarbeiter 2007 von einer direkten Arylierung von 1,2,3-Triazolen **63** mit Bromarenen **58** als Elektrophilen.¹²⁴



Schema 31. C-5-Selektive palladiumkatalysierte direkte Arylierung von **63a** und **65** nach *Gevorgyan*.¹²⁴

In Anwesenheit von Tetrabutylammoniumacetat und katalytischer Mengen Palladium konnten zahlreiche 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole **63** sowie 1-substituierte 1,2,3-Triazole wie **65** selektiv aryliert werden (Schema 31). Verschiedene Experimente und Berechnungen wiesen auf einen elektrophilen aromatischen Substitutionsmechanismus hin (Schema 32): Die durch oxidative Addition entstandene Arylpalladiumverbindung **68** wird vom elektronenreichen Heterocyclen **63** angegriffen. Anschließende Deprotonierung des delokalisierten kationischen

Intermediats **69** führt zur aromatischen Organopalladiumspezies **70**, aus der durch reduktive Eliminierung das Produkt **66** und der ursprüngliche Katalysator-Komplex **71** gewonnen werden, welcher den Katalysezyklus erneut durchlaufen kann.¹²⁴

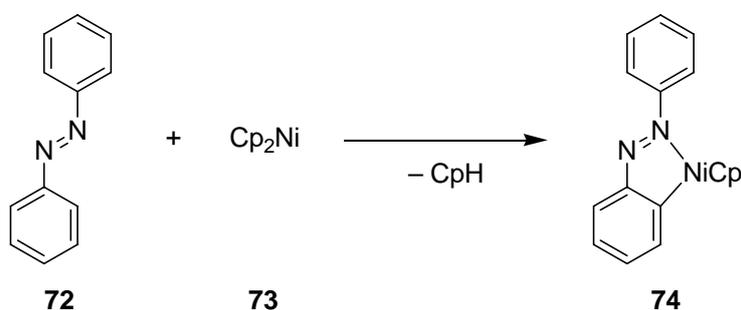


Schema 32. Vereinfachter Mechanismvorschlag für die direkte Arylierung von 1,2,3-Triazolen **63** (bzw. **65**) nach *Gevorgyan*.

Die preiswerten Chlorarene **9** konnten jedoch bisher nicht erfolgreich mit 1,2,3-Triazolen umgesetzt werden.¹²⁵

1.2.3 Dirigierende Gruppen in der direkten Arylierung nichtaktiver Arene

Das Konzept der Verwendung dirigierender Gruppen zur regioselektiven C–H-Bindungsaktivierung durch Übergangsmetalle geht zurück auf *Kleinman* und *Dubeck*, die Azobenzol **72** mit Di-(cyclopentadienyl)nickel **73** umsetzten (Schema 33).¹²⁶ Dabei lenkte die koordinierende Lewis-basische Gruppe die C–H-Bindungsinsertion des Übergangsmetalls, was zur Bildung des fünfgliedrigen Metallacyclus **74** führte.

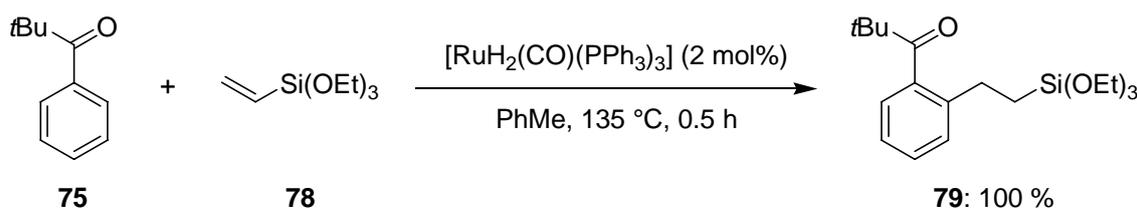


Schema 33. Erste C–H-Bindungsaktivierung unter Zuhilfenahme einer dirigierenden Gruppe.¹²⁶

In gleicher Weise kann die Regiokontrolle in *katalytischen* C–H-Bindungsaktivierungen über die Bildung von Metallacyclen durch Aktivierung der zur dirigierenden Gruppe *ortho*-ständigen C–H-Bindung verlaufen. Bei unsymmetrischen Pronucleophilen kann

zusätzlich eine sterische Kontrolle erfolgen, die zum Angriff an die weniger gehinderte *ortho*-C–H-Bindung führt. Der genaue Mechanismus der direkten Arylierung hängt jedoch in hohem Maß von den Substraten, dem Übergangsmetallkatalysator und den Reaktionsbedingungen ab.⁹¹

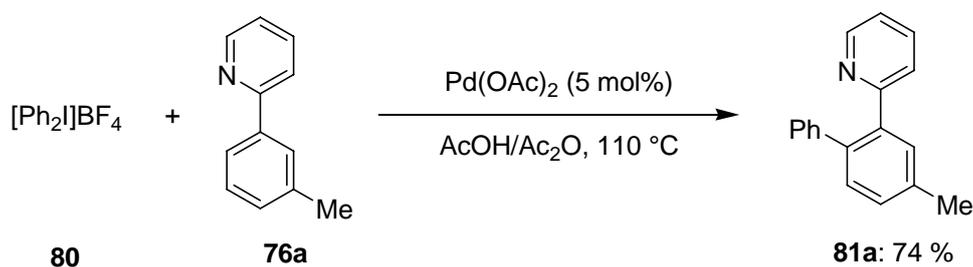
Voraussetzung für eine erfolgreiche Regiokontrolle ist demnach, dass die dirigierende Gruppe ein freies Elektronenpaar besitzt, welches die Koordination an das Übergangsmetall ermöglicht. In der organischen Synthese wurde diese regioselektive C–H-Bindungsaktivierung erstmals eindrucksvoll von *Murai*, *Kakiuchi* und *Chatani* demonstriert, indem sie der Bildung eines Ruthenacyclus durch Addition an Alkene eine C–C-Bindungsknüpfung folgen ließen.^{127,128} Dazu setzten sie verschiedene aromatische und heteroaromatische Ketone in Anwesenheit einiger Ruthenium-Komplexe mit Olefinen um (Schema 34). Die sogenannte Murai-Reaktion zeichnete sich bereits durch eine hohe Effizienz, eine breite Anwendbarkeit und exzellente Selektivitäten aus.¹²⁹ Sterisch anspruchsvolle Ketone wie **75** konnten bei entsprechendem Substratverhältnis und kurzen Reaktionszeiten selektiv monoalkyliert werden. *Murai* und seine Mitarbeiter konnten außerdem zeigen, dass $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ die Acylierung von Arylpyridinen **76** und Aryloxazolen **77** durch die Reaktion mit Ethylen und Kohlenmonoxid katalysiert. Deuterierungsexperimente zeigten dabei, dass die C–H-Bindungsaktivierung selbst reversibel verläuft.¹³⁰ Unter veränderten Reaktionsbedingungen gelang es außerdem, durch den Einsatz von Arylboronsäuren als Kupplungspartner Biarylsysteme aufzubauen.⁹⁸



Schema 34. Beispiel einer Murai-Reaktion eines sterisch anspruchsvollen Ketons **75**.

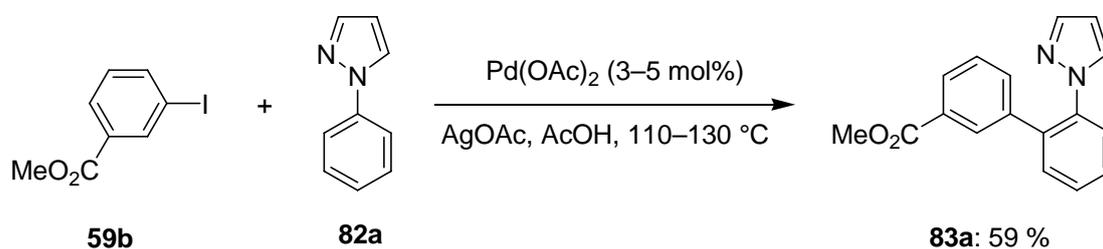
Beim erfolgreichen Einsatz von Organohalogenidverbindungen fand eine Reihe von Pronucleophilen Anwendung, welche den Übergangsmetallkatalysator über ein Sauerstoffatom koordinierten.^{91,92} Dabei wurden meist Palladium- oder Rhodiumkomplexe als Katalysatoren eingesetzt. Gleiches gilt für zahlreiche Pronucleophile mit stickstoffhaltigen dirigierenden Gruppen.¹³¹ Arylpyridine **76** und Aromaten mit diversen anderen dirigierenden Gruppen konnten von *Sanford* mit hypervalenten Iodverbindungen aryliert werden.¹³² Dabei wurde die Regioselektivität stark vom sterischen Einfluss weiterer Substituenten geprägt (Schema 35). Obwohl auf stabilisierende Liganden verzichtet werden konnte, war die

Verwendung hypervalenter Iodaromaten wie **80** essenziell, da diese vermutlich als Oxidationsmittel in einem postulierten Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus wirkten.



Schema 35. Beispiel einer palladiumkatalysierten Arylierung von Pyridin **76a** mit der hypervalenten Iodverbindung **80** nach *Sanford*.¹³²

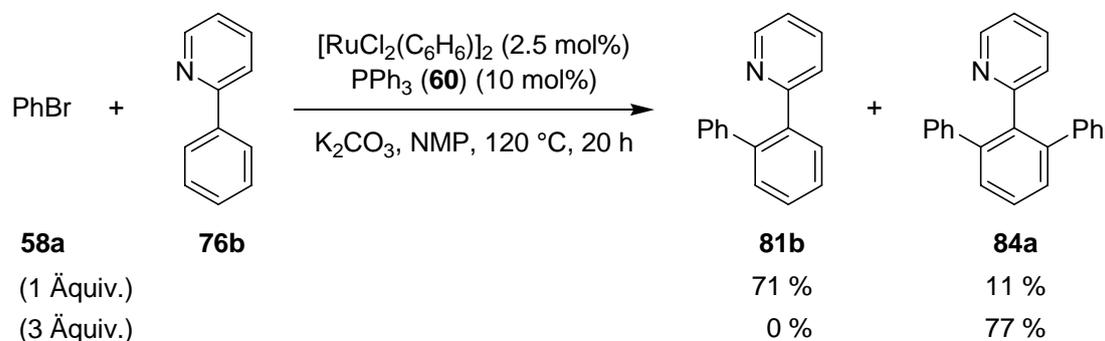
Daugulis hingegen demonstrierte die ligandfreie palladiumkatalysierte Arylierung von sp^2 - und sp^3 -C–H-Bindungen in substituierten Pyridinen **76** mit Iodarenen **59**.¹³³ Er war ebenso in der Lage, Pyrazole als dirigierende Gruppe einzusetzen, wobei auch hier die Methode auf Iodarene **59** beschränkt blieb (Schema 36). Die Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Silberacetat war jedoch notwendig, um das entstehende Iodid abzufangen und die katalytisch aktive Palladiumspezies im Anschluss an die reduktive Eliminierung zu regenerieren.



Schema 36. Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von Phenylpyrazol **82a** nach *Daugulis*.¹³³

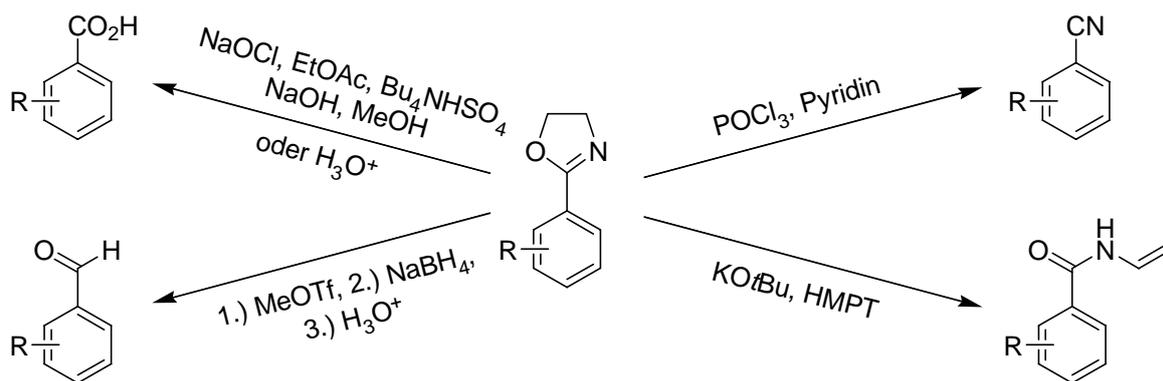
Neben den bedeutenden rhodium- und palladiumkatalysierten Prozessen zeigten sich Rutheniumkatalysatoren, die durch phosphorhaltige Liganden stabilisiert wurden, als potent in direkten Arylierungen mit Haloarenen. Dies wurde von *Oi* und seinen Mitarbeitern demonstriert, die 2-Phenylpyridin **76b** mit Bromarenen **58** in Anwesenheit katalytischer Mengen des dimeren Komplexes $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ und PPh_3 (**60**) bei 120 °C umsetzten, wobei in polar-aprotischen Lösungsmitteln wie NMP die besten Umsätze erzielt werden konnten.¹³⁴ Mit äquimolaren Mengen an Bromarenen **58** gelangen ihnen Monoarylierungen in guten Ausbeuten, mit nur geringer Bildung der diarylierten Produkte **84**. Ein Überschuss des Bromarens **58** führte jedoch selektiv zum diarylierten Produkt **84** (Schema 37). War der Phenylring des Pronucleophils **76** unsymmetrisch substituiert, wurde selektiv nur die sterisch weniger gehinderte *ortho*-C–H-Bindung aryliert. Die Verwendung von Chlorarenen führte nur

zu sehr geringen Ausbeuten an monoaryliertem Produkt **81**. Durch die Verwendung der anorganischen Base K_2CO_3 war eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen gewährleistet. Es wurden auch andere Übergangsmetalle unter den Reaktionsbedingungen getestet, wobei nur der Wilkinson-Komplex $[RhCl(PPh_3)_3]$ katalytische Aktivität aufwies.



Schema 37. Rutheniumkatalysierte Arylierung von 2-Phenylpyridin (**76b**) mit Brombenzol (**58a**) nach *Oi*.¹³⁴

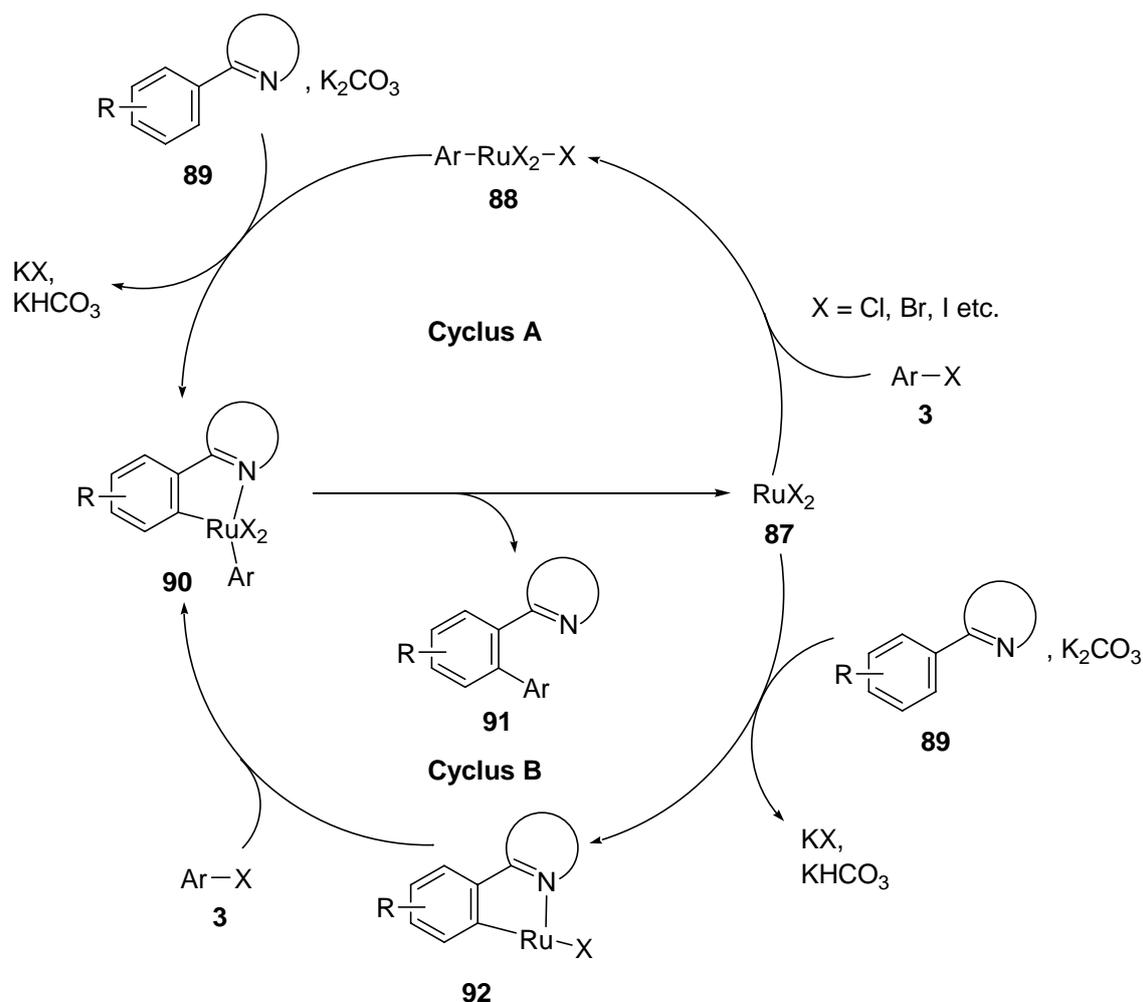
Der Katalysator aus $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ und PPh_3 (**60**) zeigte sich auch in der *ortho*-Arylierung und -Alkenylierung aromatischer, acyclischer Imine **85** als sehr wirkungsvoll, wobei unsubstituierte Pronucleophile ein Gemisch aus mono- und diaryliertem Produkt ergaben.¹³⁵ Dirigierende Gruppen, die nur vorübergehend installiert oder leicht in andere Funktionalitäten transformiert werden können, sind für die Synthesechemie besonders wertvoll. Dies trifft neben Iminen auch auf die Oxazolinygruppe zu, die zu zahlreichen Funktionalitäten derivatisiert werden kann.¹³⁶ Einige Beispiele hierfür werden in Schema 38 gezeigt.



Schema 38. Einige Beispiele zur Derivatisierung von Oxazolinen.¹³⁶

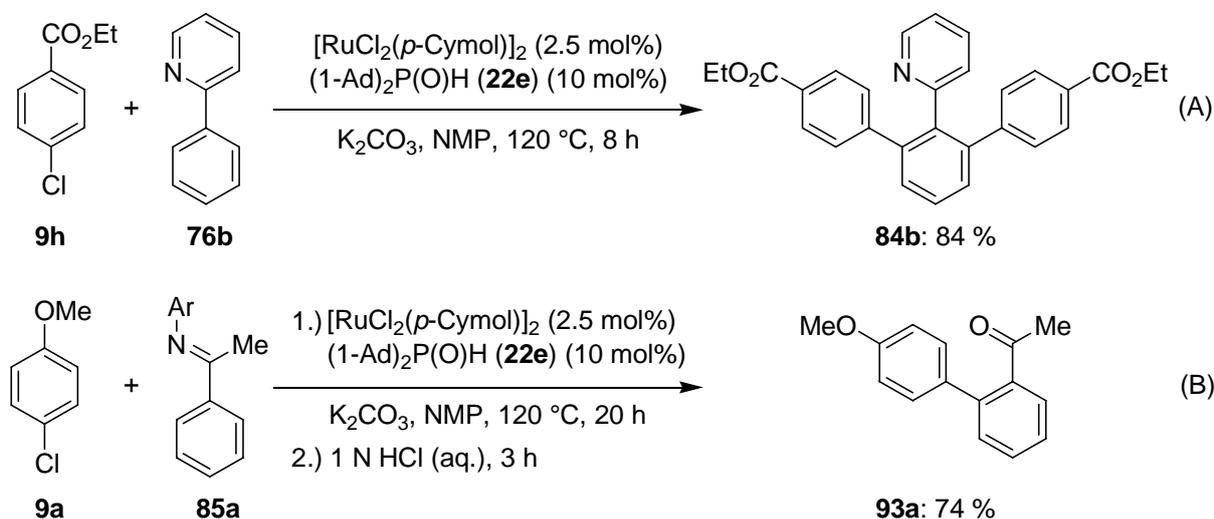
Seit den frühen Arbeiten von *Murai* waren Oxazoline als gute dirigierende Gruppen bekannt.¹³⁰ *Oi* nutzte dies, um die Anwendungsbreite seines Systems weiter auszubauen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ließen sich neben 2-Aryloxazolinen **77** auch 2-Arylimidazoline **86** mit Bromarenen **58** umsetzen.¹³⁷

Schema 39 zeigt zwei mögliche Mechanismen (Cyclen A und B), welche für die rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Aromaten mit dirigierenden Gruppen vorgeschlagen wurden,¹³⁷ obwohl es bislang keine experimentellen Befunde diesbezüglich gibt: In Katalysezyklus A wird erst durch eine oxidative Addition des Haloarens **3** an den Ruthenium(II)-Komplex **87** das Arylrutheniumintermediat **88** gebildet, welches dann, gelenkt durch Koordination der dirigierenden Gruppe, durch *ortho*-Ruthenierung des Pronucleophils **89** den entsprechenden Ruthenacyclus **90** bildet. Abschließend wird durch reduktive Eliminierung das Produkt **91** erzeugt und der ursprüngliche Rutheniumkomplex **87** regeneriert. In Katalysezyklus B wird zuerst der Ruthenacyclus **92** gebildet, an den dann das Haloaren **3** oxidativ addiert, wodurch der zweite Ruthenacyclus **90** entsteht. Aus diesem wiederum werden durch reduktive Eliminierung das Produkt **91** sowie der Ausgangskomplex **87** gebildet.



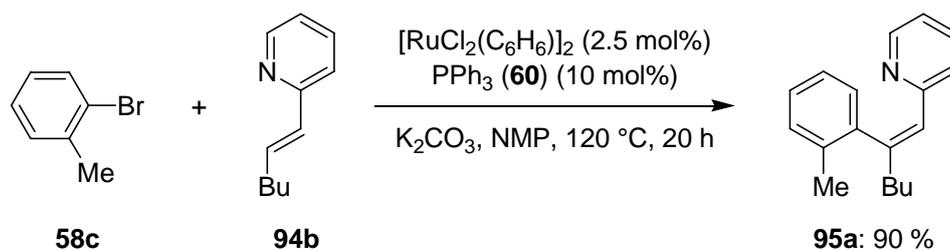
Schema 39. Mögliche Reaktionsmechanismen der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung (Cyclen A und B) nach Oi.¹³⁷

Diese sonst recht breit anwendbare Methodik zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung^{134,135,137} aromatischer Verbindungen hatte die entscheidende Einschränkung, dass die im Vergleich wesentlich kostengünstigeren und breiter zugänglichen Chlorarene⁶ nicht oder nur schlecht umgesetzt werden konnten. Allgemein waren bis vor kurzer Zeit keine generellen Methoden zur intermolekularen direkten Arylierung mit Chlorarenen bekannt.^{93,138} Dies brachte *Ackermann* dazu, den Einfluss von sekundären Phosphanoxiden als Ligandvorläufer in rutheniumkatalysierten Arylierungsreaktionen von 2-Phenylpyridin (**76b**) mit Chlorarenen **9** zu untersuchen,¹³⁹ da sich diese bereits als hochaktiv in „traditionellen“ Kreuzkupplungsreaktionen erwiesen hatten (siehe Kapitel 1.1.4 und 1.1.5). Er verwendete dazu die gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor *Oi*, außer dass $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ als Rutheniumquelle und erstmals Phosphanoxide als Ligandvorläufer in direkten Arylierungen eingesetzt wurden. Das einfach zugängliche Bis-(1-adamantyl)phosphanoxid (**22e**)¹⁴⁰ erwies sich dabei als aktivster Ligandvorläufer. Mit diesem System wurde 2-Phenylpyridin (**76b**) bereits nach wenigen Stunden selektiv doppelt aryliert, wobei funktionelle Gruppen wie Ketone oder Ester toleriert wurden (Schema 40, (A)). Der Einsatz von Iminosubstituenten als dirigierende Gruppen hingegen führte, durch anschließende Hydrolyse der Imine, selektiv zu monoarylierten Acetophenonen wie beispielsweise **93a** (Schema 40, (B)).¹³⁹



Schema 40. Rutheniumkatalysierte selektive Diarylierung von Phenylpyridin **76b** (A) und selektive Monoarylierung von Ketimin **85a** (B) mit Chlorarenen **9** nach *Ackermann* (Ar = 4-MeOC₆H₄).¹³⁹

Oi erweiterte schließlich die Anwendungsbreite seines Systems auf die Arylierung von 2-Alkenylpyridinen **94** mit Bromarenen **58**.¹⁴¹ Sowohl das cyclische 2-Cyclohexenylpyridin (**94a**) als auch acyclische Alkenylpyridine wie 2-Hexenylpyridin (**94b**) konnten in teils hervorragenden Ausbeuten umgesetzt werden (Schema 41). Vinylpyridin reagierte unter diesen Bedingungen nicht.



Schema 41. Rutheniumkatalysierte Arylierung des Alkenylpyridins **94b** mit Bromaren **58c** nach *Oi*.¹⁴¹

Mit der vorliegenden Substratkombination war jedoch auch eine rutheniumkatalysierte Heck-Reaktion denkbar.^{142,143} Interessanterweise wiesen die erhaltenen Produkte jedoch eine zur Heck-Reaktion komplementäre Stereochemie auf, was auf einen Mechanismus schließen ließ, der dem in Schema 39 entsprechen könnte. Direkte Arylierungen von Alkenen **94** mit Chlorarenen **9** sind bislang nicht bekannt.

2 Aufgabenstellung

Gegenstand dieser Arbeit waren diverse Arylierungsstrategien zum Aufbau der synthetisch bedeutsamen Biaryl-Substruktur, welche in zahlreichen Naturstoffen und funktionalen Materialien zu finden ist.^{3,5} Eine Möglichkeit zur Darstellung dieses Motivs sind die übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen von metallierten Aromaten und Haloarenen. Diaminochlorphosphane **34** (Abbildung 4) haben sich bereits als Ligandvorläufer in zahlreichen C–C- und C–N-Bindungsknüpfungsreaktionen von Chlorarenen bewährt.¹⁴⁴ Als Basen in den palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen wurden Alkoxide eingesetzt, deren Nucleophilie die Toleranz der Systeme gegenüber funktionellen Gruppen einschränkte. Dies bedeutete vor allem für die gewöhnlich sehr breit anwendbare Suzuki-Reaktion einen entscheidenden Nachteil. Es sollte darum in dieser Arbeit geprüft werden, ob unter veränderten Reaktionsbedingungen mit milden, anorganischen Basen die Anwendungsbreite der palladiumkatalysierten Suzuki-Kreuzkupplung mit dem inzwischen kommerziell erhältlichen¹⁴⁴ Chlorphosphan-Ligandvorläufer **34a** (Abbildung 4) erweitert werden kann.

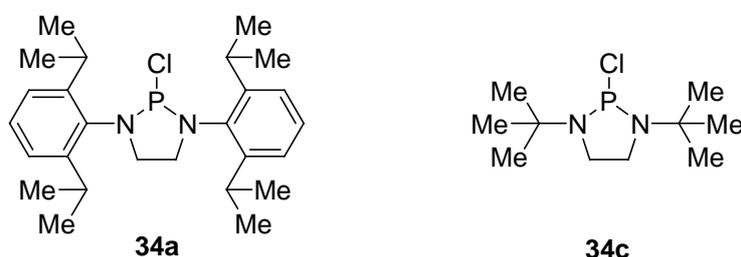
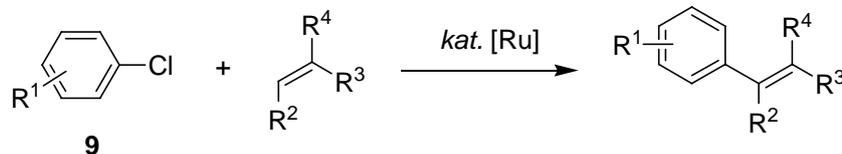


Abbildung 4. Die Diaminochlorphosphane **34a** und **34c**.

Die sekundären heteroatomsubstituierten Phosphanoxide (HASPO) wurden bereits als Ligandvorläufer in Suzuki-⁴⁷ und Kumada-Kreuzkupplungen^{48,55} von Chlorarenen verwendet. Ihre Fähigkeit, auch die wesentlich unreaktiveren Fluorarene in Kreuzkupplungsreaktionen zu aktivieren, sollte untersucht werden.

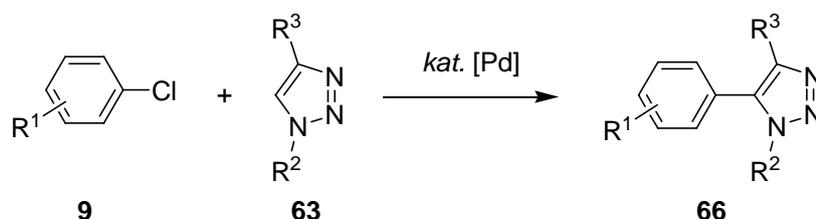
Eine vorteilhafte Alternative zu den traditionellen Kreuzkupplungen stellen direkte Funktionalisierungen von C–H-Bindungen dar. Auf einer Arbeit von *Ackermann* aufbauend,¹³⁹ sollte darum die Anwendungsbreite von Phosphanoxid-Ligandvorläufern in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Arenen mit Chlorarenen erweitert werden. Im Anschluss daran sollte erstmals eine Methode zur direkten Arylierung von Alkenen entwickelt werden, mit der auch die preiswerten aber anspruchsvollen Chlorarene **9** umgesetzt

werden können (Schema 42). Weiterführend sollte durch die Entwicklung einer Tandemreaktion das Potential der direkten Arylierung für die sequenzielle Katalyse demonstriert werden.



Schema 42. Rutheniumkatalysierte direkte Alkenarylierung mit Chlorarenen **9**.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die direkte Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen **63** (Schema 43). Damit sollte ein alternativer, breiter und selektiver Zugang zu den wichtigen trisubstituierten 1,2,3-Triazolen **66** geschaffen werden. Auch hier stand vor allem die generelle Umsetzung der einfach zugänglichen Chlorarene **9** im Zentrum des Interesses.



Schema 43. Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von 1,2,3-Triazolen **63** mit Chlorarenen **9**.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen

3.1.1 Einführung

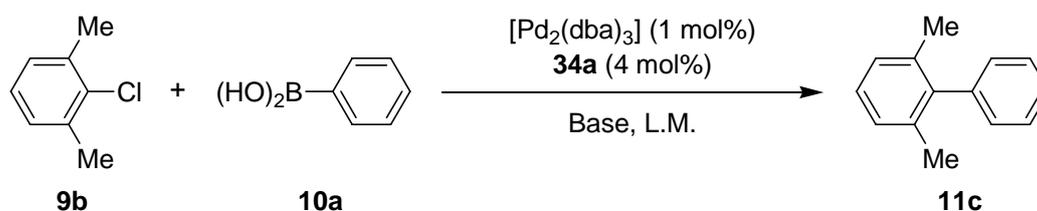
Die Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung ist aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wohl eine der bedeutendsten und meist verwendeten palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen in der organischen Synthesechemie.⁹ Ein weiterer entscheidender Vorteil ist, dass die eingesetzten Boronsäuren und Boronsäureester luftstabil und dadurch einfach zu handhaben sind.¹⁰ Die Suche nach neuen Katalysatorsystemen, die vor allem die Umsetzung von Chlorarenen ermöglichen, ist noch immer Gegenstand intensiver Forschung.⁶

2005 berichteten wir erstmals über den bis dahin einmaligen Einsatz luftstabiler heteroatoms substituierter sekundärer Phosphanoxide (HASPO) als Ligandvorläufer in Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen.⁴⁶ Dabei konnten mit dem di-*tert*-butylsubstituierten HASPO **35c** zahlreiche Biaryle in hervorragenden Ausbeuten dargestellt werden. Das System blieb jedoch auf die Synthese von Produkten mit maximal zwei *ortho*-Substituenten limitiert. Des Weiteren wurde erstmals die Anwendung des Diaminochlorphosphans **34c** (Abbildung 4) als Ligandvorläufer demonstriert, welches als Zwischenprodukt bei der Synthese von **35c** auftritt.⁴⁶ Dieses zeigte sich unter anderem in palladiumkatalysierten Suzuki-Kreuzkupplungen von Chlorarenen aktiv (siehe Kapitel 1.1.5). Da jedoch das nucleophile Kalium-*tert*-butylat als Base verwendet wurde, war die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen eingeschränkt. Später verwendeten wir das sterisch anspruchsvollere Diaminochlorphosphan **34a** (Abbildung 4) als hochaktiven Ligandvorläufer in Buchwald–Hartwig-Aminierungen und Arylierungen von Ketonen.⁵² Nachdem **34a** nun kommerziell erhältlich ist,¹⁴⁴ soll seine Aktivität als Ligandvorläufer in weiteren Reaktionen untersucht werden.

3.1.2 Reaktionsoptimierung

Ausgehend von den vorangegangenen Ergebnissen mit Diaminochlorphosphan **34c** als Ligandvorläufer in palladiumkatalysierten Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen,^{47,48} wurde das Diaminochlorphosphan **34a**⁵³ (Abbildung 4) unter ähnlichen Reaktionsbedingungen getestet. In einem ersten Experiment wurde, unter Verwendung von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ als Palladiumquelle und $\text{KO}t\text{Bu}$ als aktivierender Base, mit dem sterisch anspruchsvollen 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (**9b**) bei 60 °C in THF eine überaus zufriedenstellende isolierte Ausbeute des Produkts **11c** erreicht (Tabelle 1, Eintrag 1). Um die Anwendungsbreite des Systems zu erhöhen, sollte $\text{KO}t\text{Bu}$ ersetzt werden. Ein Wechsel zu milderen, anorganischen Basen wie Carbonaten (Einträge 2 und 3), Kaliumphosphat (Eintrag 4) oder Cäsiumfluorid (Eintrag 5) verringerte jedoch die Aktivität des Systems um ein Vielfaches. Die verwendeten Basen wurden zuvor bei 130 °C am Hochvakuum getrocknet, um eine Hydrolyse des Ligandvorläufers **34a** zum Phosphanoxid **35a** zu verhindern. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu 1,4-Dioxan und eine Temperaturerhöhung auf 80 °C konnte zwar nicht das vorangegangene Ergebnis erreichen, lieferte aber dennoch eine vielversprechende isolierte Ausbeute des Produkts **11c** von 53 % (Eintrag 6).

Tabelle 1. Vergleich verschiedener Basen in der Suzuki-Kreuzkupplung des sterisch anspruchsvollen Chlorarens **9b**.



Eintrag	Base	L.M.	<i>T</i>	<i>t</i>	GC-Umsatz	Isolierte Ausbeute
1	$\text{KO}t\text{Bu}$	THF	60 °C	20 h	99 %	78 %
2	K_2CO_3	THF	60 °C	24 h	12 %	---
3	Cs_2CO_3	THF	60 °C	24 h	4 %	---
4	K_3PO_4	THF	60 °C	24 h	38 %	---
5	CsF	THF	60 °C	24 h	23 %	---
6	CsF	1,4-Dioxan	80 °C	20 h	70 %	53 %

Reaktionsbedingungen: **9b** (1.0 Äquiv., 0.2 M im L.M.), **10a** (1.5 Äquiv.), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (1 mol%), **34a** (4 mol%), Base (3.0 Äquiv.), 60–80 °C, 20–24 h.

Mit dem elektronisch aktivierten Elektrophil 4-Chlorbenzotrifluorid (**9i**) und Phenylboronsäure (**10a**) konnten bei 60 °C in THF mit Kaliumphosphat oder Cäsiumfluorid mäßige Ausbeuten erzielt werden, wobei sich erneut unter den gewählten

Reaktionsbedingungen K_3PO_4 als leicht überlegen herausstellte (Tabelle 2, Einträge 1 und 2). In 1,4-Dioxan hingegen wurde unter Verwendung von Cäsiumfluorid eine Verbesserung der isolierten Ausbeute auf 72 % beobachtet (Eintrag 3). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C erbrachte schließlich den vollständigen Umsatz des Elektrophils **9i** und eine isolierte Ausbeute von 95 % (Eintrag 4). Alle Ausbeuten dieses Screenings wurden isoliert, da eine gaschromatographische Detektion des Dehalogenierungsproduktes von **9i** nicht möglich war.

Tabelle 2. Optimierung der Suzuki-Kreuzkupplung des elektronisch aktivierten Chlorarens **9i**.

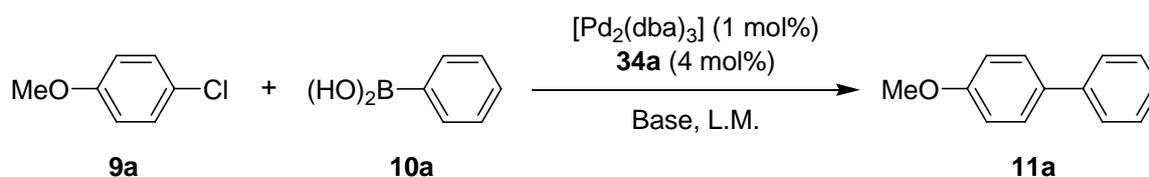
$$\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} + (\text{HO})_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{Base, L.M.}]{[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] (1 \text{ mol\%}), \mathbf{34a} (4 \text{ mol\%})} \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$$

9i **10a** **11k**

Eintrag	Base	L.M.	<i>T</i>	<i>t</i>	GC-Umsatz	Isolierte Ausbeute
1	K_3PO_4	THF	60 °C	20 h	63 %	46 %
2	CsF	THF	60 °C	20 h	50 %	39 %
3	CsF	1,4-Dioxan	60 °C	20 h	78 %	72 %
4	CsF	1,4-Dioxan	80 °C	20 h	99 %	95 %

Reaktionsbedingungen: **9i** (1.0 Äquiv., 0.2 M im L.M.), **10a** (1.5 Äquiv.), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (1 mol%), **34a** (4 mol%), Base (3.0 Äquiv.), 60–80 °C, 20 h.

Einige Experimente unter Verwendung des elektronenreichen und somit bezüglich der oxidativen Addition deaktivierten 4-Chloranisols (**9a**) brachten vergleichbare Ergebnisse hervor. Erstaunlicherweise führte hier der Einsatz von $KOtBu$ bei 60 °C in THF zu keinem nennenswerten Ergebnis (Tabelle 3, Eintrag 1). Ein Wechsel zu anorganischen Basen brachte eine leichte Verbesserung der Reaktivität (Einträge 2 und 3). Durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen hin zu 1,4-Dioxan als Lösungsmittel und 80 °C Reaktionstemperatur konnten immerhin 60 % des Produktes **11a** isoliert werden (Eintrag 5). Kaliumphosphat erwies sich unter diesen Bedingungen als wenig nützlich (Eintrag 4), was vermutlich auf seine geringe Löslichkeit in 1,4-Dioxan zurückgeführt werden kann. HASPO **35a**, das potentielle Hydrolyseprodukt von **34a**, zeigte unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit Cäsiumfluorid als Base keinerlei Aktivität (Eintrag 5). Die Hydrolyse von **34a** unter nicht-wasserfreien Bedingungen und eine Beteiligung des Phosphanoxids **35a** an der Katalyse kann somit ausgeschlossen werden. Auffällige Selektivitätsunterschiede unter verschiedenen Reaktionsbedingungen konnten nicht festgestellt werden. Niemals wurden gaschromatographisch mehr als 2 % des Dehalogenierungsprodukts oder des Homokupplungsprodukts von **9a** beobachtet.

Tabelle 3. Optimierung der Suzuki-Kreuzkupplung des elektronisch deaktivierten Chlorarens **9a**.

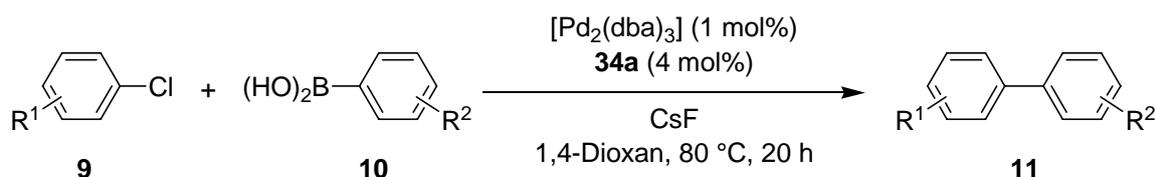
Eintrag	Base	L.M.	<i>T</i>	<i>t</i>	GC-Umsatz	Isolierte Ausbeute
1	KOtBu	THF	60 °C	16 h	11 %	---
2	K ₃ PO ₄	THF	60 °C	16 h	24 %	---
3	CsF	THF	60 °C	20 h	27 %	24 %
4	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	80 °C	16 h	4 %	---
5	CsF	1,4-Dioxan	80 °C	20 h	62 %	60 %
6 ^[a]	CsF	1,4-Dioxan	80 °C	18 h	---	---

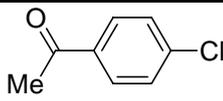
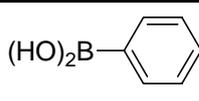
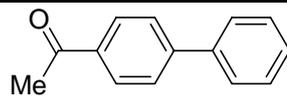
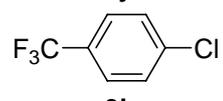
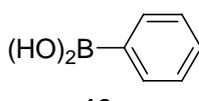
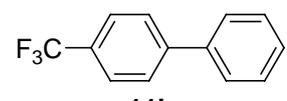
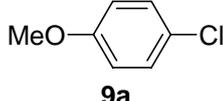
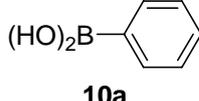
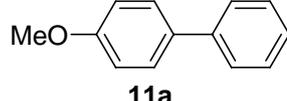
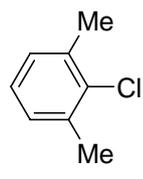
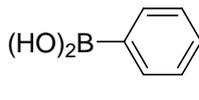
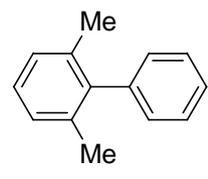
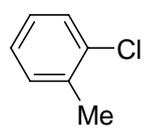
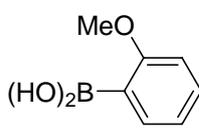
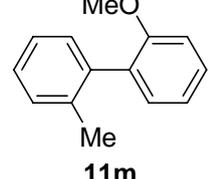
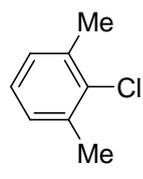
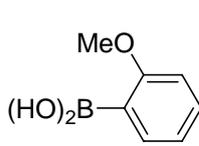
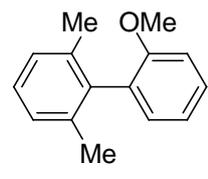
Reaktionsbedingungen: **9a** (1.0 Äquiv., 0.2 M im L.M.), **10a** (1.5 Äquiv.), [Pd₂(dba)₃] (1 mol%), **34a** (4 mol%), Base (3.0 Äquiv.), 60–80 °C, 16–20 h. [a] **35a** (4 mol%) statt **34a**.

Suzuki-Reaktionen mit **34a** als Ligandvorläufer und Cäsiumfluorid als Aktivator lassen sich bei 80 °C in 1,4-Dioxan mit guten Ergebnissen durchführen. Die Verwendung der anorganischen Base sollte eine gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ermöglichen. Eine weitere Optimierung des Systems ist jedoch, auch im Hinblick auf elektronenreiche Chlorarene, denkbar, vor allem, da weitere Parameter wie die Variation des Palladium-Ligand-Verhältnisses oder die Verwendung anderer Lösungsmittel bislang nicht untersucht wurden.

3.1.3 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von Chlorarenen mit **34a** als Ligandvorläufer

Nach einer ersten Optimierung der palladiumkatalysierten Suzuki-Reaktion mit Diaminochlorphosphan **34a** als Ligandvorläufer wurde in einigen Versuchen die Anwendungsbreite des Systems getestet. Dazu wurden Chlorarene **9** mit Arylboronsäuren **10** in Anwesenheit von Cäsiumfluorid sowie katalytischen Mengen von [Pd₂(dba)₃] und **34a** bei 80 °C in 1,4-Dioxan umgesetzt. In Tabelle 4 sind alle auf diese Weise dargestellten Biaryle aufgeführt.

Tabelle 4. Palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplung von Chlorarenen **9**.

Eintrag	Chloraren	Arylboronsäure	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 9j	 10a	 11l	99 %
2	 9i	 10a	 11k	95 %
3	 9a	 10a	 11a	60 %
4	 9b	 10a	 11c	53 %
5	 9k	 10d	 11m	80 %
6	 9b	 10d	 11n	57 %

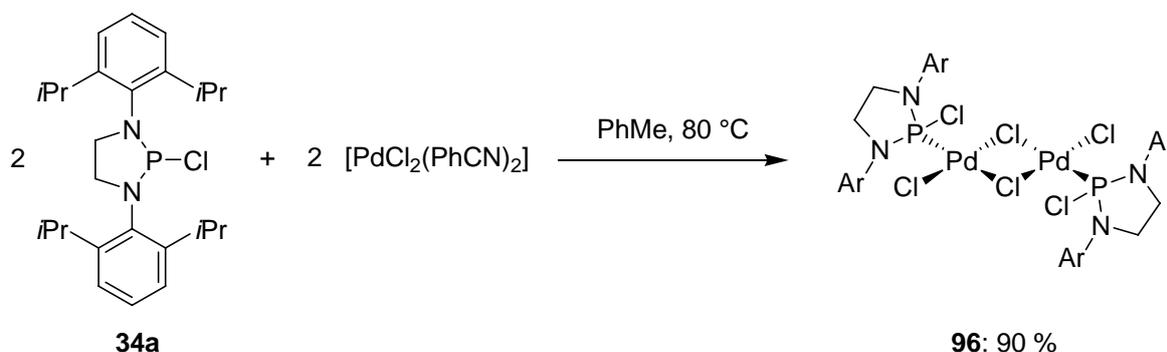
Reaktionsbedingungen: **9** (1.0 Äquiv., 0.2 m in 1,4-Dioxan), **10** (1.5 Äquiv.), [Pd₂(dba)₃] (1 mol%), **34a** (4 mol%), CsF (3.0 Äquiv.), 1,4-Dioxan, 80 °C, 20 h.

Durch die milden Reaktionsbedingungen wurde ein enolisierbares Keton als funktionelle Gruppe toleriert (Tabelle 4, Eintrag 1). Das Produkt **11l** konnte in exzellenter Ausbeute von 99 % isoliert werden. Allgemein konnten elektronisch aktivierte Chlorarene **9** in sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden (Einträge 1 und 2). Das elektronenreiche 4-Chloranisol **9a** lieferte das entsprechende Biaryl **11a** in moderater Ausbeute (Eintrag 3). Biaryle mit zwei *ortho*-Substituenten konnten mit der hier präsentierten Methode in mittleren bis guten Ausbeuten dargestellt werden (Einträge 4 und 5). Zuvor wurden lediglich Spuren des Kupplungsproduktes **11m** in einer palladiumkatalysierten Suzuki-Kreuzkupplung unter

Verwendung eines Phosphanchlorids als Ligandvorläufer berichtet.⁶⁰ Mit dem hier vorgestellten Katalysatorsystem hingegen konnten 80 % von **11m** isoliert werden (Eintrag 5). Erstmals gelang es außerdem, das tri-*ortho*-substituierte Biaryl **11n** in einer Suzuki-Reaktion mit einem Phosphanchlorid-Ligandvorläufer darzustellen. 57 % **11n** konnten isoliert werden (Eintrag 6). Die wenig nucleophile 4-Formylphenylboronsäure (**10e**) reagierte unter den gewählten Bedingungen nicht.

Die in Tabelle 4 vorgestellten Beispiele zeigen, dass die entwickelte Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik mit **34a** als Ligandvorläufer und einer anorganischen Base als Aktivator sehr vielversprechend ist. Es sind jedoch weitere Experimente notwendig, um genaue Aussagen über die breite Anwendung des Systems machen zu können. Da die Reaktion in Abwesenheit einer Alkoxidbase erfolgreich durchführbar ist, kann die Beteiligung eines Diaminooxyphosphans (DOAP) an der Bildung der katalytisch aktiven Spezies ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 1.1.5). Der dreiwertige Phosphor des Diaminochlorphosphans **34a** koordiniert also entweder direkt an das Palladium, oder es erfolgt eine Insertion des Übergangsmetalls in die P–Cl-Bindung.

Während einiger NMR-Experimente im Rahmen mechanistischer Studien konnte die Bildung roter Kristalle beobachtet werden, die aus einer Lösung des Chlorphosphans **34a** und $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in Toluol entstanden (Schema 44).



Schema 44. Darstellung des zweikernigen Palladiumkomplexes **96** (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).

Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte einen zweikernigen, chlorverbrückten Palladium(II)-Komplex **96**, in dem das Übergangsmetall von je einem Phosphor eines Diaminochlorphosphan-Liganden koordiniert wird (Abbildung 5).

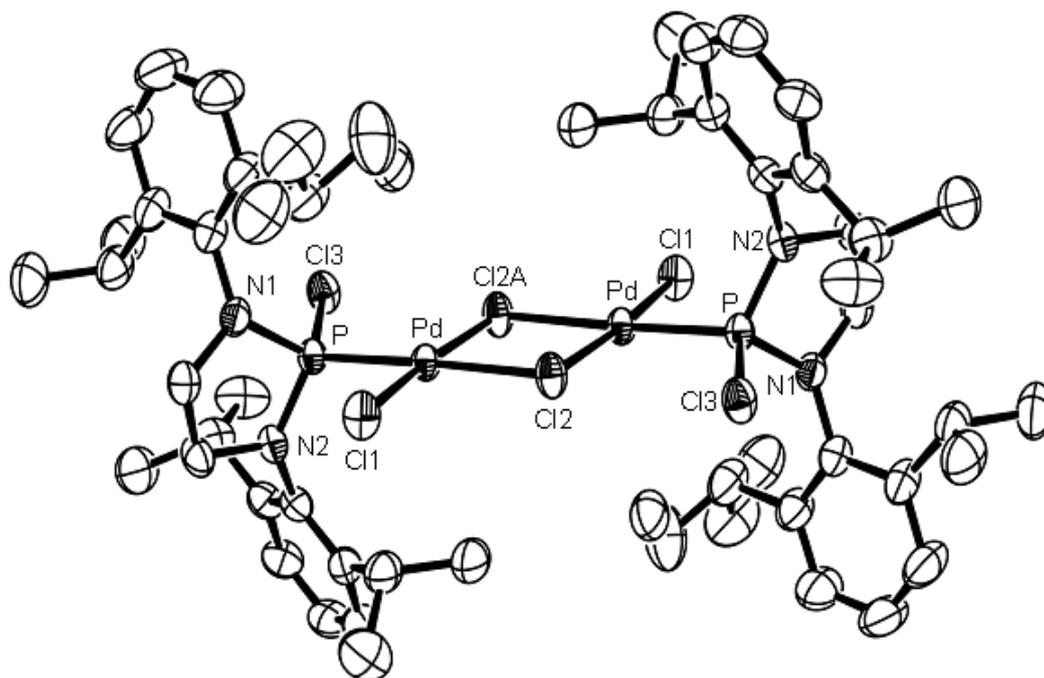


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung des zweikernigen Palladium(II)-Komplexes **96** mit einer Fehlordnung an einer Isopropylgruppe (die im Kristall vorhandenen Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt).

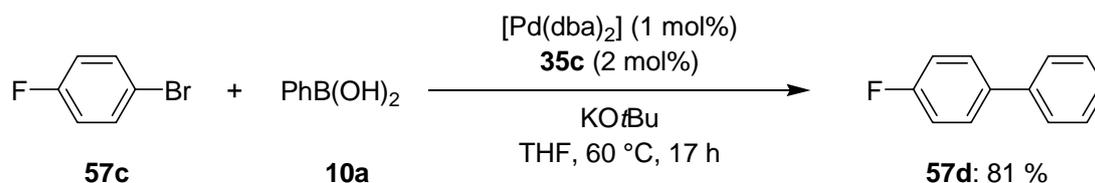
3.2 Nickelkatalysierte Kumada–Tamao–Corriu-Kreuzkupplungen von Fluorarenen

3.2.1 Einführung

In den letzten zehn Jahren wurden große Fortschritte in den Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen von Chlorarenen gemacht.⁶ *Li* beispielsweise setzte sekundäre Phosphanoxide als Ligandvorläufer in der Kumada-Kreuzkupplung von Chlorarenen ein.³³ *Ackermann* stellte kürzlich eine palladiumkatalysierte Kumada-Reaktion von Chlorarenen vor, in der das luftstabile TADDOLP(O)H (**36a**) als Ligandvorläufer verwendet wurde.⁵⁶ Die katalytische Aktivierung unreaktiver C–F-Bindungen hingegen ist aufgrund der hohen Bindungsstärke noch immer eine Herausforderung.^{145,146} Dabei ist sie von großer Bedeutung für das fundamentale Verständnis der Aktivierung sehr starker Bindungen und für die anspruchsvolle selektive Synthese partiell fluorierter Verbindungen. *Herrmann* zeigte unter Verwendung eines Nickel-NHC-Komplexes erstmals, dass auch nicht aktivierte Fluorarene katalytisch bei Umgebungstemperatur mit Arylgrignard-Verbindungen umgesetzt werden können, wenn entsprechende stabilisierende Liganden eingesetzt werden.⁸¹ Unsere Gruppe präsentierte nach einem ausführlichen Liganden-Screening ein katalytisches System, mit dem verschiedene Chlorarene mit Arylmagnesiumverbindungen in nickelkatalysierten Kumada-Reaktionen in bis dahin einmaliger Effektivität und Selektivität bei Umgebungstemperatur gekuppelt werden konnten.^{52,55} Im Folgenden wird zum ersten Mal gezeigt, wie hocheffizient Phosphanoxide als Ligandvorläufer auch in nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplungen von Fluorarenen eingesetzt werden können.

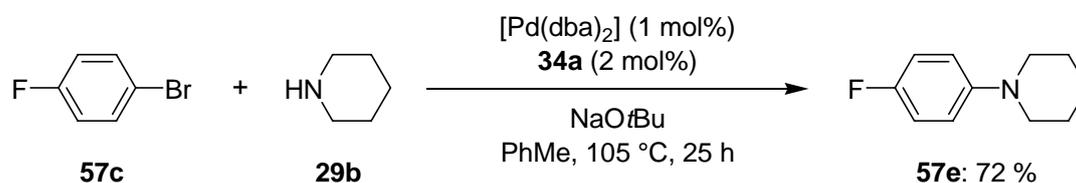
3.2.2 Darstellung kommerziell nicht erhältlicher Startmaterialien

Die folgenden in der Kumada-Kreuzkupplung verwendeten Fluorarene **57** waren kommerziell nicht erhältlich. Sie wurden gemäß Schema 45 und Schema 46 synthetisiert. Durch eine palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von 1-Brom-4-fluorbenzol (**57c**) mit Phenylboronsäure (**10a**) bei 60 °C wurde 4-Fluorbiphenyl (**57d**) in guter Ausbeute erhalten (Schema 45). Dabei wurde ein bewährtes System unter Verwendung des HASPO **35c** als Ligandvorläufer eingesetzt.⁴⁷



Schema 45. Synthese von 1-Fluor-4-phenylbenzol (**57d**).

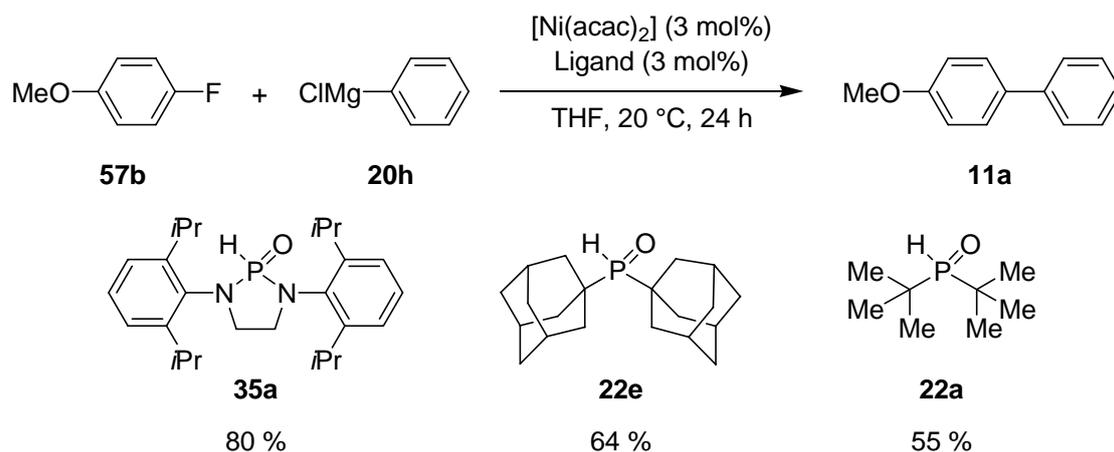
1-(4-Fluorphenyl)piperidin (**57e**) wurde durch eine palladiumkatalysierte Aminierung von 1-Brom-4-fluorbenzol (**57c**) mit Piperidin (**29b**) bei 105 °C in Toluol in guter Ausbeute dargestellt (Schema 46). Als Ligandvorläufer diente das Diaminochlorphosphan **34a**, welches auch in der Aminierung von Chlorarenen hervorragende Aktivität aufwies.⁵³



Schema 46. Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)piperidin (**57e**).

3.2.3 Anwendungsbreite der nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von Fluorarenen

In Anlehnung an eine Methode von *Herrmann* zur nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von Chlorarenen **9**³⁰ und Fluorarenen **57**⁸¹ bei Umgebungstemperatur, wurden in unserer Gruppe zahlreiche sekundäre Phosphanoxide und von diesen abgeleitete Chlorphosphane **34** und Phosphite als Ligandvorläufer auf ihre Aktivität in dieser Reaktion getestet.⁵⁵ Am aktivsten und selektivsten in der Kupplung von Chlorarenen **9** zeigten sich HASPO **35a** und die sekundären, alkylsubstituierten Phosphanoxide **22a** und **22e**. Diese wurden konsequenterweise in der nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung des elektronenreichen Fluorarens **57b** eingesetzt und verglichen (Schema 47).



Schema 47. Nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung von 4-Fluoranisol (**57b**) unter Verwendung der Ligandvorläufer **35a**, **22e** und **22a**.

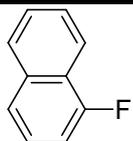
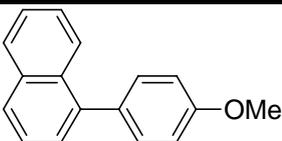
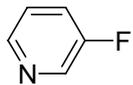
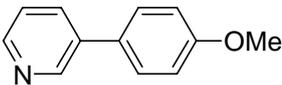
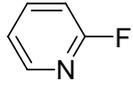
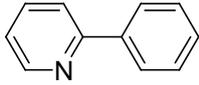
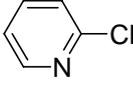
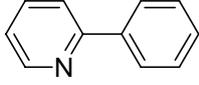
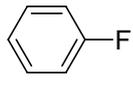
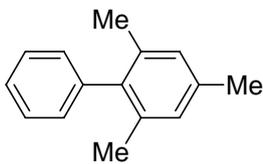
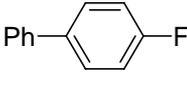
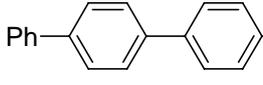
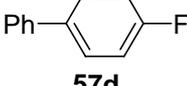
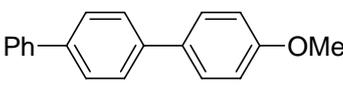
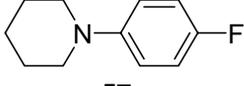
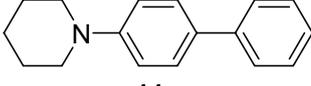
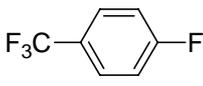
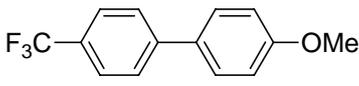
Dazu wurde eine Lösung von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und dem Liganden in THF vorgelegt, nach einigen Minuten das Fluoraren **57b** und die in THF gelöste Grignard-Verbindung **20h** zugegeben und bei Umgebungstemperatur gerührt. Im Unterschied zur analogen Kupplung von Chlorarenen **9**,⁵⁵ hob sich HASPO **35a**, das eine isolierte Ausbeute des Biaryls **11a** von 80 % ermöglichte, in seiner Aktivität deutlich von den alkylsubstituierten sekundären Phosphanoxiden **22a** und **22e** ab. Mit diesem hochaktiven Katalysatorsystem wurden nun verschiedene Fluorarene **57** mit Arylmagnesiumverbindungen **20** bei Umgebungstemperatur gekuppelt (Tabelle 5).

Tabelle 5. Nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung von Fluor(hetero)arenen **57**.

$$(\text{Het})\text{Ar-F} + \text{YMg-C}_6\text{H}_4\text{-R} \xrightarrow[\text{THF, 20 }^\circ\text{C, 4-24 h}]{[\text{Ni}(\text{acac})_2] (3 \text{ mol}\%), \text{35a} (3 \text{ mol}\%)} (\text{Het})\text{Ar-C}_6\text{H}_4\text{-R}$$

57 **20** **57**

Eintrag	Haloaren	ArMgY	t [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 57a	4-BrMgC ₆ H ₄ OMe 20d	24	 11a	88 %
2	 57f	4-BrMgC ₆ H ₄ OMe 20d	24	 11o	88 % ^[a]
3	 57g	ClMgPh 20h	4	 11p	84 %

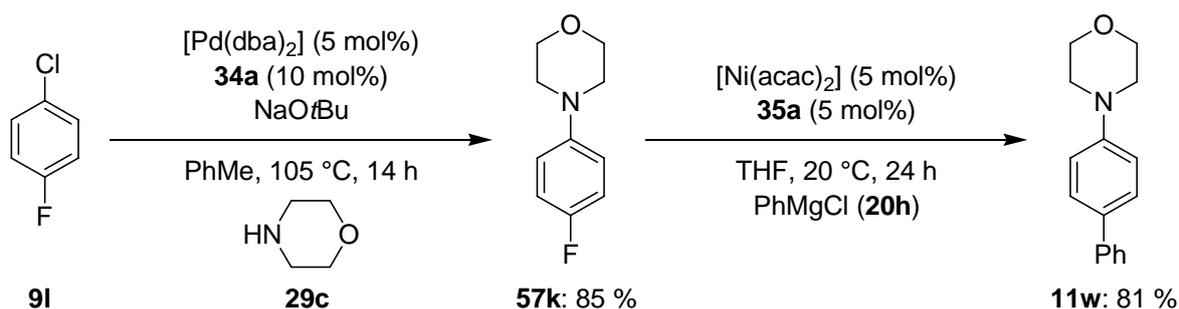
Eintrag	Haloaren	ArMgY	t [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
4	 57g	4-BrMgC ₆ H ₄ OMe 20d	15	 11q	94 %
5	 57h	4-BrMgC ₆ H ₄ OMe 20d	24	 43	95 %
6	 57i	ClMgPh 20h	24	 76b	63 %
7	 97	ClMgPh 20h	21	 76b	62 %
8	 57a	4-BrMgMes 20b	18	 11r	(76 %) ^[b]
9	 57d	ClMgPh 20h	6	 11s	89 %
10	 57d	4-BrMgC ₆ H ₄ OMe 20d	24	 11t	88 %
11	 57e	ClMgPh 20h	24	 11u	65 % ^[a]
12	 57j	4-BrMgC ₆ H ₄ OMe 20d	19	 11v	---

Reaktionsbedingungen: **57** bzw. **97** (1.0 Äquiv.), **20** (1.5 Äquiv.), [Ni(acac)₂] (3 mol%), **35a** (3 mol%), THF, 20 °C. [a] [Ni(acac)₂] (5 mol%), **35a** (5 mol%). [b] GC-Ausbeute, bezogen auf das Fluoraren.

Dabei ist vor allem der hocheffiziente Umsatz des sterisch anspruchsvolleren 1-Fluornaphthalins (**57g**) (Tabelle 5, Einträge 3 und 4) sowie des Fluorheteroarens **57h** (Eintrag 5) hervorzuheben, die das jeweilige Produkt in guten bis exzellenten Ausbeuten lieferten. Die etwas geringere isolierte Ausbeute von 63 % beim Einsatz von 2-Fluorpyridin (**57i**) (Eintrag 6) ist mit der Ausbeute vergleichbar, die mit 2-Chlorpyridin (**97**) (Eintrag 7) erhalten wurde. Sterisch anspruchsvolle Substituenten am metallorganischen Reagens wurden toleriert, wie anhand von Mesitylmagnesiumbromid (**20b**) gezeigt wurde (Eintrag 8). Das Produkt **11r** konnte jedoch nicht rein isoliert werden. Die Terphenyle **11s** und **11t** konnten in sehr guten

Ausbeuten von fast 90 % erzeugt werden (Einträge 9 und 10) und ein aminosubstituiertes Fluoraren **57e** wurde ebenfalls erfolgreich umgesetzt (Eintrag 11). Die vorgestellten Beispiele verweisen auf die deutlich höhere Reaktivität dieses Systems im Vergleich zu den bekannten Methoden zur nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von Fluorarenen **57**.^{81,85} Das elektronenarme Fluoraren **57j** konnte jedoch nicht umgesetzt werden (Eintrag 12).

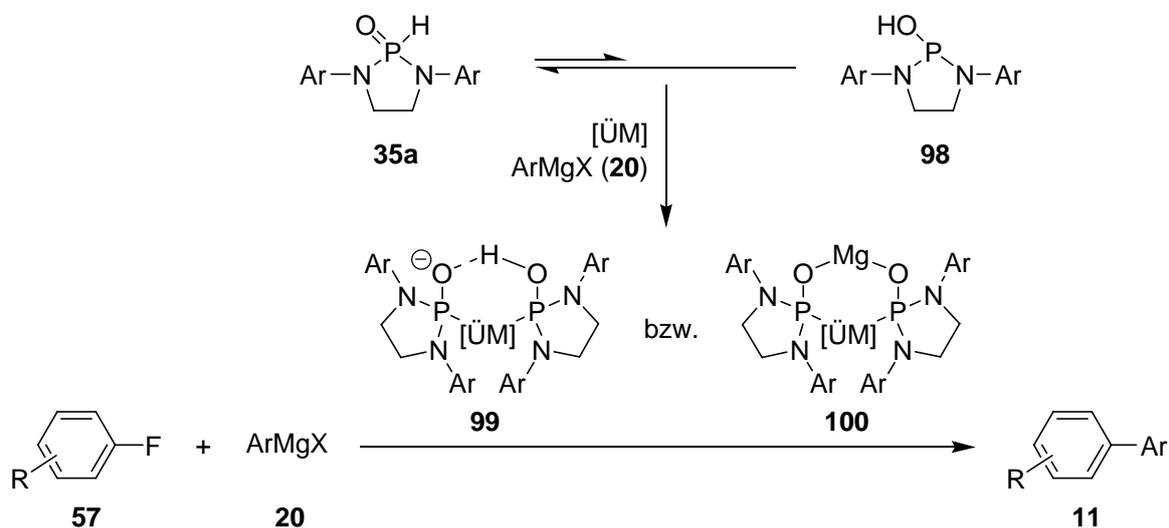
Die chemoselektive Aktivierung unterschiedlicher Kohlenstoff-Halogen-Bindungen erlaubt die regioselektive Funktionalisierung aromatischer Verbindungen in der organischen Synthese. Die effiziente Aktivierung der unter den meisten Bedingungen inerten C–F-Bindung erweitert das vorhandene Spektrum um die regioselektive mehrfache katalytische Funktionalisierung von Chlorfluorarenen, wie in Schema 48 beispielhaft gezeigt wird. Dabei wurde zuerst in einer palladiumkatalysierten Aminierungsreaktion⁵³ unter Verwendung des Diaminochlorphosphans **34a** als Ligandvorläufer die C–Cl-Bindung von **91** aktiviert. Das resultierende elektronenreiche Fluoraren **57k** wurde anschließend in guter Ausbeute in einer nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung umgesetzt.



Schema 48. Selektive Funktionalisierung von 1-Chlor-4-fluorbenzol (**91**).

Die hohe katalytische Aktivität des HASPOs **35a** resultiert wahrscheinlich aus einer Deprotonierung des tautomeren Phosphits **98**, nachdem dieses an das Übergangsmetall koordiniert ist. Somit kann in Anwesenheit einer stark basischen Grignard-Verbindung **20** ein anionischer, sehr elektronenreicher und zudem sterisch hoch anspruchsvoller Ligand entstehen, dessen möglicher Komplex **99**, gegebenenfalls nach Dissoziation eines Liganden, die Umsetzung von Fluor(hetero)arenen **57** in Kreuzkupplungsreaktionen ermöglicht (Schema 49). Ein vergleichbarer Nickelkomplex konnte unter Verwendung von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und Diphenylphosphanoxid (**22b**) von *Walther* und *Hartung* beobachtet werden.¹⁴⁷ Es ist ebenso die Bildung eines heterobimetallischen Komplexes⁷² wie **100**, oder die Beteiligung eines heterobimetallischen Übergangszustandes⁷³ denkbar, in dem der negativ geladene Sauerstoff mit dem Magnesium der Grignard-Verbindung wechselwirkt (siehe Kapitel 1.1.7). Die Koordination von *zwei* Phosphit- bzw. Phosphito-Liganden an das Übergangsmetallzentrum,

wie in Schema 49 gezeigt, ist aufgrund des großen sterischen Anspruchs des Liganden jedoch keineswegs gesichert. Der äquimolare Einsatz von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und **35a** in der Kumada-Kreuzkupplung lässt für die katalytisch aktive Spezies eher auf ein Nickel/Ligand-Verhältnis von 1 zu 1 schließen.



Schema 49. Tautomerengleichgewicht und hypothetische Komplexbildung des HASPOs **35a** in Anwesenheit organometallischer Basen zur Katalyse von Kreuzkupplungen mit Fluorarenen **57** ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Als Mechanismus der nickeltakatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von Fluorarenen unter Verwendung elektronenreicher, sterisch anspruchsvoller Liganden postulierte *Herrmann* aufgrund seiner Beobachtungen einen polaren Reaktionsweg über eine oxidative Addition, allerdings unter Beteiligung radikalischer Zwischenstufen.⁸¹

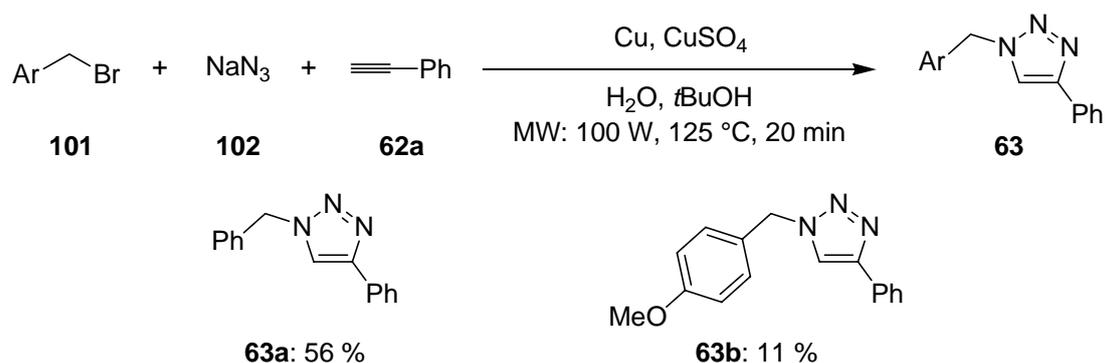
3.3 Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von 1,2,3-Triazolen

3.3.1 Einführung

1,2,3-Triazole sind wichtige Substrukturen in vielen biologisch aktiven Verbindungen und deshalb von großer Relevanz für die medizinische Chemie. Zahlreiche Synthesestrategien wurden entwickelt, unter welchen *Huisgens* 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen wohl die bedeutendste ist.¹¹⁶ Die Weiterentwicklung dieser Methode zu regioselektiven kupfer-¹¹⁷ und komplementären rutheniumkatalysierten¹¹⁹ 1,3-dipolaren Cycloadditionen („Click“-Reaktionen) ermöglichte den Zugang zu zahlreichen disubstituierten 1,2,3-Triazolen in verschiedensten Anwendungsgebieten. Die hohe Selektivität und generelle Anwendbarkeit dieser Synthesemethoden blieben jedoch auf terminale Alkine beschränkt, was den regioselektiven Zugang zu 1,4,5-trisubstituierten 1,2,3-Triazolen erschwerte. „Traditionelle“ Kupplungsreaktionen von halogenierten^{121,123} oder metallierten¹²² 1,2,3-Triazolen erforderten den stöchiometrischen Einsatz hochreaktiver, organometallischer Substrate, was die Anwendungsbreite dieser Strategien stark einschränkte. Die direkte Funktionalisierung von C–H-Bindungen stellt hierzu eine aussichtsreiche und ökologisch wie ökonomisch sinnvolle Alternative dar. Direkte Arylierungen von 1,2,3-Triazolen mit preiswerten und breit zugänglichen Chlorarenen waren bislang nicht bekannt.¹²⁵

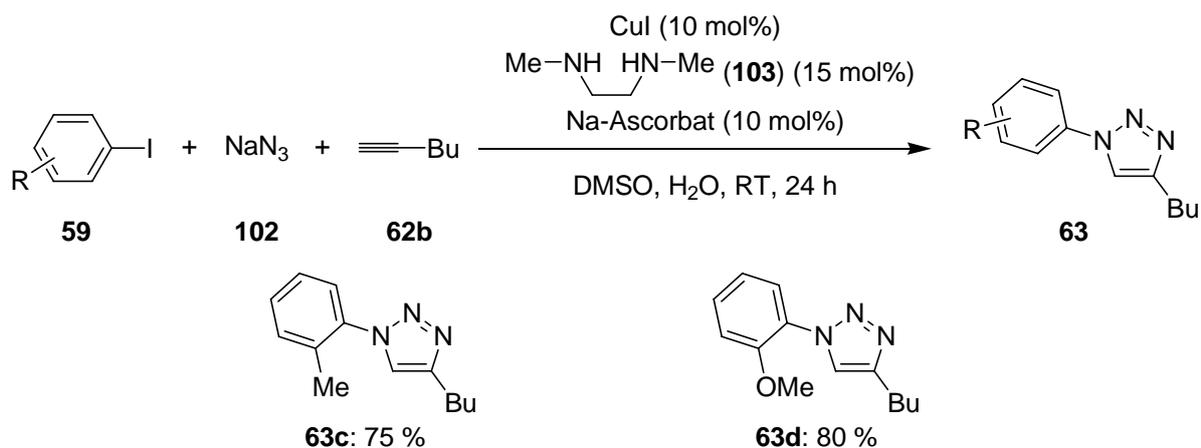
3.3.2 Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Startmaterialien

Die folgenden, in der direkten Arylierung verwendeten, kommerziell nicht erhältlichen 1,4-disubstituierten Triazole **63** wurden gemäß den Schemata 50 und 51 synthetisiert. Nach einer Vorschrift von *Fokin*^{117c} wurden benzyliche Bromide **101** mit Natriumazid (**102**) und Phenylacetylen (**62a**) in einem Mikrowellenreaktor bei 125 °C umgesetzt (Schema 50). Nach der Substitution des Bromids durch das Azid-Anion erfolgte die kupferkatalysierte 1,3-dipolare [3+2]-Cycloaddition in einer Eintopfreaktion. Die katalytisch aktive Kupfer(I)-Spezies wurde durch Komproportionierung aus dem substöchiometrisch eingesetzten Kupfer(0) und Kupfer(II)-sulfat gebildet.



Schema 50. Synthese der 1,2,3-Triazole **63a** und **63b**.

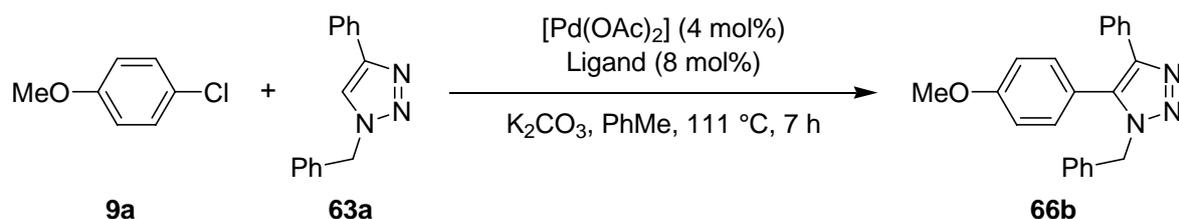
Zur Darstellung der *N*-Aryltriazole **63c** und **63d** wurden Iodarene **59** in einer Eintopfreaktion mit Natriumazid (**102**) und 1-Hexin (**62b**) in einer entgasten Mischung aus Wasser und DMSO bei Umgebungstemperatur umgesetzt (Schema 51). Als Katalysator diente Kupferiodid mit *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (**103**) als Ligand. Bei der Aufarbeitung aller 1,2,3-Triazole **63** wurde durch mehrmaliges Waschen mit wässrigem Ammoniak explizit auf die vollständige Entfernung des Kupfers geachtet.

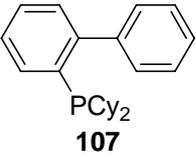
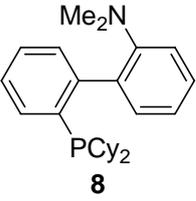
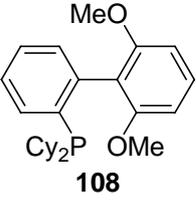


Schema 51. Synthese der *N*-Aryltriazole **63c** und **63d**.

3.3.3 Reaktionsoptimierung der direkten Arylierung von 1,2,3-Triazolen mit Chlorarenen

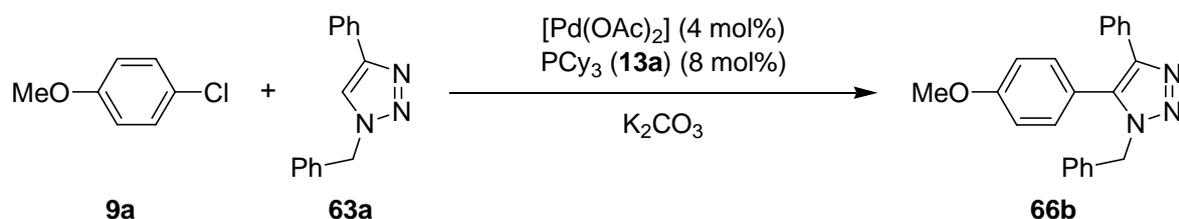
Erste Experimente hatten gezeigt, dass alkylsubstituierte Phosphane als Liganden in palladiumkatalysierten direkten Arylierungen von 1,2,3-Triazolen **63** mit Chlorarenen **9** bei erhöhten Temperaturen in verschiedenen Lösungsmitteln eine signifikante Aktivität aufwiesen. Um ein geeignetes Katalysatorsystem für die anspruchsvolle Arylierung des 1,2,3-Triazols **63a** mit dem für die oxidative Addition deaktivierten Chloraren **9a** zu finden, wurden verschiedene Liganden in Anwesenheit von Pd(OAc)₂ und der milden anorganischen Base K₂CO₃ in Toluol als Lösungsmittel verglichen (Tabelle 6). Ohne Ligand zeigte die Reaktion keinerlei Umsatz (Tabelle 6, Eintrag 1). Auch die sekundären Phosphanoxide **35a**, **36a**, **22a** und **22e**, die vielversprechende Ergebnisse in Kreuzkupplungsreaktionen^{55,56} und direkten Arylierungen¹³⁹ von Aromaten geliefert hatten, waren unter den vorliegenden Bedingungen als Ligandvorläufer ungeeignet (Einträge 2–5). Die arylsubstituierten bidentaten Phosphanliganden BINAP (**104**) und dppf (**18**) zeigten, wie auch der NHC-Ligandvorläufer HIPrCl (**14b**), ebenfalls keinerlei Aktivität (Einträge 6–8). Nachdem sich auch einfache Triarylphosphane als wirkungslos herausgestellt hatten (Einträge 9–11), standen elektronenreiche alkylsubstituierte Phosphane, wie die Buchwald-Liganden John-Phos (**107**) (Eintrag 12), Dave-Phos (**8**) (Eintrag 13) und S-Phos (**108**) (Eintrag 14) und Tri-(*tert*-butyl)phosphoniumtetrafluorborat (**13d**) (Eintrag 15) im Fokus des Interesses. Sie alle lieferten geringe bis mittlere Umsätze, wobei sich Dave-Phos (**8**) und S-Phos (**108**) mit Umsätzen von fast 50 % als die bislang potentesten Liganden erwiesen (Einträge 13 und 14). Sie wurden jedoch von dem kommerziell erhältlichen Tricyclohexylphosphan (**13a**) noch übertroffen, das bei einer Reaktionszeit von 7 h einen Umsatz von 53 % des Triazols **63a** ermöglichte.

Tabelle 6. Ligand-Optimierung der palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) mit elektronenreichem 4-Chloranisol (**9a**).

Eintrag	Ligand	GC-Umsatz ^[a]
1	---	---
2	35a	---
3	36a	---
4	<i>t</i> Bu ₂ P(O)H (22a)	---
5	(1-Ad) ₂ P(O)H (22e)	---
6	BINAP (104)	---
7	dppf (18)	---
8	HIPrCl (14b)	---
9	PPh ₃ (60)	---
10	P(<i>p</i> -Tol) ₃ (105)	---
11	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (106)	---
12	 107	10 %
13	 8	47 %
14	 108	48 %
15	<i>t</i> Bu ₃ P · HBF ₄ (13d)	10 %
16	PCy ₃ (13a)	53 %

Reaktionsbedingungen: **63a** (1.0 Äquiv., 0.5 M in PhMe), **9a** (1.5 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (4 mol%), Ligand (8 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), PhMe, 111 °C, 7 h. [a] *n*-Heptadecan als interner Standard.

Da sich zu Beginn der Studien polare und unpolare aprotische Lösungsmittel als mögliche Solventien für die direkte Arylierung von 1,2,3-Triazolen **63** mit Chlorarenen **9** herausgestellt hatten, wurden diese nun unter Verwendung des optimierten Katalysators aus Pd(OAc)₂ und PCy₃ (**13a**) direkt miteinander verglichen (Tabelle 7).

Tabelle 7. Optimierung der Reaktionsbedingungen der palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 1,2,3-Triazol **63a** mit 4-Chloranisol (**9a**).

Eintrag	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	GC-Umsatz ^[a]
1	Toluol	111	3	37 %
2	Toluol	111	7	53 %
3	Toluol	111	20	96 %
4	Toluol	105	7	47 %
5	Toluol	105	22	84 %
6	NMP	120	3	26 %
7	DMF	120	3	19 %
8	DMAc	120	3	17 %
9	1,4-Dioxan	105	7	92 %
10	1,4-Dioxan	105	22	99 %

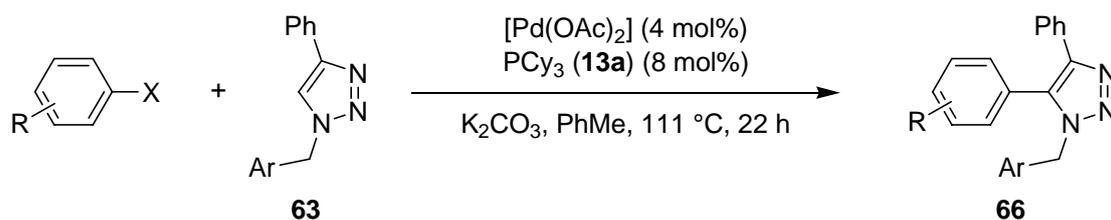
Reaktionsbedingungen: **63a** (1.0 Äquiv., 0.5 m im L.M), **9a** (1.2 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (4 mol%), **13a** (8 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.). [a] *n*-Heptadecan als interner Standard.

Es zeigte sich, dass die Arylierungsreaktion, obschon etwas langsamer, auch bei 105 °C gute Umsätze lieferte (Einträge 4 und 5). Ein Vergleich von Toluol mit den polar aprotischen Lösungsmitteln NMP, DMF und DMAc ergab, dass diese zwar signifikante Umsätze erbrachten, dem unpolaren Toluol jedoch unterlegen waren (Einträge 1 und 6–8). Einzig 1,4-Dioxan ergab verbesserte Umsätze. In diesem war jedoch, ebenso wie in den polaren Solventien, die palladiumkatalysierte Arylierung von Triazolen sehr luftempfindlich. So konnten jeweils nach der ersten Probenentnahme mittels einer mit Stickstoff gespülten Spritze drastische Umsatzeinbrüche beobachtet werden und teilweise kamen die Reaktionen vollständig zum Erliegen. Auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse litt unter dieser Empfindlichkeit des Systems. Da dies bei der Verwendung von Toluol niemals festzustellen war und die Reaktionen darin stets reproduzierbare Ergebnisse lieferten, wurde Toluol als Lösungsmittel für die folgenden Experimente gewählt. K₂CO₃ blieb die Base der Wahl, da mit keiner anderen anorganischen Base eine Verbesserung erzielt werden konnte.

3.3.4 Direkte palladiumkatalysierte Arylierung von 1-Benzyl-4-phenyl-1,2,3-triazolen mit Chlorarenen

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden die *N*-Benzyl-1,2,3-triazole **63a** und **63b** mit zahlreichen Chlorarenen **9** umgesetzt (Tabelle 8). Die elektronenreichen Chloranisole **9a** und **9c** lieferten das jeweilige Produkt in guten Ausbeuten (Tabelle 8, Einträge 1 und 2).

Tabelle 8. Palladiumkatalysierte direkte Arylierung der 1-Arylmethyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazole **63a** und **63b** mit Chlorarenen **9**.



Eintrag	Chloraren	Triazol	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	9a	63a	66b	81 %
2	9c	63a	66c	75 %
3	9m	63a	66d	95 %
4	9n	63a		93 %
5	58d	63a	66e	86 %
6	59e	63a		---

Eintrag	Chloraren	Triazol	Produkt	Isolierte Ausbeute
7 8		63a		(37 %) ^[a] 67 % ^[b]
9 10		63a		(41 %) ^[a] 71 % ^[b]
11		63a		70 %
12				80 %

Reaktionsbedingungen: **63** (1.0 Äquiv., 0.5 M in PhMe), **9** bzw. **58** bzw. **59** (1.5 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (4 mol%), **13a** (8 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), PhMe, 111 °C, 22 h. [a] GC-MS-Umsatz. [b] Pivalinsäure (**109**) (30 mol%) als Additiv.

Das sterisch anspruchsvollere 2-Chloranisol (**9m**) führte zu einer hervorragenden isolierten Produktausbeute von 95 % (Eintrag 3). Mit 4-Chlortoluol (**9n**) konnten 93 % und mit 4-Bromtoluol (**58d**) 86 % von **66e** erzeugt werden (Einträge 4 und 5). 4-Iodtoluol (**59e**) hingegen reagierte unter diesen Bedingungen nicht (Eintrag 6). Die Reaktion mit 4-Chloracetophenon (**9j**) ergab nur 40 % Umsatz zu dem gewünschten 1,4,5-trisubstituierten 1,2,3-Triazol **66f** (Eintrag 7). Vermutlich wurde die enolisierbare Acetylgruppe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in α -Position aryliert und somit das Elektrophil polymerisiert. In Anwesenheit substöchiometrischer Mengen von 2,2-Dimethylpropansäure (Pivalinsäure) (**109**) konnte die C–H-Bindungsaktivierung am Heterocyclus jedoch ausreichend beschleunigt werden, so dass die funktionelle Gruppe toleriert und eine zufriedenstellende Ausbeute von 67 % des Produktes **66f** gewährleistet wurde (Eintrag 8). Auch 4-Chlorbenzonitril (**9o**) als Elektrophil erforderte den Einsatz dieses Additivs, um befriedigende Umsätze zu erzielen (Einträge 9 und 10). Beim Einsatz des elektronisch ebenfalls aktivierten 4-Chlorbenzoates **9h** konnte eine gute Ausbeute von 70 % auch ohne die Zugabe des Additivs erreicht werden (Eintrag 11). Tatsächlich zeigte hier eine

Vergleichsreaktion mit Pivalinsäure (**109**) keinerlei Verbesserung in der Reaktivität, ebenso wie für einige weitere Substratkombinationen. Triazol **63b** mit einer substituierten Benzylgruppe konnte ebenfalls aryliert werden und lieferte 80 % des Produktes **66i** (Eintrag 12).

Die Beobachtung, dass Pivalinsäure (**109**) für einige Substrate die Funktionalisierung der C–H-Bindung erleichterte, kann mit der mechanistischen These von *Echavarren*¹⁴⁸ und *Fagnou*⁹⁶ erklärt werden. Sie postulierten aufgrund ihrer Forschungsergebnisse für die intra- und intermolekulare Arylierung von Arenen einen Deprotonierungs/Metallierungs-Mechanismus, anstelle der oftmals favorisierten elektrophilen aromatischen Substitution. Der zentrale Unterschied liegt darin, dass die Bildung der Metall–Kohlenstoffbindung zeitgleich mit dem Bruch der Kohlenstoff–Wasserstoffbindung verläuft, wobei das Proton von einem basischen Zentrum abstrahiert wird (Abbildung 6). Als zusätzlicher, basischer Ligand dient hierbei ein Carbonat-Anion oder eine verwandte Struktur, welches die nötige Energie zum C–H-Bindungsbruch herabsenkt. Das durch Deprotonierung entstehende Pivalat-Anion scheint für manche Substrate diese Anforderungen besser zu erfüllen als das eingesetzte Carbonat und dient vermutlich als eine Art Protonentransporter vom Pronucleophil zur stöchiometrisch eingesetzten Base.¹⁴⁹ Obwohl laut *Gevorgyan* ein elektrophiler Mechanismus nahe liegt (Kapitel 1.2.2, Schema 32),¹²⁴ könnte also auch ein Deprotonierungs/Metallierungs-Mechanismus an der direkten Arylierung von 1,2,3-Triazolen beteiligt sein.

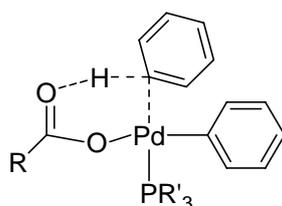


Abbildung 6. Übergangszustand des Deprotonierungs/Metallierungs-Mechanismus an Arenen postuliert von *Echavarren* und *Fagnou*.^{96,148}

Da Lewis-basische Substituenten oftmals als dirigierende Gruppen für regioselektive direkte Arylierungen eingesetzt werden,⁹¹ ist theoretisch eine Arylierung des 4-Phenylsubstituenten, aber auch eine Arylierung der Benzylgruppe, denkbar. Beides kann durch die Kristallstruktur von **66e** (Tabelle 8, Eintrag 4) widerlegt werden (Abbildung 7). Die Verknüpfung von C1 und C10 belegt die Struktur von **66e**. Des Weiteren ist in den ¹H-NMR-Spektren der Produkte **66** die für ein 5-unsubstituiertes 1,2,3-Triazol charakteristische Singulett-Resonanz nicht aufzufinden (siehe Kapitel 3.4.3).

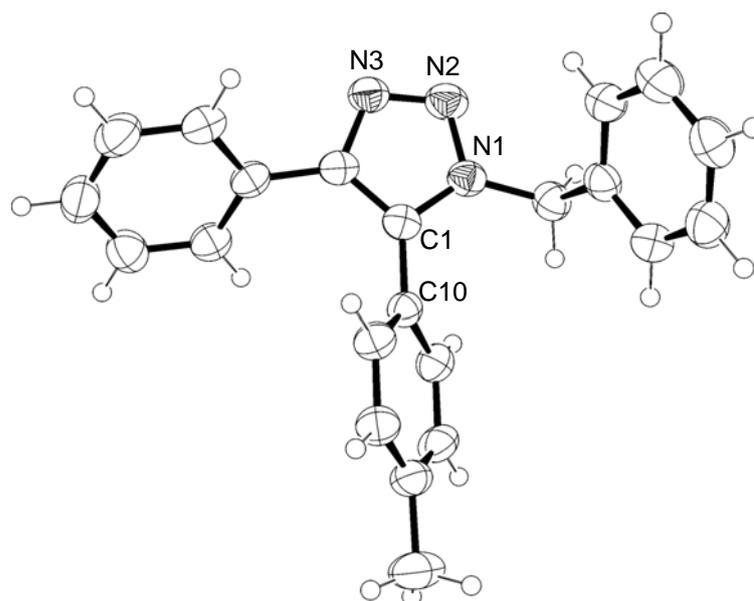


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung des trisubstituierten 1,2,3-Triazols **66e**.

3.3.5 Direkte palladiumkatalysierte Arylierung von 1-Aryl-4-butyl-1,2,3-triazolen mit Chlorarenen

Lewis-basische, stickstoffhaltige Substituenten wurden häufig als dirigierende Gruppen in regioselektiven palladiumkatalysierten direkten Arylierungen von Arenen eingesetzt.⁹¹ Für 4-arylsubstituierte 1,2,3-Triazole konnte diese Funktion der Triazolylgruppe unter den verwendeten Reaktionsbedingungen bereits ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 3.3.4). Für *N*-arylsubstituierte 1,2,3-Triazole sind jedoch ebenfalls zwei konkurrierenden Arylierungen denkbar, am Heterocyclus wie am Carbocyclus (Abbildung 8).

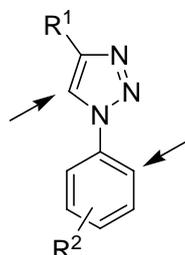
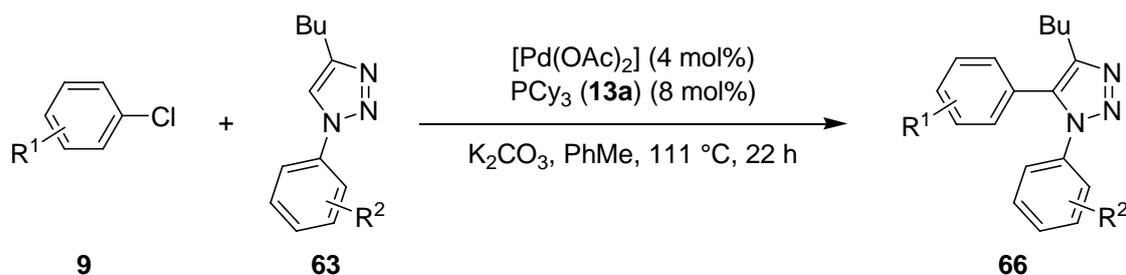


Abbildung 8. Mögliche Angriffspunkte einer palladiumkatalysierten direkten Arylierung von *N*-arylsubstituierten 1,2,3-Triazolen.

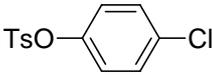
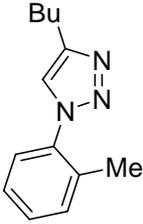
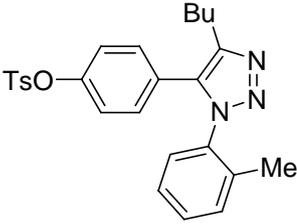
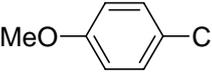
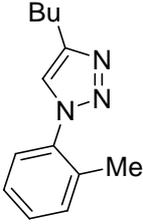
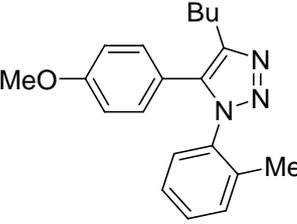
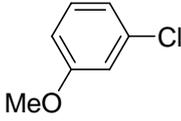
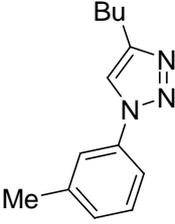
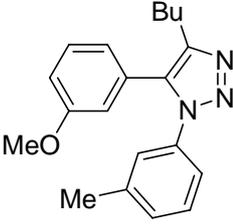
Aus diesem Grund wurde die Regioselektivität der palladiumkatalysierten direkten Arylierung von *N*-Aryl-1,2,3-triazolen **63** untersucht (Tabelle 9). Es zeigte sich, dass unter

den bereits erprobten Reaktionsbedingungen selektiv der Heterocyclen aryliert wurde, wobei funktionelle Gruppen wie Ester (Tabelle 9, Einträge 1 bis 3) und ein Keton (Eintrag 4) toleriert wurden. Es konnten mittlere bis exzellente Ausbeuten der Produkte **66** isoliert werden.

Tabelle 9. Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von 1-Tolyl-4-butyl-1*H*-1,2,3-triazolen **63c** und **63e** mit Chlorarenen **9**.



Eintrag	Chloraren	Triazol	Produkt	Isolierte Ausbeute
1				68 %
	9h	63c	66j	
2				56 %
	9h	63e	66k	
3				96 %
	9p	63c	66l	
4				80 %
	9q	63c	66m	

Eintrag	Chloraren	Triazol	Produkt	Isolierte Ausbeute
5	 9r	 63c	 66n	76 %
6	 9a	 63c	 66o	87 %
7	 9c	 63e	 66p	60 %

Reaktionsbedingungen: **63** (1.0 Äquiv., 0.5 M in PhMe), **9** (1.5 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (4 mol%), **13a** (8 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), PhMe, 111 °C, 22 h.

Tosylate reagierten unter den gegebenen Bedingungen nicht als Abgangsgruppe, sie wurden jedoch als funktionelle Gruppe toleriert (Eintrag 5). Auch elektronenreiche Elektrophile konnten zu guten Ausbeuten umgesetzt werden (Einträge 6 und 7). Für sämtliche isolierten Produkte konnte im ¹H-NMR-Spektrum die für ein 5-unsubstituiertes 1,2,3-Triazol charakteristische Singulett-Resonanz nicht nachgewiesen werden. Die vorgestellte Methode stellt somit die erste thermische, regioselektive, palladiumkatalysierte direkte Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen unter Verwendung von Chlorarenen **9** als Elektrophile dar.

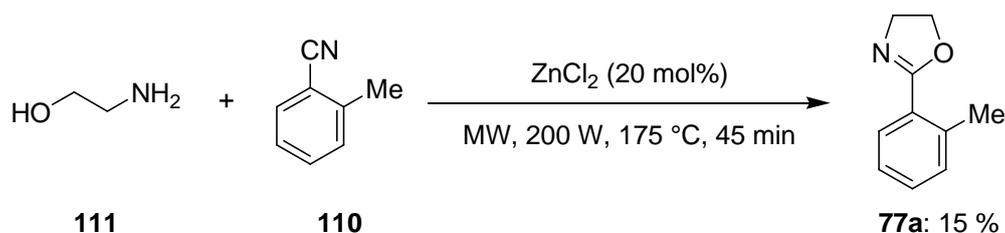
3.4 Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Arenen

3.4.1 Einführung

Im Jahr 2001 berichteten *Oi* und seine Mitarbeiter über eine rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Arenen.^{134,135,137} Die Regioselektivität dieser C–H-Bindungsfunctionalisierung wurde durch einen 2-Pyridylsubstituenten als dirigierende Gruppe bestimmt. Das System blieb jedoch auf Bromarene als Elektrophile beschränkt. Die wesentlich preiswerteren und breiter zugänglichen Chlorarene ergaben nur geringe Umsätze. 2005 zeigte *Ackermann* unter Verwendung des sekundären Phosphanoxids **22e** als Ligandvorläufer, dass auch Chlorarene erfolgreich als Elektrophile in dieser Reaktion eingesetzt werden können.¹³⁹ Bislang wurde dies allerdings nur an 2-Arylpyridinen **76** und aromatischen Iminen **85** demonstriert.

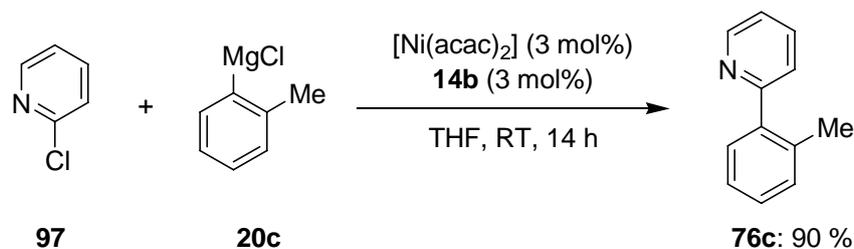
3.4.2 Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Startmaterialien

Die folgenden in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung verwendeten Pronucleophile waren nicht kommerziell erhältlich. Sie wurden gemäß den Schemata 52–55 synthetisiert.



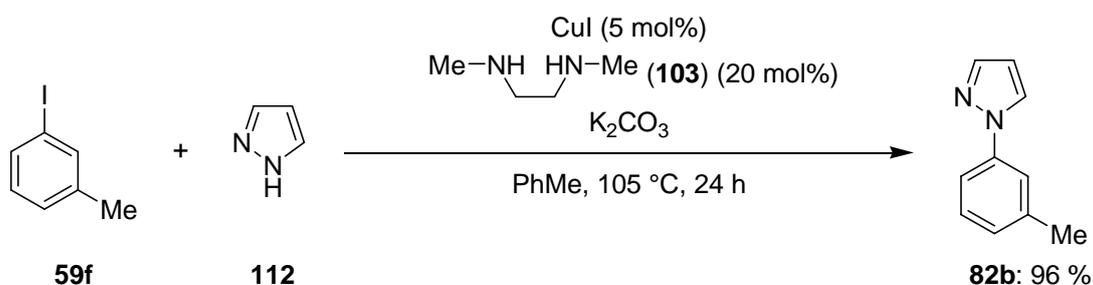
Schema 52. Mikrowellengestützte Synthese von 2-Aryloxazolin **77a**.

Einer Vorschrift von *Clarke* und *Wood* folgend, wurde 2-Methylbenzonitril (**110**) in 2-Aminoethanol (**111**) gelöst und mit substöchiometrischen Mengen an Zinkchlorid durch Mikrowellenbestrahlung erhitzt (Schema 52).¹⁵⁰ Die geringe isolierte Ausbeute des Oxazolins **77a** konnte aufgrund der kurzen Reaktionszeit und der preiswerten Ausgangsmaterialien in Kauf genommen werden.



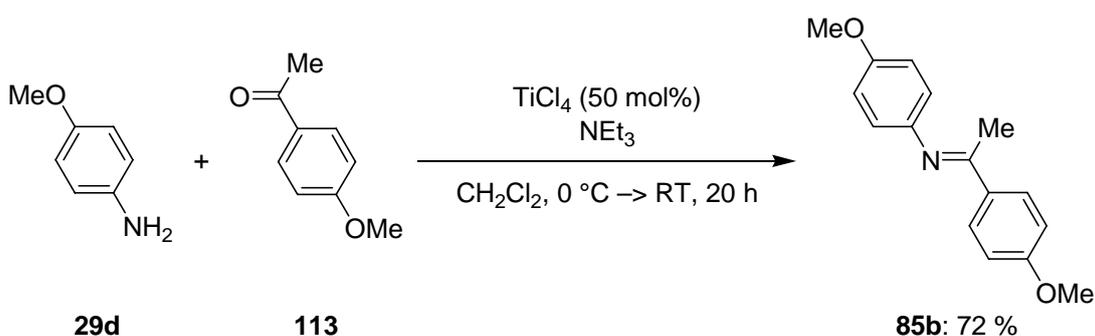
Schema 53. Synthese von 2-(*o*-Tolyl)pyridin (**76c**) durch eine nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung.

Durch eine nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung von 2-Chlorpyridin (**97**) und *o*-Tolylmagnesiumchlorid (**20c**) bei Umgebungstemperatur wurde 2-(*o*-Tolyl)pyridin (**76c**) dargestellt (Schema 53). Mit dem NHC-Vorläufer **14b** ließen sich 90 % des gewünschten Produktes isolieren, es können jedoch auch luftstabile HASPO-Liganden in dieser Reaktion eingesetzt werden (siehe Kapitel 1.1.5).



Schema 54. Synthese von 1-(*m*-Tolyl)-1*H*-pyrazol (**82b**) durch eine kupferkatalysierte Aminierung.

Das 1-Arylpyrazol **82b** ließ sich gemäß einer Vorschrift von *Buchwald* durch eine kupferkatalysierte Aminierungsreaktion aus dem Iodaren **59f** und 1*H*-Pyrazol (**112**) synthetisieren (Schema 54).¹⁵¹ Als Katalysator dienten dabei Kupfer(I)-iodid und *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (**103**), da Palladiumkatalysatoren oftmals nicht in der Lage sind, die Kupplung von Heterocyclen vergleichbar effizient zu ermöglichen. Das Produkt **82b** wurde in sehr guter Ausbeute erhalten.

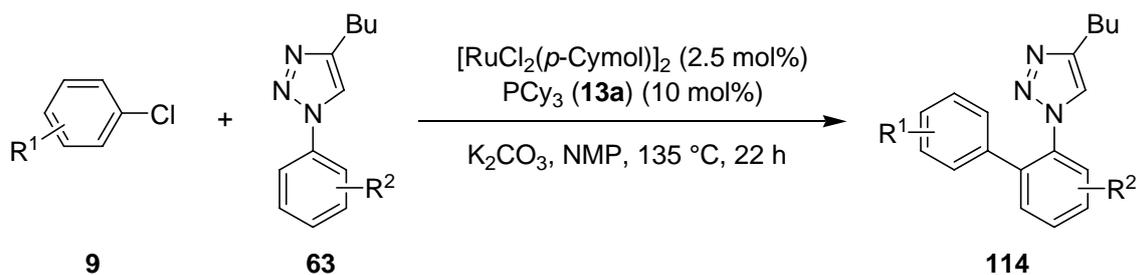


Schema 55. TiCl_4 -vermittelte Kondensation zu Ketimin **85b**.

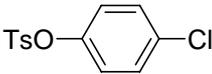
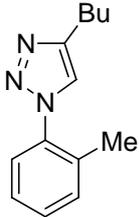
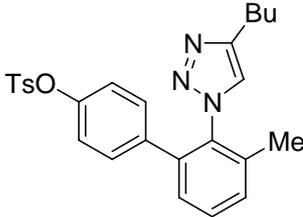
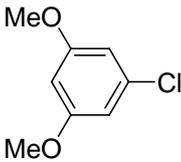
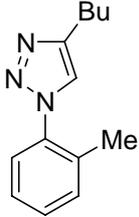
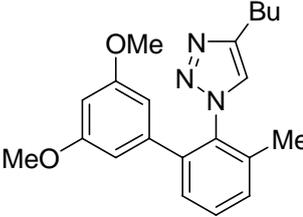
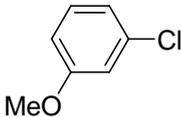
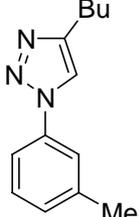
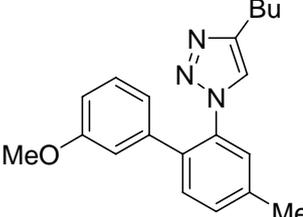
Um das Ketimin **85b** zu erzeugen, wurden *p*-Anisidin (**29d**) und das Keton **113** in Anwesenheit von Triethylamin bei 0 °C umgesetzt (Schema 55).¹⁵² Als wasserziehendes Agens wurde Titan-tetrachlorid verwendet. 72 % des Produktes **85b** konnten durch Umkristallisation gewonnen werden.

3.4.3 Triazole als dirigierende Gruppe in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung

Die palladiumkatalysierte direkte Arylierung der *N*-Aryl-1,2,3-triazole **63c** und **63e** führt selektiv zur Arylierung des Heterocyclus (siehe Kapitel 3.3.5). Rutheniumkomplexe hingegen konnten erfolgreich als Katalysatoren in der direkten Funktionalisierung von Arenen eingesetzt werden.¹³⁹ Voraussetzung hierzu war die Anwesenheit einer Lewis-basischen, stickstoffhaltigen dirigierenden Gruppe. 1,2,3-Triazolylsubstituenten erfüllen diese Voraussetzungen, wurden jedoch bisher niemals in dieser Funktion beobachtet. Um die Reaktivität und Regioselektivität der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von *N*-Aryl-1,2,3-triazolen zu überprüfen, wurde eine aus der palladiumkatalysierten Reaktion bekannte Substratkombination (Tabelle 9, Eintrag 1) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ als Übergangsmetallquelle umgesetzt. Als Ligand diente weiterhin PCy₃ (**13a**). Lediglich Toluol wurde durch NMP ersetzt, da sich dieses als optimales Lösungsmittel für rutheniumkatalysierte Arylierungen bewährt hatte.¹³⁹ Erstaunlicherweise lieferten erste Experimente bereits exzellente Ausbeuten an isoliertem Produkt **114a** (Tabelle 10, Eintrag 1), bei dem NMR-spektroskopisch eine zur palladiumkatalysierten Arylierung komplementäre Regioselektivität nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 9). Weitere Versuche zeigten, dass elektronenarme (Tabelle 10, Einträge 1–6) wie elektronenreiche Chlorarene **9** (Einträge 7 und 8) bei 120–135 °C Reaktionstemperatur zu mittleren bis guten Ausbeuten mit den *N*-arylsubstituierten 1,2,3-Triazolen **63c** und **63e** umgesetzt werden können. Dabei fungierte jeweils das Triazol als dirigierende Gruppe, was eine selektive direkte *ortho*-Arylierung des Arens erlaubte. Standen hierfür zwei C–H-Bindungen zur Verfügung, wurde selektiv die sterisch weniger gehinderte Position aktiviert (Eintrag 8). Funktionelle Gruppen wie Ester (Einträge 1 und 2), enolisierbare Ketone (Eintrag 3) und Tosylate (Eintrag 6) wurden toleriert.

Tabelle 10. Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von 1,2,3-Triazolen **63** mit Chlorarenen **9**.

Eintrag	Chloraren	Triazol	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 9h	 63c	 114a	94 % ^[a]
2	 9p	 63c	 114b	53 %
3	 9j	 63c	 114c	54 % ^[a]
4	 9s	 63c	 114d	50 %
5	 9q	 63c	 114e	80 %

Eintrag	Chloraren	Triazol	Produkt	Isolierte Ausbeute
6	 <p>9r</p>	 <p>63c</p>	 <p>114f</p>	50 %
7	 <p>9t</p>	 <p>63c</p>	 <p>114g</p>	45 %
8	 <p>9c</p>	 <p>63e</p>	 <p>114h</p>	85 %

Reaktionsbedingungen: **63** (1.0 Äquiv., 0.5 M in NMP), **9** (1.5 Äquiv.), $[\text{RuCl}_2(\text{p-Cymol})_2]$ (2.5 mol%), **13a** (10 mol%), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), NMP, 135 °C, 22 h. [a] 120 °C.

Die gegensätzlichen Regioselektivitäten der ruthenium- und palladiumkatalysierten Arylierungen von *N*-Aryl-1,2,3-Triazolen werden anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 9 belegt. Spektrum A des Produktes **114a** der rutheniumkatalysierten Reaktion zeigt bei 7.04 ppm ein für 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole typisches Singulett, welches für das Produkt **66j** der palladiumkatalysierten Reaktion in Spektrum B nicht aufzufinden ist. Gleiches konnte auch für alle anderen komplementären Arylierungsprodukte beobachtet werden (siehe Kapitel 3.3.5).

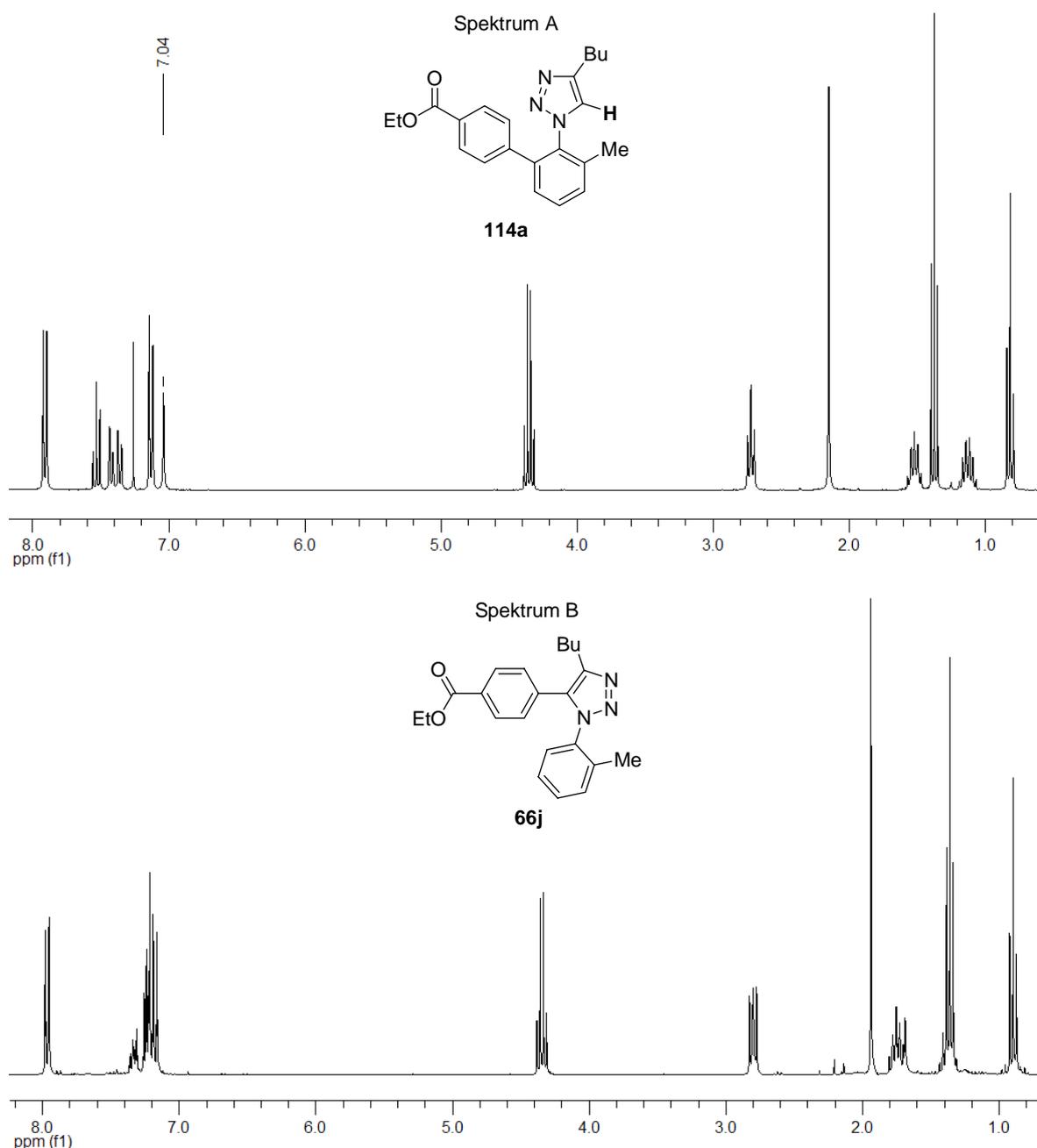
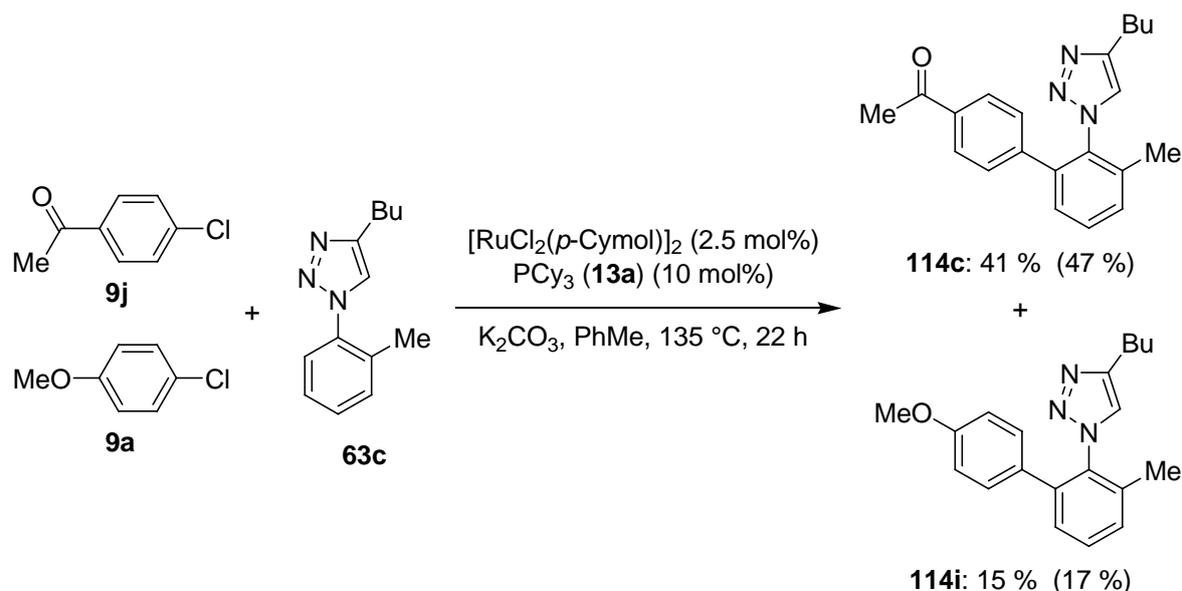


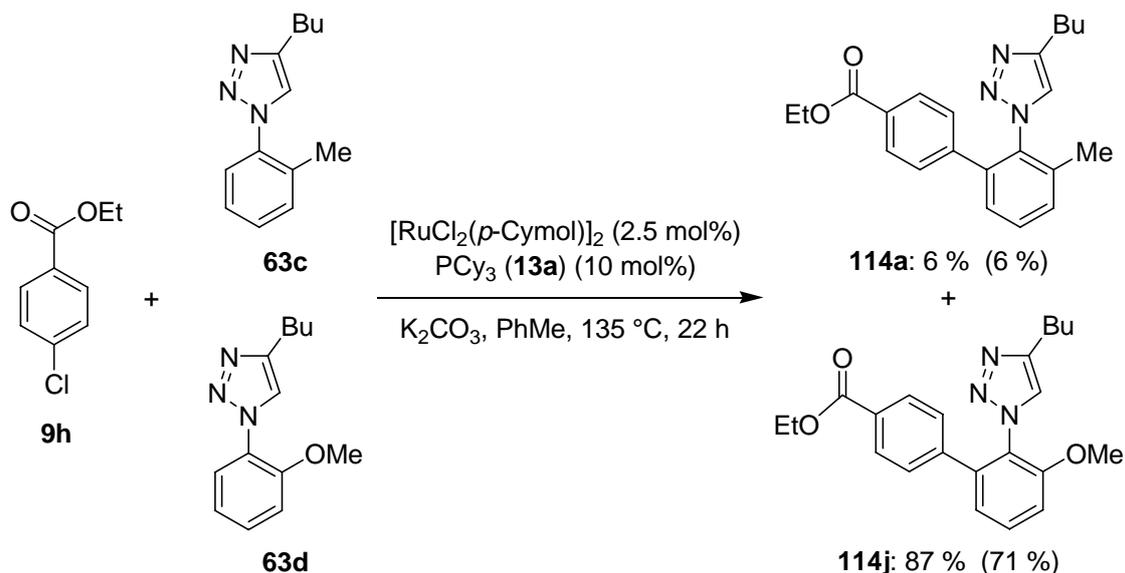
Abbildung 9. ^1H -NMR-Spektren der Produkte **114a** der rutheniumkatalysierten (Spektrum A) und **66j** der palladiumkatalysierten direkten Arylierung (Spektrum B).

Da bislang nur wenig über den Mechanismus der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Arenen berichtet worden ist, sollten einige Konkurrenzexperimente Einblicke bezüglich der Reaktivität des Systems schaffen. Zuerst wurden die elektronisch unterschiedlichen Elektrophile **9a** und **9j** miteinander verglichen (Schema 56). Das elektronenarme und somit für die oxidative Addition an ein Übergangsmetall aktivierte 4-Chloracetophenon (**9j**) wurde in direkter Konkurrenz wesentlich besser umgesetzt als das elektronenreiche und somit deaktivierende 4-Chloranisol (**9a**).



Schema 56. Konkurrenzexperiment mit elektronisch unterschiedlichen Chlorarenen **9j** und **9a** (GC-Umsätze in Klammern).

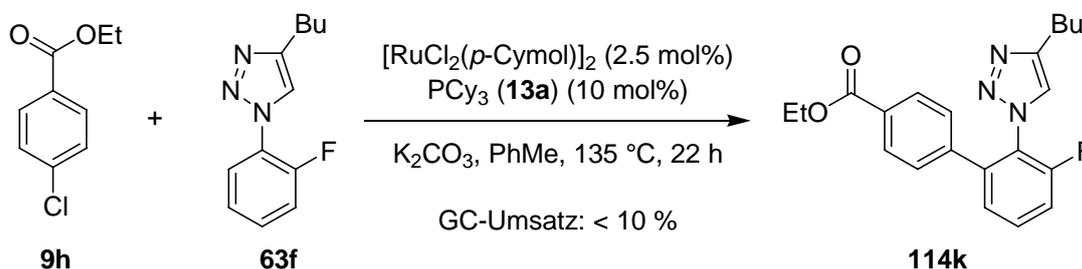
Dies entspricht den für „traditionelle“ Kreuzkupplungsreaktionen gemachten Beobachtungen.³ Ein deutlicherer elektronischer Einfluss wurde auf Seiten des Triazols **63** sichtbar (Schema 57). In einem Konkurrenzexperiment reagierte das methoxysubstituierte Pronucleophil **63d** nahezu vollständig, während das elektronenärmere, methylsubstituierte *N*-Aryltrialzol **63c** kaum umgesetzt wurde.



Schema 57. Konkurrenzexperiment mit elektronisch unterschiedlichen 1,2,3-Triazolen **63c** und **63d** (GC-Umsätze in Klammern).

Das analoge, elektronenarme *ortho*-fluorsubstituierte *N*-Aryl-1,2,3-triazol **63f** reagierte nur äußerst schlecht unter den vorliegenden Bedingungen. Weniger als 10% davon wurden in

22 h Reaktionszeit umgesetzt (Schema 58). Daraus lässt sich ableiten, dass elektronenreiche Pronucleophile deutlich reaktiver sind, als ihre elektronenarmen Analoga.



Schema 58. Beispiel einer erfolglosen direkten Arylierung des elektronenarmen 1,2,3-Triazols **63f**.

3.4.4 *ortho*-Arylierung von 2-Aryloxazolinen unter Verwendung von (1-Ad) $_2$ P(O)H (**22e**) als Ligandvorläufer

Um die Anwendungsbreite des von Ackermann¹³⁹ vorgestellten Katalysatorsystems aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und (1-Ad) $_2$ P(O)H (**22e**) zu erweitern, wurden 2-Aryloxazoline **77** mit einigen Chlorarenen **9** umgesetzt (Tabelle 11). Wie bereits die 2-Arylpyridine **76**, konnten die Oxazoline **77** sowohl mit elektronenarmen (Eintrag 2) wie elektronenreichen (Eintrag 3) Chlorarenen **9** funktionalisiert werden. Wie erwartet, ermöglichten die milden Reaktionsbedingungen unter Einsatz der anorganischen Base K_2CO_3 , dass enolisierbare Ketone toleriert wurden (Eintrag 2). Ein elektronenschiebender *ortho*-Substituent am Elektrophil stellte keinerlei Hemmnis für diese Reaktion dar, das Arylierungsprodukt wurde in guter Ausbeute erhalten (Eintrag 3). Das in *ortho*-Position unsubstituierte Aryloxazolin **77b** wurde selektiv zweifach aryliert (Eintrag 4).

Tabelle 11. Direkte *ortho*-Arylierung von 2-Aryloxazolinen **77** mit **22e** als Ligandvorläufer.

Eintrag	Chloraren	Oxazolin	Produkt	Isolierte Ausbeute
1				93 %
2				93 %
3				67 %
4				57 %

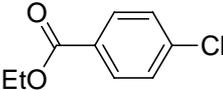
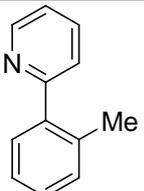
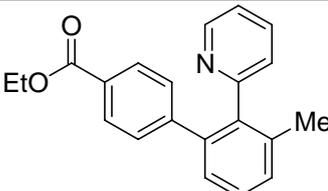
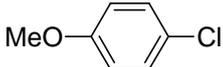
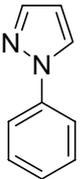
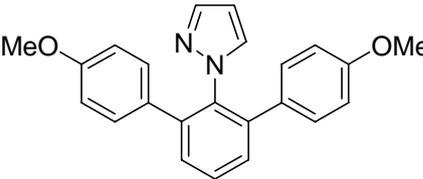
Reaktionsbedingungen: **77** (1.0 Äquiv., 0.5 m in NMP), **9** (1.2–2.2 Äquiv.), $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-Cymol})_2]$ (2.5 mol%), **22e** (10 mol%), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 21–24 h.

3.4.5 HASPO 35a als Ligandvorläufer in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungen

Nachfolgend wurde erstmals HASPO **35a** als Ligandvorläufer in rutheniumkatalysierten direkten Arylierungen mit Chlorarenen eingesetzt (Tabelle 12). Dieses übertraf sogar noch die katalytische Aktivität und Selektivität des zuvor verwendeten Phosphanoxids **22e**. Beispielhaft soll dies an der Reaktion von 2-Phenylpyridin (**76b**) mit dem elektronisch deaktivierten 4-Chloranisol (**9a**) demonstriert werden: Bei einer Reaktionszeit von 24 h konnte mit dem Ligandvorläufer **35a** eine Ausbeute von 91 % des Arylierungsproduktes **84d** isoliert werden (Tabelle 12, Eintrag 2), wohingegen *Ackermann* unter gleichen Reaktionsbedingungen und bei gleicher Reaktionszeit unter Verwendung des Ligandvorläufers **22e** eine isolierte Ausbeute von 87 % berichtete.¹³⁹

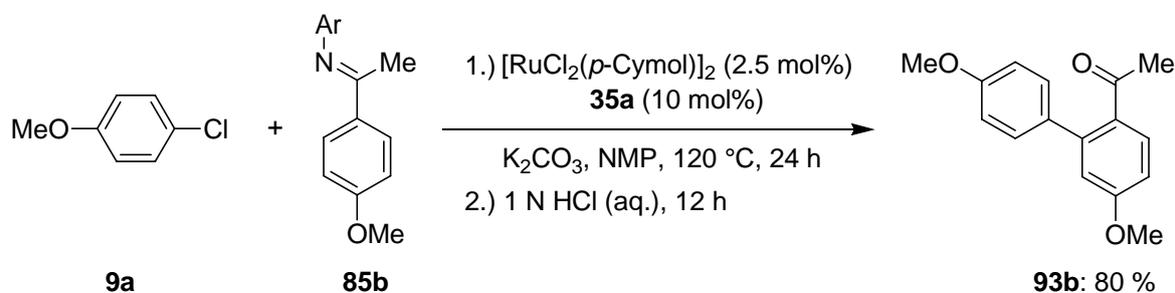
Tabelle 12. Rutheniumkatalysierte direkte *ortho*-Arylierung von 2-Arylpyridinen **76** und *N*-Phenylpyrazol **82a** mit Chlorarenen **9**.

Eintrag	Chloraren	Pronucleophil	Produkt	Isolierte Ausbeute
1				87 %
2				91 %
3				98 % ^[a]

Eintrag	Chloraren	Pronucleophil	Produkt	Isolierte Ausbeute
4				75 %
5				81 %

Reaktionsbedingungen: **76** bzw. **82** (1.0 Äquiv., 0.5 m in NMP), **9** (1.2–2.2 Äquiv.), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})_2]$ (2.5 mol%), **35a** (10 mol%), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 24 h. [a] Reaktionszeit 3 h.

Die Arylierung des unsubstituierten Phenylpyridins **76b** führte bei Verwendung von 2.2 Äquivalenten der Chlorarene **9** in exzellenten Ausbeuten selektiv zu den diarylierten Produkten **84** (Tabelle 12, Einträge 1–3). Dabei konnten die Reaktionszeiten teilweise auf wenige Stunden verkürzt werden (Eintrag 3). Neben enolisierbaren Ketonen (Eintrag 1) wurden auch Ester toleriert (Eintrag 4). Erstmals wurde eine Pyrazolylgruppe in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung als dirigierender Substituent eingesetzt (Eintrag 5). Das 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (**82a**) wurde zweifach aryliert, 81 % des Produktes **117a** konnten isoliert werden. Bei der Arylierung des einfach zu derivatisierenden Ketimins **85b** konnte mit dem neuen Katalysatorsystem ebenfalls eine deutliche Verbesserung erreicht werden. Die Reaktion mit 4-Chloranisole (**9a**) und nachfolgende Hydrolyse der dirigierenden Gruppe lieferte das Keton **93b** in 80 % isolierter Ausbeute (Schema 59). Mit (1-Ad)₂P(O)H (**22e**) als Ligandvorläufer konnte mit dieser Substratkombination nur eine isolierte Ausbeute von 69 % erzielt werden.¹³⁹

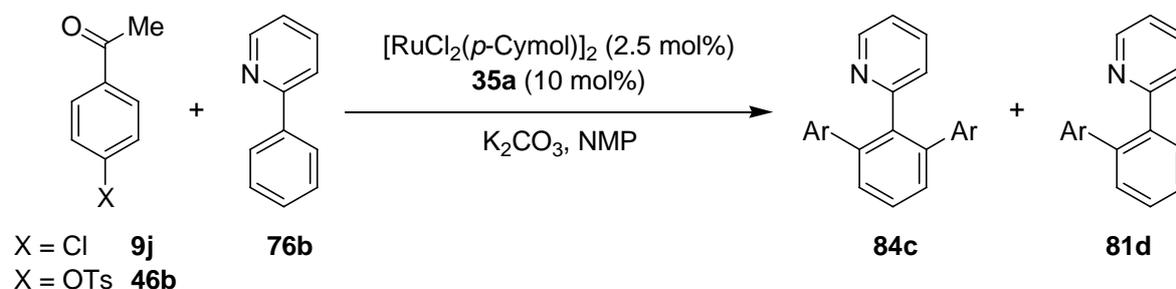


Schema 59. Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Ketimin **85b** mit anschließender Hydrolyse (Ar = 4-MeOC₆H₄).

3.4.6 Selektive Monoarylierung aromatischer Verbindungen durch Verwendung von Aryltosylaten als Elektrophile

Mit dem für die rutheniumkatalysierte direkte Arylierung etablierten System war es nicht möglich, *ortho*-unsubstituierte Arene selektiv einfach zu arylieren. Chloraren **9j** lieferte selbst bei tieferen Temperaturen hauptsächlich das Produkt **84c** der doppelten Arylierung (Tabelle 13, Einträge 1 und 2). Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C dominierte das Terphenyl **84c** bereits nach 1h Reaktionszeit (Eintrag 3). Wurde als Elektrophil hingegen das entsprechende Aryltosylat **46b** eingesetzt, konnte das Monoarylierungsprodukt **81d** selektiv gebildet und in guter Ausbeute isoliert werden (Eintrag 4).¹⁵³

Tabelle 13. Selektive C–H-Bindungsaktivierung von 2-Phenylpyridin (**76b**) mit Chloraren **9j** und Aryltosylat **46b**.



Eintrag	X	T [°C]	t [h]	84c [%]	81d [%]
1	Cl (9j)	85	24	58 (52) ^[a]	18 (14) ^[a]
2	Cl (9j)	105	24	91 (85) ^[a]	7 (8) ^[a]
3	Cl (9j)	120	1	56	38
4	OTs (46b)	120	24	< 1	78 (65) ^[a]

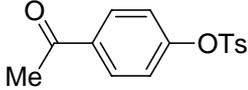
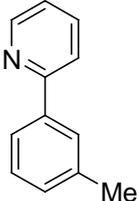
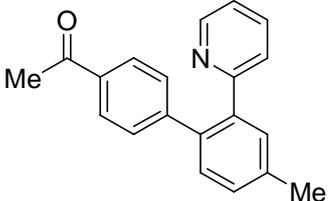
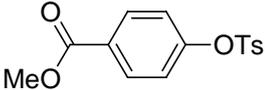
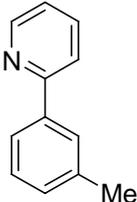
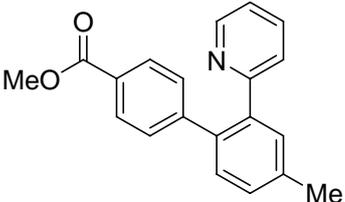
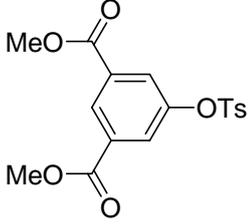
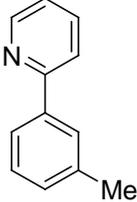
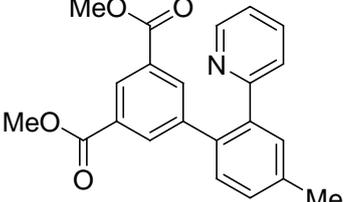
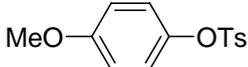
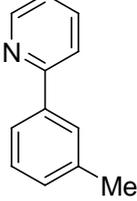
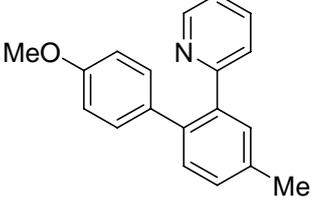
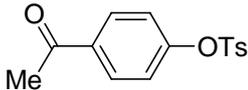
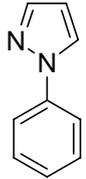
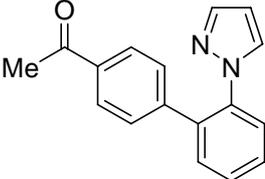
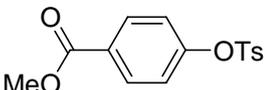
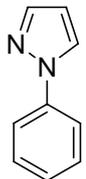
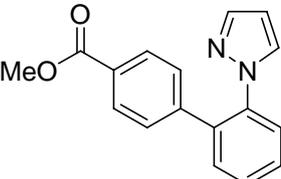
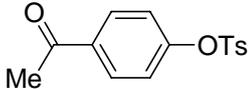
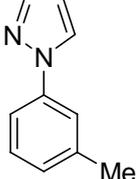
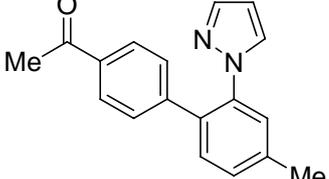
Reaktionsbedingungen: **76b** (1.0 Äquiv., 0.5 M in NMP), **9j** oder **46b** (2.2 Äquiv.), $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-Cymol})]_2$ (2.5 mol%), **35a** (10 mol%), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), NMP, GC-Analyse. [a] Ausbeute an isoliertem Produkt.

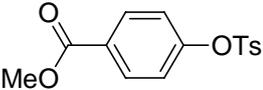
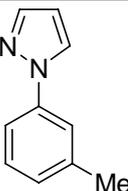
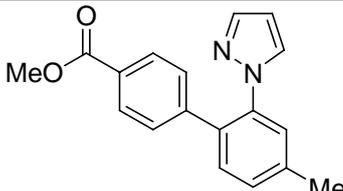
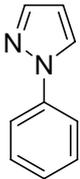
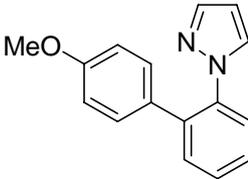
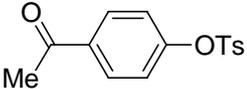
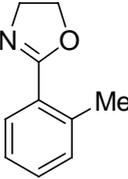
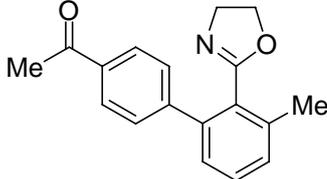
Vergleichbare Selektivitäten wurden mit weiteren Aryltosylaten **46** und 2-Phenylpyridin (**76b**) erzielt, wobei die Monoarylierungsprodukte **81** in mittleren bis guten Ausbeuten isoliert werden konnten (Tabelle 14, Einträge 1–4). *m*-Tolylpyridin **76a** wurde jeweils selektiv an der sterisch weniger gehinderten *ortho*-C–H-Bindung funktionalisiert und die jeweiligen Produkte in 49 % (Eintrag 5) bzw. 56 % (Einträge 6 und 7) isoliert. Wie zuvor bei den Chlorarenen, wurden auch hier enolisierbare Ketone und Ester toleriert. Auch 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (**82a**) konnte erfolgreich mit Aryltosylaten umgesetzt werden (Einträge 9 und 10). Zusätzlich wurden jedoch signifikante Mengen der Diarylierungsprodukte **117b** (Eintrag 9) und **117c** (Eintrag 10) gebildet, obwohl dennoch die monoarylierten Produkte **83b** und **83c** mit 57 % bzw. 55 % klar dominierten. Grund hierfür schien die höhere Reaktivität der Arylpyrazole **82**

im Vergleich zu den Pyridinderivaten **76** zu sein. So lieferte 1-(*m*-Tolyl)-1*H*-pyrazol (**82b**) jeweils leicht höhere isolierte Ausbeuten der Produkte **83**, als dies das Pyridin **76a** mit den gleichen Aryltosylaten **46b** und **46d** vermochte (Einträge 11 und 12, im Vergleich Einträge 5 und 6). Der 3-Methylsubstituent am Aren verhinderte dabei eine doppelte Funktionalisierung.

Tabelle 14. Rutheniumkatalysierte direkte *ortho*-Arylierung von 2-Arylpyridinen **76** und *N*-Arylpyrazolen **82** mit Aryltosylaten **46**.

Eintrag	Aryltosylat	Pronucleophil	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 46b	 76b	 81d	65 %
2	 46c	 76b	 81e	54 %
3	 46d	 76b	 81f	42 %
4	 46e	 76b	 81g	43 %

Eintrag	Aryltosylat	Pronucleophil	Produkt	Isolierte Ausbeute
5	 46b	 76a	 81h	49 %
6	 46d	 76a	 81i	56 %
7	 46e	 76a	 81j	56 %
8	 46f	 76a	 81k	(21 %) ^[a]
9	 46b	 82a	 83b	57 % ^[b]
10	 46d	 82a	 83c	55 % ^[c]
11	 46b	 82b	 83d	51 %

Eintrag	Aryltosylat	Pronucleophil	Produkt	Isolierte Ausbeute
12	 46d	 82b	 83e	61 %
13	 46f	 82a	 83f	(28 %) ^[a]
14	 46b	 77a	 115b	92 % ^[d]

Reaktionsbedingungen: **76** bzw. **82** (1.0 Äquiv., 0.5 M in NMP), **9** (1.1–2.2 Äquiv.), [RuCl₂(*p*-Cymol)₂] (2.5 mol%), **35a** (10 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 24 h. [a] GC-MS-Umsatz. [b] 19 % des Diarylierungsproduktes **117b** wurden isoliert. [c] 16 % des Diarylierungsproduktes **117c** wurden isoliert. [d] Reaktion im 15 mmol-Maßstab.

Der Grund für die meist moderaten Ausbeuten dieser Reaktionen war nicht der Bildung von zweifach arylierten Nebenprodukten **84** bzw. **117** geschuldet, sondern ist auf die Reaktionsträgheit der Aryltosylate **46** zurückzuführen. Das hinsichtlich der oxidativen Addition elektronisch deaktivierte Aryltosylat **46f** konnte beispielsweise weder mit dem Pyridin **76a** noch mit dem Pyrazol **82a** zu befriedigenden Ausbeuten umgesetzt werden (Einträge 8 und 13). *Althammer* verdeutlichte diesen Trend, in dem er zahlreiche funktionalisierte Aryltosylate **46** in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von 2-Aryloxazolinen **77** verglich.^{58,154} Diese Pronucleophile sind vergleichsweise reaktiv, was mit einer exzellenten Ausbeute von 92 %, die mit dem Oxazolin **77a** erzielt werden konnte, verdeutlicht wurde (Eintrag 14).

Erstmals konnten somit Tosylate als Elektrophile in intermolekularen, direkten Arylierungen von Arylpyridinen **76** und -pyrazolen **82** eingesetzt werden. Sie lieferten überwiegend die Monoarylierungsprodukte **81** bzw. **83**, was eine präparativ nützliche selektive Mono- bzw. Diarylierung je nach Wahl der Abgangsgruppe des Elektrophils ermöglichte.

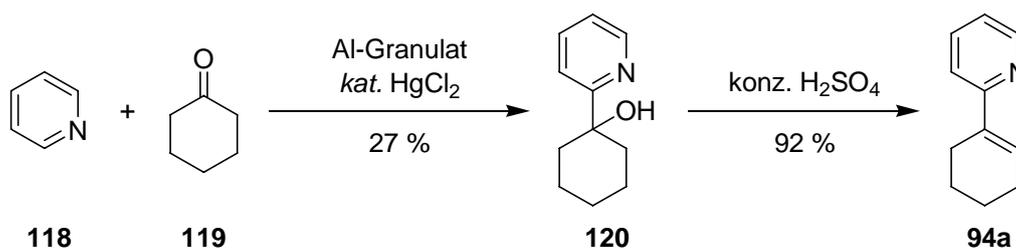
3.5 Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von Alkenen

3.5.1 Einführung

Das Katalysatorsystem aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und HASPO **35a** hatte sich für die direkte Arylierung aromatischer C–H-Bindungen mit Chlorarenen etabliert. *Oi* zeigte, dass ein auf Triphenylphosphan (**60**) basierender Rutheniumkatalysator die Aktivierung alkenylierischer $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}$ -Bindungen ermöglichte.¹⁴¹ Die resultierenden Arylierungsprodukte wiesen eine zur Heck-Reaktion^{5,142,155} und zur rutheniumkatalysierten Olefin-Kreuzmetathese¹⁵⁶ komplementäre Stereoselektivität auf. Er berichtete jedoch nicht vom Einsatz einfach zugänglicher Chlorarene, sondern blieb auf Bromarene als Elektrophile beschränkt. Die Suche nach einem System, das auch den effizienten Einsatz von Chlorarenen in direkten Alkenarylierungen ermöglichte, war folglich eine lohnenswerte Herausforderung.

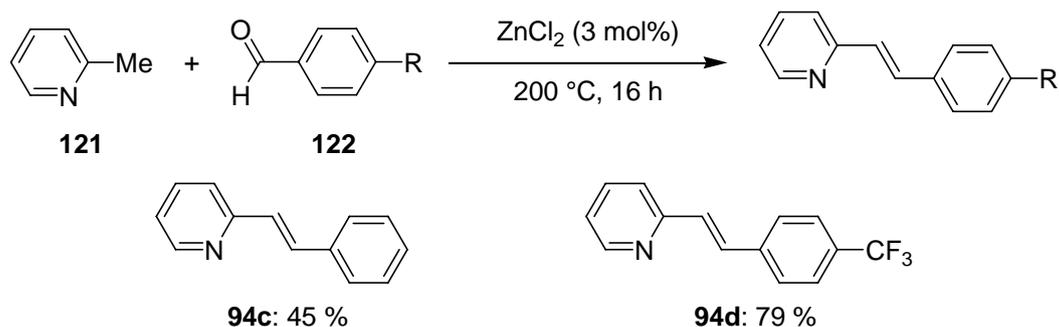
3.5.2 Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Startmaterialien

Die folgenden in der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung verwendeten Alkene waren kommerziell nicht erhältlich. Sie wurden gemäß den Schemata 60–63 synthetisiert.



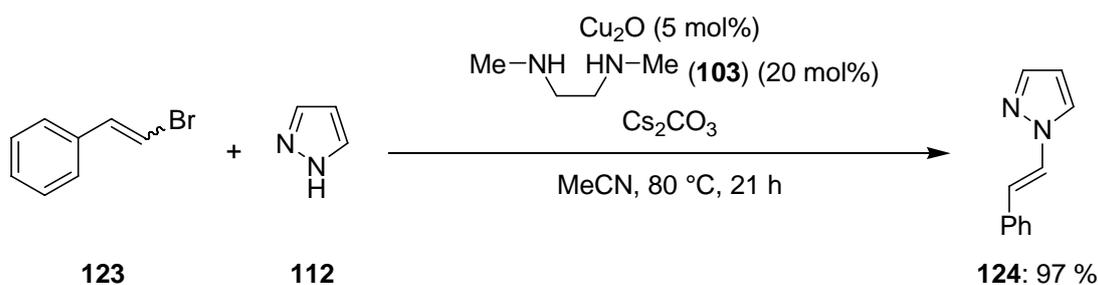
Schema 60. Zweistufige Synthese des 2-Cyclohexenylpyridins (**94a**).

In einer Emmert-Reaktion wurde Pyridin (**118**) in Anwesenheit eines *in situ* gebildeten Aluminiumamalgams durch Metallierung und anschließende nucleophile Addition mit Cyclohexanon (**119**) umgesetzt (Schema 60).¹⁵⁷ Der daraus resultierende Alkohol **120** wurde mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Die Eliminierung von Wasser führte zum gewünschten 2-Cyclohexenylpyridin (**94a**).



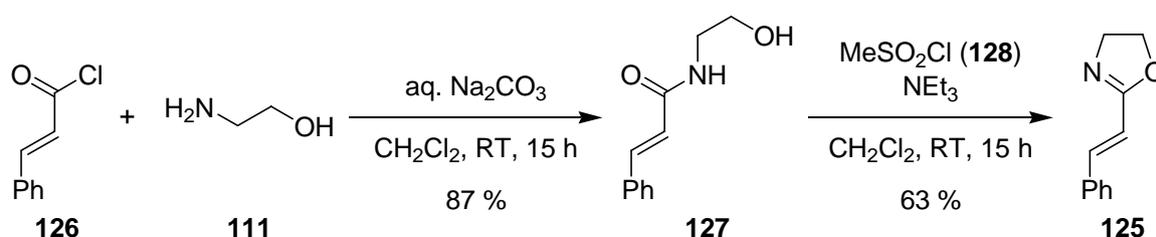
Schema 61. Synthese der (*E*)-2-Styrylpyridine **94c** und **94d**.

Durch Kondensation von 2-Picolin (**121**) und den Benzaldehyden **122a** und **122b** konnten in einem Druckrohr bei hohen Temperaturen in Anwesenheit katalytischer Mengen Zinkchlorid die 2-Styrylpyridine **94c** und **94d** gebildet werden (Schema 61).¹⁵⁸ Diese Methode hatte den Vorteil, dass aus preiswerten Startmaterialien selektiv die gewünschten *E*-Alkene in ausreichendem Maßstab zugänglich waren.



Schema 62. Kupferkatalysierte Alkenylierung von Pyrazol **112** zum (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**).

Angelehnt an eine Publikation von *Cristau* und *Taillefer*, wurde β -Bromstyrol (**123**) kupferkatalysiert mit 1*H*-Pyrazol (**112**) gekuppelt (Schema 62).¹⁵⁹ Als Ligand wurde jedoch im Unterschied zur Originalvorschrift sehr erfolgreich das kommerziell erhältliche *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (**103**) verwendet. Obwohl **123** als *E,Z*-Gemisch vorlag, konnte selektiv (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**) erhalten werden.



Schema 63. Zweistufige Synthese von (*E*)-2-Styryl-4,5-dihydrooxazol (**125**).

Zur Darstellung von (*E*)-2-Styryloxazolin (**125**) wurde zuerst in Anwesenheit gesättigter wässriger Na_2CO_3 -Lösung Zimtsäurechlorid (**126**) mit 2-Aminoethanol (**111**) zum Amid **127**

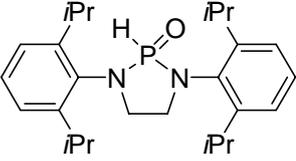
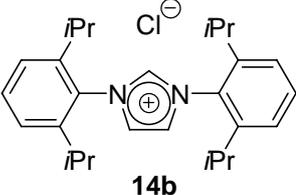
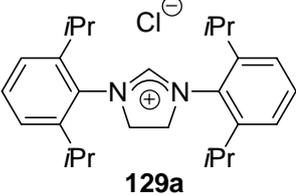
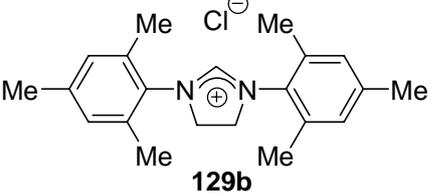
umgesetzt (Schema 63).¹⁶⁰ In einem zweiten Reaktionsschritt wurde die Hydroxygruppe von **127** aktiviert, was die Cyclisierung zum Oxazolin **125** zur Folge hatte.

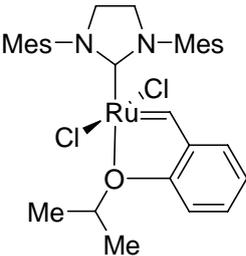
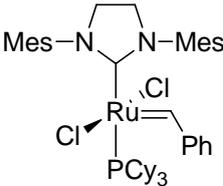
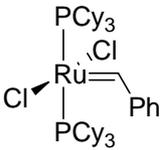
3.5.3 Reaktionsoptimierung durch den Vergleich verschiedener Rutheniumkatalysatoren

Um ein möglichst optimales Katalysatorsystem für die direkte Arylierung von Alkenen mit Chlorarenen zu ermitteln, wurden verschiedene Rutheniumverbindungen unter den etablierten Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 15). Dazu wurde elektronisch deaktiviertes 4-Chloranisol (**9a**) mit 2-Cyclohexenylpyridin (**94a**) in Anwesenheit von K_2CO_3 in NMP bei 120 °C umgesetzt. Bereits ohne einen zusätzlichen Liganden ermöglichte der Komplex $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ die direkte Arylierung des Alkens **94a**, 34 % des Produktes **95b** konnten nach 22 h Reaktionszeit isoliert werden (Tabelle 15, Eintrag 1). Als logische Konsequenz dieser Beobachtung wurde preiswertes Rutheniumtrichlorid, ohne die Zugabe eines Liganden, in der Reaktion eingesetzt (Eintrag 2). Aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit in NMP war dieses jedoch nicht geeignet, die Arylierung zu vermitteln. Das Rutheniumtrichloridhydrat hingegen löste sich bereits bei Umgebungstemperatur und lieferte 27 % des Arylierungsproduktes **95b** (Eintrag 3). Dies stellte das erste Beispiel einer erfolgreichen direkten Arylierung eines Alkens durch ein einfaches, ligandfreies Ruthenium(III)-salz dar.¹⁶¹ Bisher waren ausschließlich Ruthenium(II)-Komplexe als Katalysatoren für direkte Arylierungen mit organischen Elektrophilen beschrieben worden.^{134,135,137,139,141,154} Eine Ruthenium(0)-Verbindung andererseits zeigte keinerlei katalytische Aktivität (Eintrag 4). Das für die direkte Arylierung von Arenen hervorragend geeignete HASPO **35a** erbrachte in Kombination mit $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ eine leichte Verbesserung der Aktivität (Eintrag 5). Der ebenfalls bereits erprobte Ligandvorläufer (1-Ad)₂P(O)H (**22e**) übertraf diese jedoch bei Weitem und ermöglichte eine isolierte Ausbeute von 78 % (Eintrag 6). Die aus den Imidazolium- und Imidazoliumsalzen **14** bzw. **129** gewonnenen *N*-heterocyclischen Carbenliganden lieferten nur mittlere Ausbeuten an **95b** (Einträge 7–9), wohingegen das elektronenreiche Tricyclohexylphosphan (**13a**) mit einer exzellenten Aktivität überzeugte (Eintrag 10). Erstaunlicherweise waren auch Ruthenium(IV)-alkylidenkomplexe **130** in der Lage, selektiv die direkte Alkenarylierung zu ermöglichen (Einträge 11–13), obwohl diese meist als Metathesekatalysatoren Anwendung finden.¹⁵⁶ Der Grubbs-I-Katalysator **130c**¹⁶² überraschte gar mit einer unübertroffenen katalytischen

Aktivität, die zu einer isolierten Ausbeute von 92 % des Produktes **95b** führte (Eintrag 13). Die Anwesenheit substöchiometrischer Mengen der Radikalfänger Galvinoxyl (**131**) oder 4-Methoxyphenol (**132**) reduzierte die isolierte Ausbeute jedoch enorm (Einträge 14 und 15). Dies lässt auf die Beteiligung radikalischer Zwischenstufen im Reaktionsmechanismus schließen.

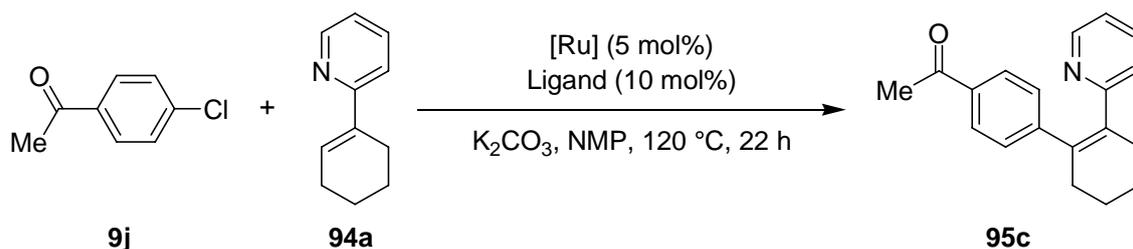
Tabelle 15. Katalysator-Screening für die rutheniumkatalysierte C–H-Bindungsaktivierung von 2-Alkenylpyridin **94a** mit 4-Chlorpyridin **9a**.

Eintrag	Katalysator	Isolierte Ausbeute
1	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$	34 %
2	RuCl_3	(3 %) ^[a]
3	$\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	27 %
4	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	---
5	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ / 	47 %
6	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ / (1-Ad) ₂ P(O)H (22e)	78 %
7	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ / 	29 %
8	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ / 	44 %
9	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ / 	47 %

Eintrag	Katalysator	Isolierte Ausbeute
10	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2 / \text{PCy}_3$ (13a)	86 %
11	 Hoveyda-Grubbs-Katalysator (2. Generation) (130a)	54 %
12	 Grubbs-II-Katalysator (130b)	78 %
13	 Grubbs-I-Katalysator (130c)	92 %
14		41 % ^[b]
15		68 % ^[c]

Reaktionsbedingungen: **94a** (1.0 Äquiv., 0.5 m in NMP), **9a** (1.2 Äquiv.), [Ru] (5 mol%), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 22 h. [a] GC-MS-Umsatz. [b] Galvinoxyl (**131**) (25 mol%). [c] 4-Methoxyphenol (**132**) (25 mol%).

Zeitgleich wurden auch mit dem elektronenarmen Chloraren **9j** einige vergleichende Experimente durchgeführt (Tabelle 16). Rutheniumtrichloridhydrat katalysierte die Arylierung, ohne dass weitere Liganden zugesetzt werden mussten (Tabelle 16, Eintrag 1). 53 % des Produktes **95c** konnten isoliert werden. Ein Katalysator aus HASPO **35a** und $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ zeigte sich bereits ein wenig aktiver (Eintrag 2), wurde jedoch von (1-Ad) $_2\text{P(O)H}$ (**22e**) als Ligandvorläufer deutlich übertroffen (Eintrag 3), das eine isolierte Ausbeute von 82 % ermöglichte. Erneut zeigten sich auch die Grubbs-Metathesekatalysatoren **130b** und **130c** in der direkten Alkenarylierung als hochaktiv, jeweils 88 % des Produktes **95c** konnten isoliert werden (Einträge 4 und 5).

Tabelle 16. Katalysator-Screening für die rutheniumkatalysierte C–H-Bindungsaktivierung von 2-Alkenylpyridin **94a** mit 4-Chloracetophenon **9j**.

Eintrag	Katalysator	Isolierte Ausbeute
1	$\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	53 %
2	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2 / \text{HASPO } \mathbf{35a}$	61 %
3	$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2 / (1\text{-Ad})_2\text{P(O)H} (\mathbf{22e})$	82 %
4	Grubbs-II-Katalysator (130b)	88 %
5	Grubbs-I-Katalysator (130c)	88 %

Reaktionsbedingungen: **94a** (1.0 Äquiv., 0.5 M in NMP), **9j** (1.2 Äquiv.), [Ru] (5 mol%), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 22 h.

Interessanterweise erwiesen sich, neben $(1\text{-Ad})_2\text{P(O)H}$ (**22e**) und dem elektronenreichen Phosphan **13a**, besonders die Metathesekatalysatoren **130** als außerordentlich aktiv in der direkten Alkenarylierung. Allgemein zeigten Rutheniumquellen der Oxidationsstufen +II bis +IV katalytische Aktivität, wobei zusätzliche Liganden die Reaktionsumsätze zwar entscheidend verbessern konnten, aber auch einfache Rutheniumsalze und Komplexe in der Lage waren, die direkte Arylierung mit Chlorarenen zu ermöglichen.

3.5.4 Anwendungsbreite der direkten Arylierung von Alkenen mit Chlorarenen

Die Anwendungsbreite des katalytisch hochaktiven Systems aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und $(1\text{-Ad})_2\text{P(O)H}$ (**22e**) (Methode A) und des Grubbs-I-Katalysators (**130c**) (Methode B) wurde in der direkten Arylierung substituierter Alkene untersucht (Tabelle 17). Dazu wurden verschiedene Alkene mit Chlorarenen **9** in Anwesenheit der milden Base K_2CO_3 bei 120 °C in NMP umgesetzt. Die Optimierungsexperimente hatten bereits gezeigt, dass der Metathesekatalysator **130c** der scheinbar aktivere für die direkte Arylierung olefinischer C–H-Bindungen ist (Tabelle 17, Einträge 1–4). Dieser Trend setzte sich bei der Verwendung des 4-Chlorbenzoats **9h** zur Arylierung des Cyclohexenylpyridins **94a** fort, dessen wichtige funktionelle Gruppe von beiden Systemen toleriert wurde (Einträge 5 und 6). Beim Einsatz von 4-Chlorbenzotrinitril (**9o**) hingegen änderte sich dies: $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2/\mathbf{22e}$ ermöglichte eine isolierte Ausbeute von 77 % (Eintrag 7), während **130c** nur 45 % des Produktes **95e**

lieferte (Eintrag 8). Bei der Reaktion des Cyclohexens **94a** mit dem *ortho*-substituierten Chloraren **9m** wurde wiederum nur mit **130c** eine befriedigende Ausbeute erhalten (Einträge 9 und 10). Der Einsatz von 2-Chlorpyridin (**97**) als Elektrophil schlug fehl, vermutlich, da zu Beginn der Reaktion entstandenes, dipyridylsubstituiertes Produkt **95g** als chelatisierender Ligand den Rutheniumkatalysator deaktivierte (Eintrag 11). 4-Bromchlorbenzol (**58e**) wurde chemoselektiv durch Aktivierung der C–Br-Bindung umgesetzt (Eintrag 12). Auch 4-Chloriodbenzol (**59g**) reagierte selektiv an der C–I-Bindung, allerdings schienen entstehende Iodsalze die Katalysatoraktivität zu beeinträchtigen (Eintrag 13). Dies wurde bereits für palladiumkatalysierte intramolekulare direkte Arylierungen beobachtet (siehe Kapitel 1.2). Mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ /**22e** konnte auch Tosylat **46b** als Elektrophil eingesetzt werden, auch wenn dies nur zu einer isolierten Ausbeute von 32 % führte (Eintrag 14).

Tabelle 17. Direkte Arylierung von Alkenen unter Verwendung von: A: $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ / $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**22e**), und B: Grubbs-I-Katalysator (**130c**) (DG = dirigierende Gruppe).

Eintrag	Haloaren	Alken	Methode	Produkt	Isolierte Ausbeute
1	 9j	 94a	A	 95c	82 %
2			B		88 %
3	 9a	 94a	A	 95b	78 %
4			B		92 %
5	 9h	 94a	A	 95d	87 %
6			B		92 %

Eintrag	Haloaren	Alken	Methode	Produkt	Isolierte Ausbeute
7			A		77 %
8			B		45 %
	9o	94a		95e	
9			A		24 %
10			B		64 %
	9m	94a		95f	
11			A		---
	97	94a		95g	
12			B		88 %
	58e	94a		95h	
13			B		(48 %) ^[a]
	59g	94a		95h	
14			A		32 %
	46b	94a		95c	
15			A		89 %
16			B ^[b]		88 %
	9j	94c		95i	

Eintrag	Haloaren	Alken	Methode	Produkt	Isolierte Ausbeute
17	 9a	 94e	A	 95j	72 %
18 19	 9a	 94d	A B	 95k	(38 %) ^[a] 86 %
20	 9g	 94f	B	 95l	68 %
21 22	 9g	 94e	A B	 95m	86 % 84 %
23	 9u	 94c	B	 95n	93 %
24 25	 9j	 124	A B	 133a	59 % (24 %) ^[a]

Eintrag	Haloaren	Alken	Methode	Produkt	Isolierte Ausbeute
26 27	 9h	 124	A B	 133b	51 % (25 %) ^[a]
28 29	 9t	 124	A B	 133c	89 % (35 %) ^[a]
30	 9a	 124	A	 133d	60 %
31	 9m	 124	A	 133e	58 %
32	 9j	 125	A	 134	17 %

Reaktionsbedingungen: Methode A: Alken (1.0 Äquiv., 0.5 M in NMP), ArX (1.2 Äquiv.), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (2.5 mol%), (1-Ad)₂P(O)H (**22e**) (10 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 22 h. Methode B: Alken (1.0 Äquiv., 0.5 M in NMP), ArX (1.2 Äquiv.), **130c** (5 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 22 h. [a] GC-MS-Umsatz. [b] 100 °C.

Auch die direkte Arylierung acyclischer Alkene mit Chlorarenen **9** konnte durch beide Katalysatorsysteme ermöglicht werden. 2-Styrylpyridin (**94c**) konnte jeweils in sehr guten Ausbeuten mit 4-Chloracetophenon (**9j**) umgesetzt werden (Einträge 15 und 16). **130c** ermöglichte sogar eine effiziente Reaktion bei einer niedrigeren Temperatur von 100 °C (Eintrag 16). Mit verschiedenen 2-Styrylpyridinderivaten **94c–94f** und elektronenreichen wie elektronenarmen Chlorarenen **9** konnte eine Reihe von trisubstituierten Alkenen **95** diastereoselektiv aufgebaut werden (Einträge 17–23). Die Reaktionen mit dem Metathesekatalysator **130c** verliefen dabei vollständig selektiv, niemals konnte GC-analytisch die Bildung eines Metatheseproduktes beobachtet werden. Erneut zeigten sich für eine Substratkombination starke Aktivitätsunterschiede zwischen den Katalysatorsystemen, wobei

der Grubbs-I-Katalysator deutlich überlegen war (Einträge 18 und 19), für eine andere Substratkombination hingegen schienen beide Systeme nahezu gleichwertig (Einträge 21 und 22). Erstmals wurden Pyrazole als dirigierende Gruppe in direkten Arylierungsreaktionen von Alkenen eingesetzt (Einträge 24–31). Mit dem *in situ* erzeugten Komplex aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und **22e** ließ sich (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**) mit elektronisch aktivierten und deaktivierten Chlorarenen **9** zu mittleren bis sehr guten Ausbeuten umsetzen (Einträge 24, 26, 28 und 30). Erstaunlicherweise führte dabei das elektronenreiche, dimethoxysubstituierte Chloraren **9t** zur mit Abstand größten isolierten Produktausbeute von 89 % (Eintrag 28). Auch das *ortho*-substituierte Elektrophil **9m** lieferte mit 58 % des Arylierungsproduktes **133e** ein zufriedenstellendes Ergebnis (Eintrag 31). Der Grubbs-I-Katalysator (**130c**) konnte für die Arylierung von Alkenylpyrazol **124** nicht erfolgreich eingesetzt werden. Lediglich GC-Ausbeuten von maximal 35 % wurden beobachtet (Einträge 25, 27 und 29). Dies verdeutlicht erneut, dass das optimale Katalysatorsystem für die direkte rutheniumkatalysierte Arylierung häufig von den umzusetzenden Substraten abhängig ist. Für die Arylierung von Styryloxazolol **125** mit dem Chloraren **32** konnte nur eine geringe Ausbeute von 17 % erzielt werden (Eintrag 32).

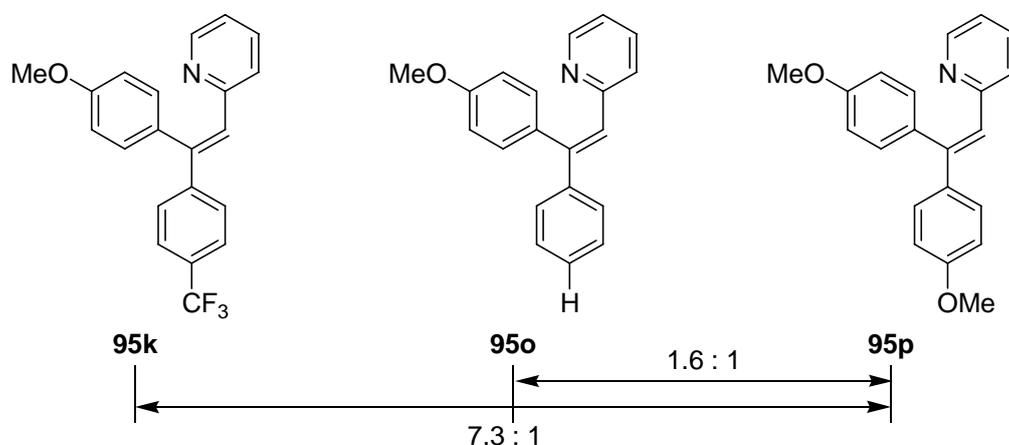


Abbildung 10. Produktverhältnisse zweier Konkurrenzexperimente zur Bestimmung des Substituenteneinflusses an Styrylpyridinen. Dazu wurden **94d** und **94f** sowie **94c** und **94f** mit 4-Chloranisol (**9a**) umgesetzt, als Katalysator diente **130c**.

Der Einfluss der Substituenten der Styrolerivate auf die Grubbs-I-katalysierte direkte Arylierung wurde anhand von zwei Konkurrenzexperimenten untersucht. Dazu wurde 4-Chloranisol (**9a**) mit je zwei Styrylpyridinen **94** unter den gewählten Reaktionsbedingungen und **130c** als Katalysator umgesetzt. Nach 22 h Reaktionszeit wurde anhand von Eichgeraden gaschromatographisch das Verhältnis der Produkte bestimmt (Abbildung 10). **95o** überlag **95p** im Verhältnis 1.6 zu 1. Deutlicher war der Reaktivitätsunterschied der Pronucleophile bei

der Reaktion zu **95k** und **95p**, die im Verhältnis 7.3 zu 1 gebildet wurden. Überwiegend wurde jeweils das elektronenärmere und somit acidere Alken umgesetzt. Darin unterscheidet sich die direkte Alkenarylierung von der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Aryltriazolen **63**, für die eine inverse Reaktivitätsfolge beobachtet wurde (Schema 57).

Alternativ zur rutheniumkatalysierten C–H-Aktivierungen können substituierte Alkene auch durch eine Heck-Reaktion^{142,155} oder durch eine Olefin-Kreuzmetathese¹⁵⁶ aufgebaut werden. In beiden Fällen würde jedoch primär das entsprechende (*E*)-Produkt erzeugt werden. Die rutheniumkatalysierte direkte Arylierung hingegen führte selektiv zum komplementären (*Z*)-Alken. Die Stereoselektivität der direkten Arylierung wurde durch 2D-NOE-NMR-Experimente am Arylierungsprodukt **133d** (Abbildung 11) belegt. Abbildung 12 zeigt die räumliche Kopplung des alkenylischen Protons (Singulett, $\delta = 7.48$ ppm) mit dem *ortho*-Wasserstoff der Phenylgruppe (im Multipllett, $\delta = 7.33$ – 7.29 ppm). Eine räumliche Kopplung mit dem *ortho*-Wasserstoff der Anisylgruppe (Multipllett von Dublett, $\delta = 7.12$ ppm) konnte nicht beobachtet werden.

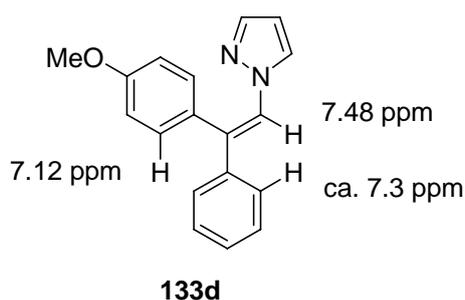


Abbildung 11. Arylierungsprodukt **133d** mit ausgewählten chemischen Verschiebungen.

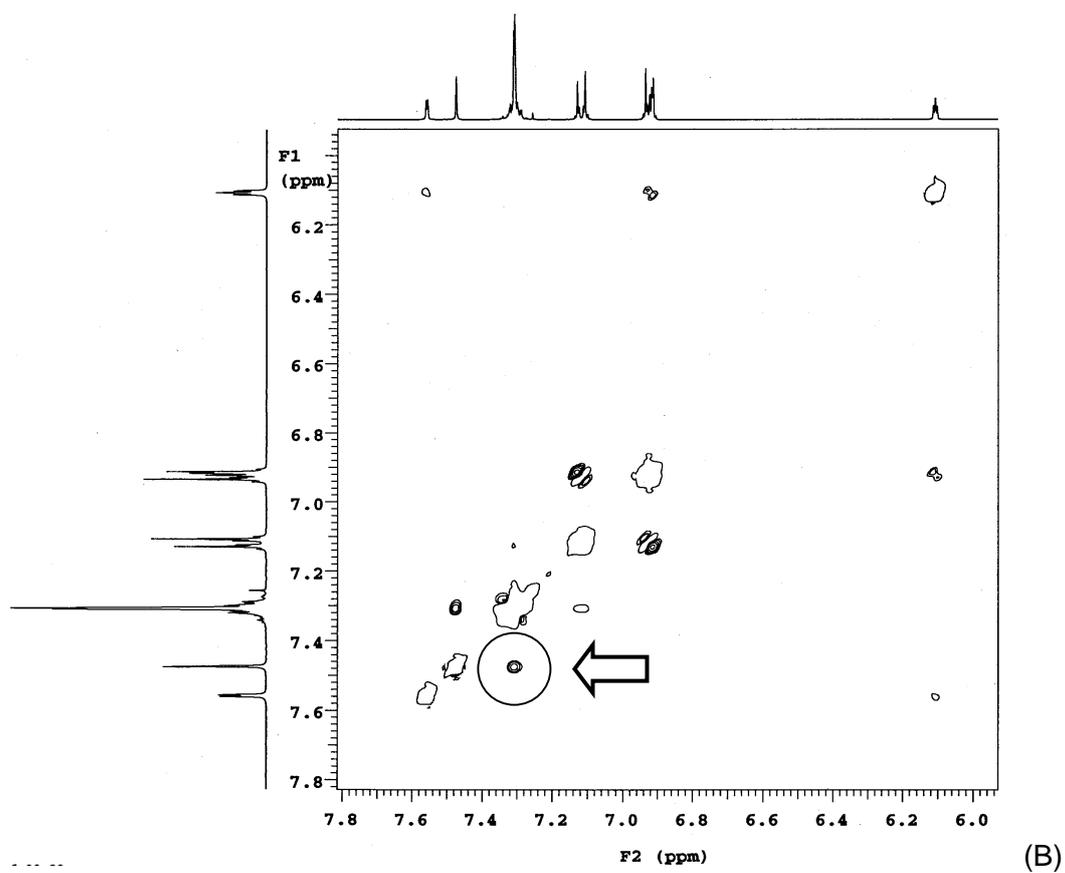
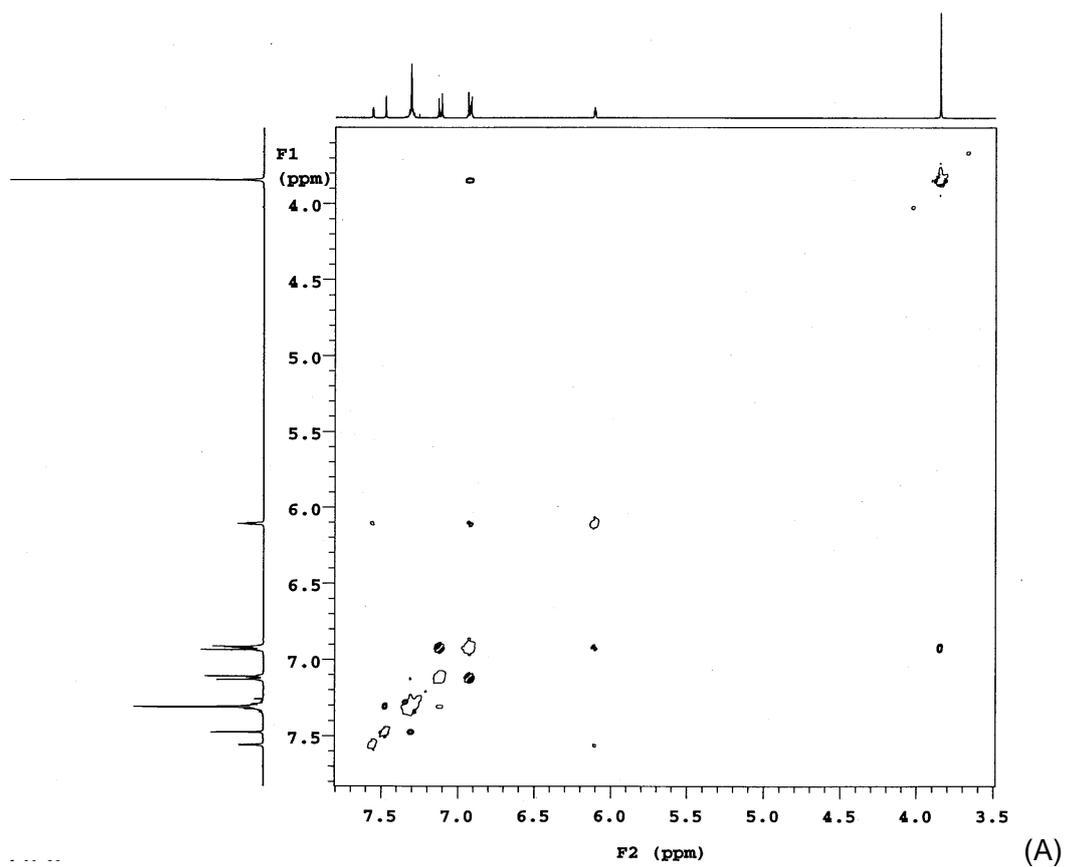


Abbildung 12. 2D-NOE-NMR-Spektrum des trisubstituierten Alkens **133d**. A: Gesamtes Spektrum. B: Vergrößerter Ausschnitt.

3.6 Rutheniumkatalysierte Reaktionssequenz aus direkter Arylierung und Hydrosilylierung

3.6.1 Einführung

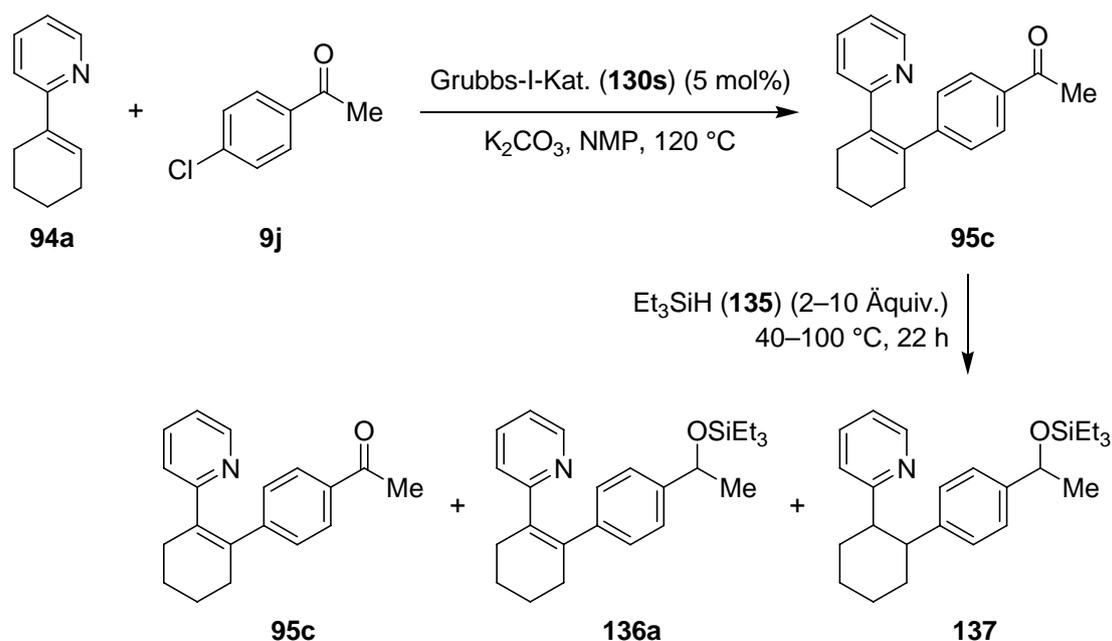
Ruthenium(IV)-alkylidenkomplexe sind neben ihrer katalytischen Aktivität in der Metathese¹⁵⁶ auch geeignete Katalysatoren für weitere nützliche Reaktionen, wie Isomerisierungen, Hydrierungen, Kharash-Additionen und Dihydroxylierungen.¹⁶³ Auch die oxidative Kupplung von Alkoholen mit Silanen sowie die Hydrosilylierung von Ketonen zur Darstellung von Silylethern kann durch das Grubbs-I-Carben (**130c**) ermöglicht werden.¹⁶⁴ Silylether repräsentieren eine in der organischen Synthesechemie äußerst beliebte Schutzgruppe, da sie in der Anwesenheit anderer Schutzgruppen hochselektiv abgespalten werden können.¹⁶⁵

Die vielfältige Anwendbarkeit der Ruthenium(IV)-alkylidenkomplexe ermöglichte die Entwicklung effizienter sequenzieller katalytischer Umwandlungen.¹⁶⁶ *Grubbs* und seine Mitarbeiter entwickelten beispielsweise eine Metathese/Hydrierungs-Sequenz, welche durch den Rutheniumkomplex **130c** katalysiert wurde. Dies gipfelte in einer Eintopf-Synthese des Naturstoffs (*R*)-(-)-Muscon, die aus einer Tandem-Reaktionssequenz aus Ringschlussmetathese (RCM), Transferhydrierung und Hydrierung bestand.¹⁶⁷ *Blechert* hingegen stellte kürzlich eine Ruthenium(IV)-alkyliden-katalysierte Metathese/Dihydroxylierungssequenz vor.¹⁶⁸ Eine rutheniumkatalysierte Reaktionssequenz aufbauend auf einer direkten Arylierung war bislang jedoch nicht bekannt.

3.6.2 Arylierungs/Hydrosilylierungssequenz

Aufgrund der vielfältigen katalytischen Einsatzmöglichkeiten von Ruthenium(IV)-Carben-Komplexen **130**,¹⁶³ wurde die Möglichkeit einer sequenziellen, auf einer direkten Arylierung aufbauenden Katalyse untersucht. In lösungsmittelfreien Reaktionen können Silane rutheniumkatalysiert an Ketone addiert werden,¹⁶⁴ ob dies jedoch auch in polar-aprotischen Lösungsmitteln möglich ist, war bislang nicht bekannt. Nachfolgend an eine vollständige rutheniumalkylidenkatalysierte direkte Arylierung des Alkens **94a** mit 4-Chloracetophenon

(**9j**) wurde Triethylsilan (**135**) über eine Spritze zugegeben und die Reaktionsmischung erneut erhitzt (Schema 64). Erste vielversprechende Experimente erzeugten untrennbare Gemische verschiedener Reaktionsprodukte. Zwar konnte die Carbonylgruppe des Zwischenprodukts **95c** zum gewünschten Silylether **136a** hydrosilyliert werden, bei Temperaturen unterhalb 50 °C oder bei einer eingesetzten Silanmenge von 2–3 Äquivalenten blieb die Reaktion jedoch unvollständig. Außerdem wurden durch Hydrierung der olefinischen Doppelbindung nicht unerhebliche Mengen an **137** gebildet. Mit 5–10 Äquivalenten an Triethylsilan (**135**) und einer Temperatur von 60 °C verlief die Reaktionssequenz jedoch selektiv und vollständig zum gewünschten Produkt **136a** (Tabelle 18, Eintrag 1). Die zuvor als Nebenreaktion beobachtete Hydrierung von **95c** konnte auch durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C nicht quantitativ durchgeführt werden. Versuche, die Reaktionssequenz von Beginn an in Anwesenheit von Triethylsilan (**135**) durchzuführen, scheiterten an einer vollständigen Alkenhydrierung des Cyclohexenylpyridins **94a**.

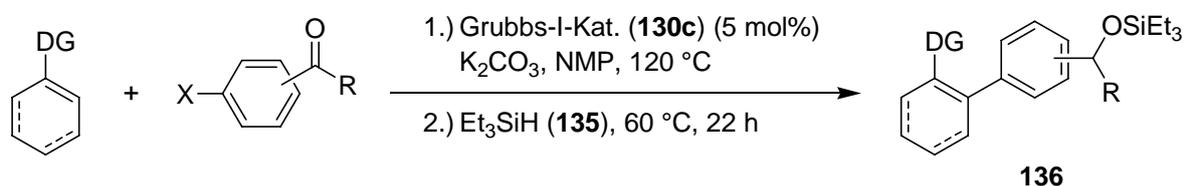


Schema 64. Grubbs-I-katalysierte Reaktionssequenz aus direkter Arylierung und Hydrosilylierung mit möglichen Produkten.

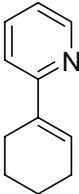
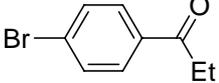
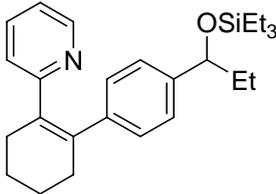
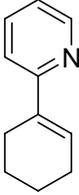
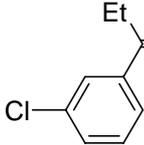
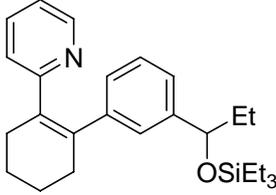
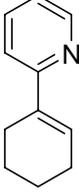
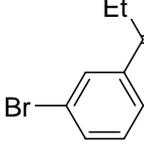
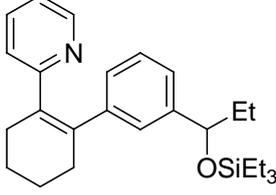
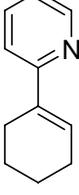
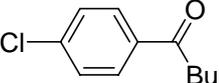
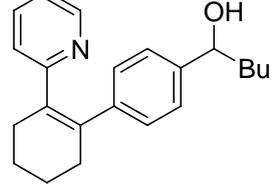
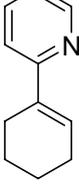
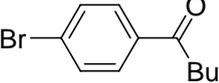
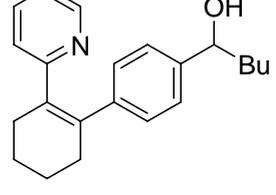
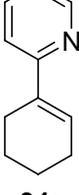
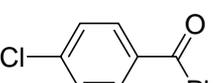
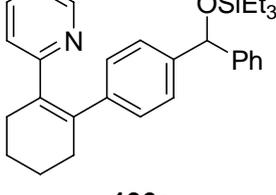
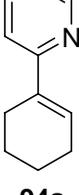
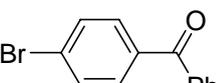
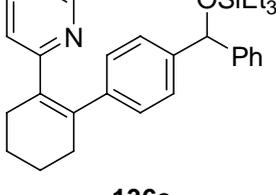
Unter Verwendung von 5 Äquivalenten des Silans **135** und einer Reaktionstemperatur von 60 °C konnte somit die Hydrosilylierung mit einer zuvor durchgeführten direkten Arylierung verknüpft werden. Mittels dieser Eintopf-Arylierungs/Hydrosilylierungssequenz konnten zahlreiche Silylether **136** dargestellt werden. Der Katalysator aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und $(1\text{-Ad})_2\text{P(O)H}$ (**22e**) war ebenso in der Lage, die Tandemreaktion zu vermitteln, wie das Grubbs-I-Carben **130c** (Tabelle 18, Einträge 1 und 2). Interessanterweise führten die

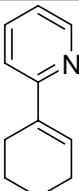
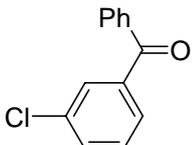
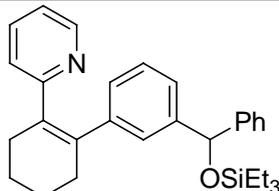
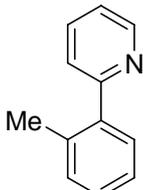
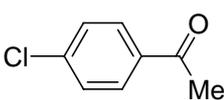
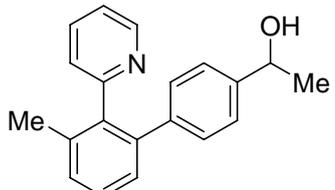
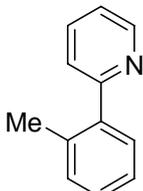
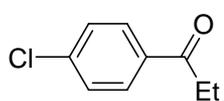
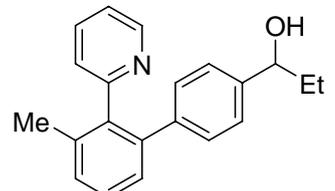
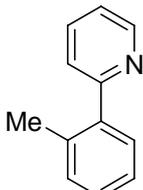
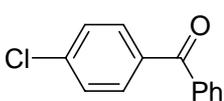
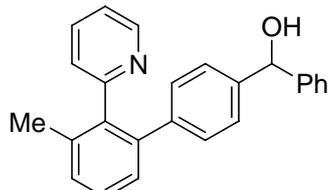
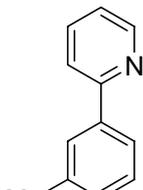
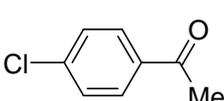
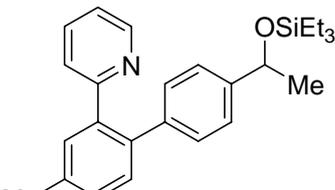
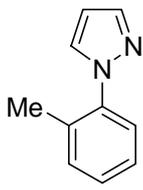
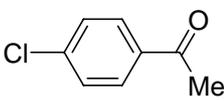
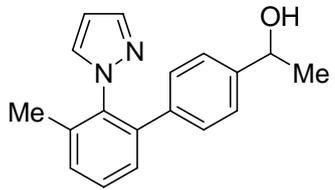
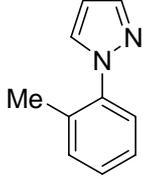
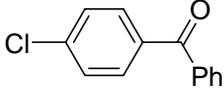
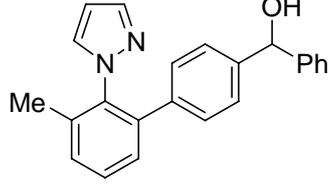
bromsubstituierten Phenone stets zu geringeren isolierten Ausbeuten (Einträge 3, 6, 8, 10 und 12), als ihre chloresubstituierten Analoga, die jeweils mittlere bis sehr gute isolierte Ausbeuten lieferten (Einträge 4, 5, 7, 9, 11 und 13). Teilweise mussten die erhaltenen Silylether **136** mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (**138**) in THF gespalten werden, um eine Isolierung der Produkte als Alkohole **139** zu ermöglichen (Einträge 9 und 10). Disubstituierte Alkene konnten leider nicht selektiv der Reaktionssequenz unterworfen werden, da stets eine Hydrierung der Doppelbindung als Nebenreaktion auftrat, die auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht zu unterbinden oder zu vervollständigen war.

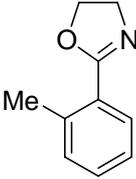
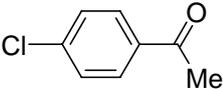
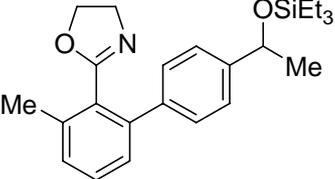
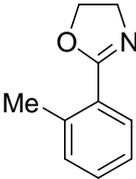
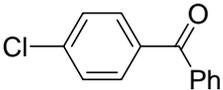
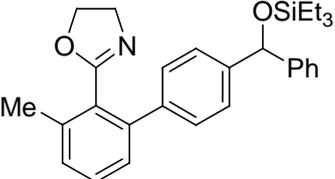
Tabelle 18. Rutheniumkatalysierte Reaktionssequenz aus direkter Arylierung und Hydrosilylierung mit Grubbs-I-Alkyliden **130c** als Katalysator.



Eintrag	Pronucleophil	Haloaren	t [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
1			19		85 %
2			22		84 % ^[a]
3			16		68 %
4			22		88 %
5			22		77 %

Eintrag	Pronucleophil	Haloaren	t [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
6	 94a	 58g	22	 136c	65 %
7	 94a	 9w	22	 136d	83 %
8	 94a	 58h	22	 136d	49 %
9	 94a	 9x	21	 139a	64 % ^[b]
10	 94a	 58i	22	 139a	41 % ^[b]
11	 94a	 9s	21	 136e	90 %
12	 94a	 58j	22	 136e	74 %

Eintrag	Pronucleophil	Haloaren	t [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
13	 94a	 9q	22	 136f	90 %
14	 76c	 9j	22	 139b	44 % ^[b]
15	 76c	 9v	22	 139c	61 % ^[b]
16	 76c	 9s	22	 139d	59 % ^[b]
17	 76a	 9j	22	 136g	75 %
18	 82c	 9j	22	 139e	76 % ^[b]
19	 82c	 9s	22	 139f	74 % ^[b]

Eintrag	Pronucleophil	Haloaren	t [h]	Produkt	Isolierte Ausbeute
20			22		85 %
	77a	9j		136h	
21			22		86 %
	77a	9s		136i	

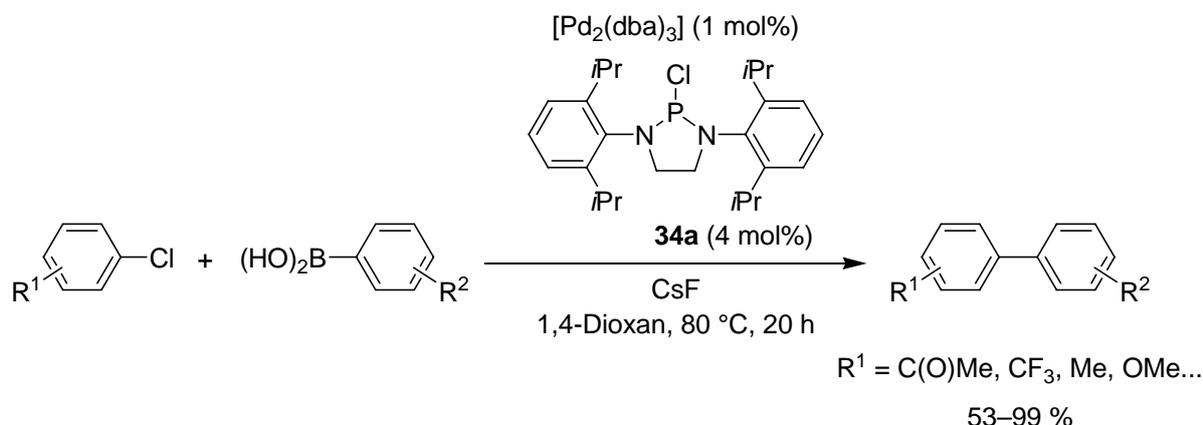
Reaktionsbedingungen: Pronucleophil (1.0 Äquiv., 0.5 M in NMP), Haloaren (1.2 Äquiv.), **130c** (5 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), NMP, 120 °C, 22 h; Et₃SiH (**135**) (5 Äquiv.), 60 °C, 22h. [a] [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (2.5 mol%), **22e** (10 mol%) als Katalysator. [b] Isoliert nach Entschützung mit TBAF (**138**) in THF.

Von Bedeutung ist, dass neben Alkenylpyridin **94a** auch Arylpyridine **76** als Pronucleophile in der Reaktionssequenz eingesetzt werden können (Einträge 14–17). Die Verwendung von Pyridin als dirigierende Gruppe war jedoch keine Notwendigkeit. Auch Pyrazole (Einträge 18 und 19) und Oxazoline (20 und 21) führten zu guten isolierten Ausbeuten von bis zu 86 %.

Praktischerweise war es bei sämtlichen Reaktionen nicht notwendig, das Lösungsmittel auszutauschen oder zu entfernen. Die Produkte konnten durch einfache Zugabe des Silans **135** erhalten werden. Dies verdeutlicht das Potential der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung für die sequenzielle Katalyse.

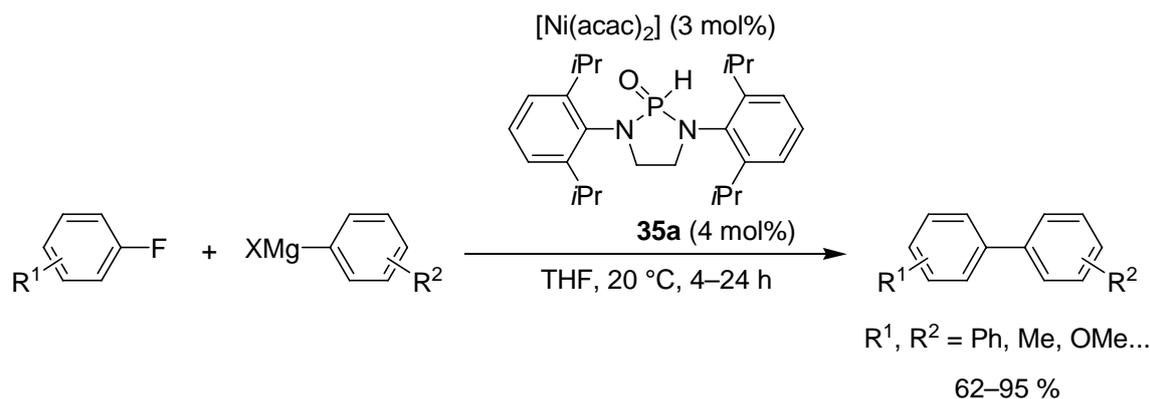
4 Zusammenfassung und Ausblick

Trotz der Fortschritte der letzten Jahre, ist die Entwicklung von generell anwendbaren Katalysatoren für die Kreuzkupplung der preiswerten und einfach zugänglichen Chlorarene von fortwährender Bedeutung.⁶ Aufbauend auf vorangegangene Ergebnisse^{47,48} wurde in dieser Arbeit die palladiumkatalysierte Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung von Chlorarenen mit Arylboronsäuren, unter Verwendung des von unserer Arbeitsgruppe entwickelten, kommerziell erhältlichen Diaminochlorphosphans **34a** als Ligandvorläufer, weiterentwickelt (Schema 65). Der Einsatz milder, anorganischer Basen ermöglichte die Toleranz zahlreicher funktioneller Gruppen. Auch der Aufbau tri-*ortho*-substituierter Biaryle war in guten Ausbeuten möglich. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen das Potential dieser Ligandklasse in Suzuki-Kreuzkupplungen auf. Die weitere Optimierung und der Ausbau der Anwendungsbreite dieses Systems sind von großem Interesse und sollten in weiteren Experimenten erforscht werden.



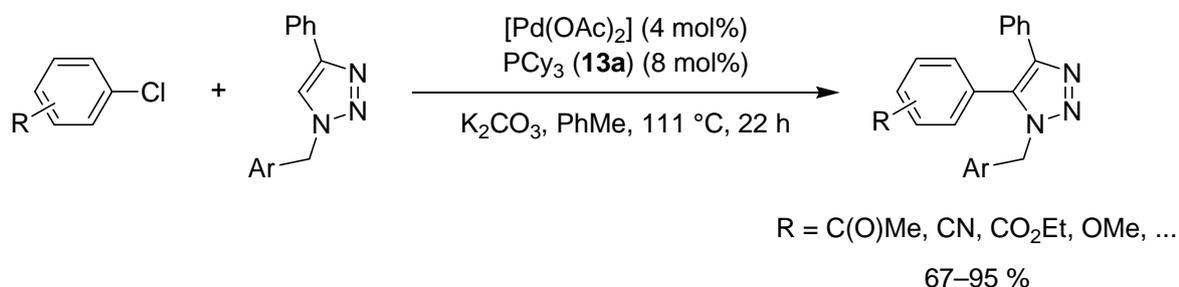
Schema 65. Palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplung von Chlorarenen mit **34a** als Ligandvorläufer und CsF als Base.

Die Reaktionsbedingungen, die zuvor die Umsetzung von Chlorarenen in nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplungen ermöglichten,^{52,55} ließen sich auch erfolgreich auf Fluorarene anwenden (Schema 66). Als Ligandvorläufer diente das *heteroatoms*substituierte sekundäre Phosphanoxid (HASPO) **35a**, welches die bis dahin effizienteste Kupplung der extrem unreaktiven Fluorarene zur Darstellung zahlreicher Biaryle und Terphenyle ermöglichte. Das Ziel zukünftiger Arbeiten ist es, die Leistungsfähigkeit dieser Methodik zum selektiven Aufbau partiell fluorierter aromatischer Verbindungen zu untersuchen.



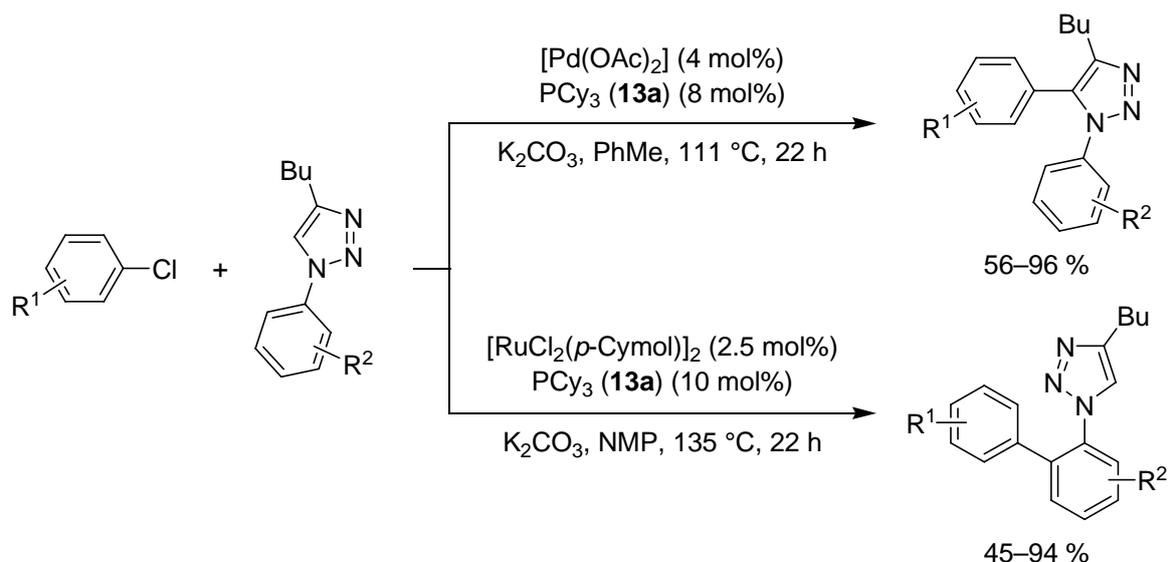
Schema 66. Nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung von Fluorarenen mit HASPO **35a** als Ligandvorläufer.

Eine ökonomisch wie ökologisch sinnvolle Alternative zur „traditionellen“ Kreuzkupplung von Organometallverbindungen stellt die direkte Arylierung mittels C–H-Bindungsaktivierung dar.^{90,91} Auch hierfür waren bislang kaum intermolekulare Methoden zum generellen Einsatz von Chlorarenen bekannt. In der vorliegenden Arbeit gelang es erstmals, 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole mit Chlorarenen direkt und regioselektiv zu arylieren (Schema 67). Der Katalysator aus $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ und PCy_3 (**13a**) in Kombination mit der anorganischen Base K_2CO_3 ermöglichte dabei eine breite Toleranz wichtiger funktioneller Gruppen.



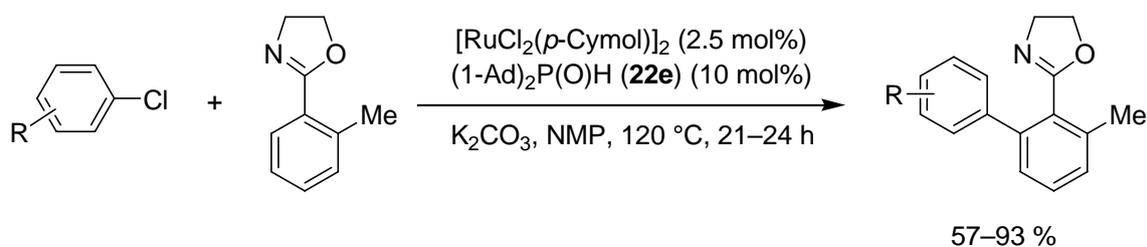
Schema 67. Palladiumkatalysierte direkte Arylierung von *N*-Benzyl-4-phenyl-1,2,3-triazolen mit Chlorarenen.

N-Arylsubstituierte 1,2,3-Triazole konnten mit diesem System ebenfalls selektiv am elektronenreichen Heterocyclen aryliert werden. Rutheniumkatalysiert hingegen erfolgte die Arylierung selektiv am Aren (Schema 68). Erstmals wurde hierfür ein Triazol als dirigierende Gruppe eingesetzt. Bis auf einen Wechsel des Lösungsmittels blieben dabei die Reaktionsbedingungen identisch. Dies bedeutet, dass durch die entsprechende Wahl des Übergangsmetalls gezielt komplementäre Regioisomere erzeugt werden können.



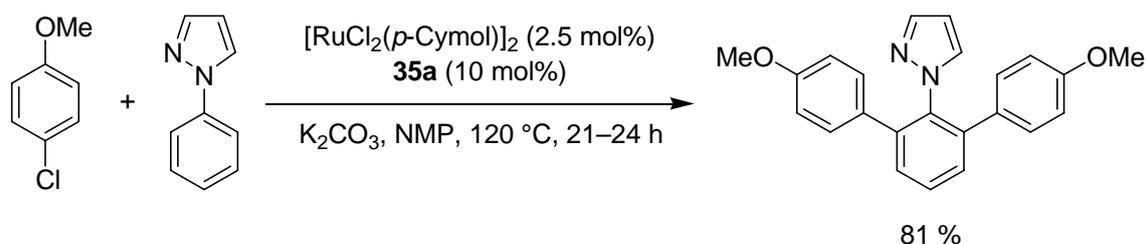
Schema 68. Komplementäre palladium- und rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von *N*-Aryl-1,2,3-triazolen mit Chlorarenen.

Außerdem konnte die Anwendungsbreite einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Methodik zur regioselektiven rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Arenen auf 2-Aryloxazoline ausgeweitet werden (Schema 69). Als Ligandvorläufer wurde das sekundäre Phosphanoxid $(1-Ad)_2P(O)H$ (**22e**) eingesetzt. Dies waren die ersten Beispiele einer erfolgreichen rutheniumkatalysierten C–H-Bindungs-funktionalisierung von Aryloxazolen unter Verwendung von Chlorarenen.



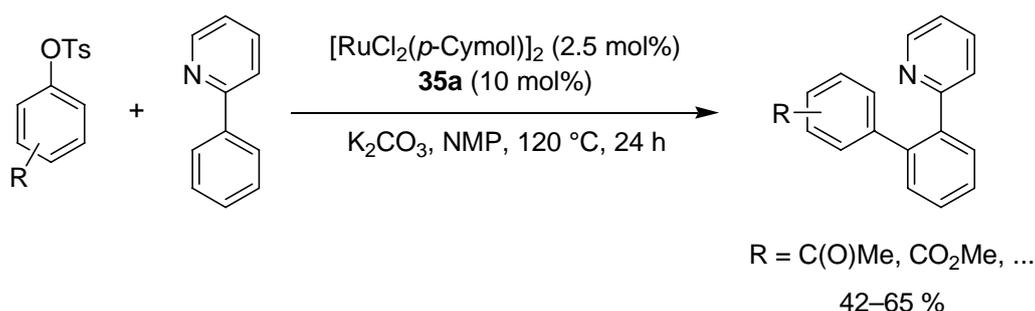
Schema 69. Direkte rutheniumkatalysierte Arylierung eines 2-Aryloxazolins mit Chlorarenen unter Verwendung von **22e** als Ligandvorläufer.

Durch den Einsatz des HASPO **35a** gelang es, diese Methodik noch zu verbessern. 2-Phenylpyridin konnte so mit Chlorarenen in exzellenten Ausbeuten zweifach aryliert werden. Erstmals konnte außerdem ein Phenylpyrazol als Pronucleophil in einer rutheniumkatalysierten C–H-Bindungsaktivierung eingesetzt werden (Schema 70).



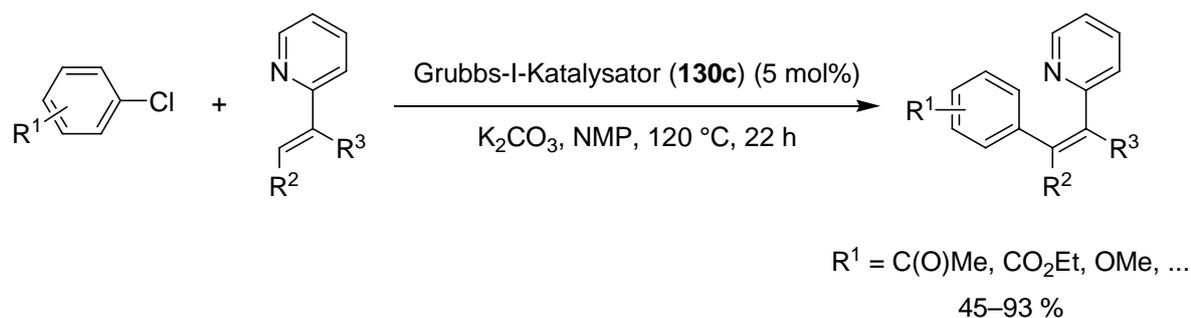
Schema 70. Erste rutheniumkatalysierte direkte Arylierung eines Arens unter Verwendung von Pyrazol als dirigierender Gruppe und HASPO **35a** als Ligandvorläufer.

Mit Chlorarenen war es nicht möglich, Phenylpyridine und -pyrazole selektiv einfach zu arylieren. Dies gelang jedoch unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen mit dem Einsatz von Aryltosylaten in mittleren bis guten Ausbeuten (Schema 71). So konnten durch die entsprechende Wahl des Elektrophils selektiv die mono- bzw. diarylierten Produkte synthetisiert werden. Neben Pyridinen wurden hauptsächlich Pyrazole als dirigierende Gruppen verwendet. In Anwesenheit weiterer Substituenten am Aren wurde selektiv die sterisch am wenigsten gehinderte C–H-Bindung aktiviert.



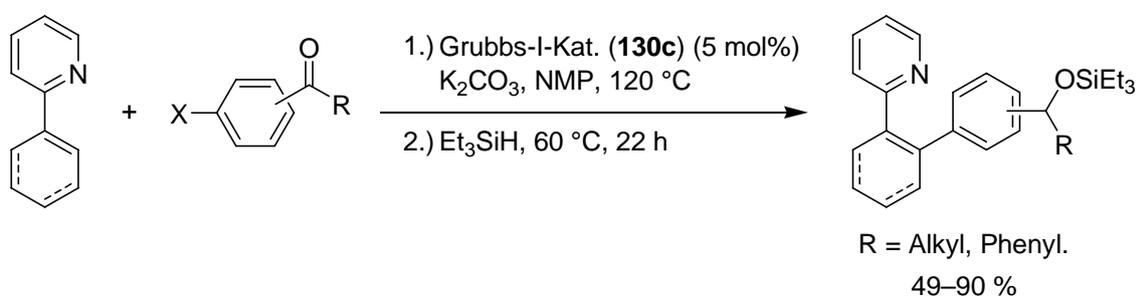
Schema 71. Selektive rutheniumkatalysierte Monoarylierung eines Arens unter Verwendung von Aryltosylaten als Elektrophile.

Des Weiteren gelang es, Chlorarene in der direkten Arylierung von Alkenen umzusetzen. Neben $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**22e**) erwies sich vor allem der Ruthenium(IV)-alkyliden-Metathesekatalysator **130c** als hochaktiv in der Vermittlung dieser Reaktion (Schema 72). Zahlreiche Alkenylpyridine und -pyrazole konnten aryliert werden, wobei die gebildeten Alkene eine zu vergleichbaren Heck- bzw. Kreuzmetatheseprodukten komplementäre Stereoselektivität aufwiesen. Neben Ruthenium(II)- und Ruthenium(IV)-Komplexen katalysierte auch Rutheniumtrichloridhydrat, ohne die Zugabe eines Liganden, die Reaktion. Der optimale Katalysator war allerdings stark von den eingesetzten Substraten abhängig. Für den erfolgreichen Umsatz weiterer Alkene sollten in zukünftigen Arbeiten Optimierungsversuche für verschiedene Substratkombinationen unternommen werden, um die Anwendungsbreite dieser Reaktion zu erhöhen.



Schema 72. Rutheniumkatalysierte direkte Alkenarylierung mit Chlorarenen unter Verwendung des Grubbs-I-Carbens **130c** als Katalysator.

Abschließend wurde das Potential der rutheniumkatalysierten direkten Arylierung für sequenzielle Katalysen anhand einer direkten Arylierungs/Hydrosilylierungssequenz demonstriert. Dazu wurden alkenylische und aromatische Pyridine, Pyrazole und Oxazoline mit zahlreichen Chlorphenonen aryliert und anschließend durch einfache Zugabe von Triethylsilan zur Reaktionsmischung silyliert (Schema 73). Neben dem hauptsächlich verwendeten Grubbs-I-Alkyliden (**130c**) konnte auch $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2 / (1\text{-Ad})_2\text{P(O)H}$ (**22e**) als Katalysator verwendet werden. Rutheniumkomplexe sind in der Lage, zahlreiche interessante Reaktionen zu ermöglichen. Ziel weiterer Arbeiten sollte es deshalb sein, die Entwicklung der sequenziellen Katalyse, aufbauend auf der direkten Arylierung, fortzuführen.



Schema 73. Rutheniumkatalysierte Reaktionssequenz aus direkter Arylierung und Hydrosilylierung (X = Cl, Br).

Bislang haben direkte intermolekulare C–H-Bindungsfunktionalisierungen kaum Einzug in die organische Synthesechemie gehalten. Jeder Schritt in der Erforschung dieses Gebietes, auch wenn er zum jetzigen Zeitpunkt noch so unbedeutend scheint, führt jedoch stets zu neuen Erkenntnissen und Möglichkeiten. Das Wissen und Verständnis, dass aus diesen Entdeckungen gezogen werden kann, wird letztendlich dazu führen, dass die C–H-Bindungsaktivierung die gleiche synthetische Bedeutung erlangt, die heute die „traditionellen“ Kreuzkupplungen metallorganischer Verbindungen innehaben. Die Entwicklung milder, umweltschonender und regioselektiver direkter Funktionalisierungen

einfacher Substrate und die enantioselektive Aktivierung prochiraler C–H-Bindungen wird die organische Synthesechemie nachhaltig verändern und die direkte C–H-Bindungsaktivierung zu einem unverzichtbaren synthetischen Werkzeug machen.

Experimenteller Teil

5 Vorbemerkung zum experimentellen Teil

Allgemeines

Sämtliche Reaktionen unter Verwendung von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor mehrfach im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftgebläse (600–650 °C) ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Stickstoff befüllt. Als Druckrohr wurde ein *Ace-Thred pressure tube* von *Ace Glass Inc.* mit einem zulässigen Druckbereich von 0–11 bar verwendet. Die zum Transfer von Reagenzien und Lösungsmitteln verwendeten Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch mehrfach mit Stickstoff gespült. Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC(-MS) verfolgt.

Vakuum

Folgende nicht korrigierte Enddrücke wurden für die verwendeten Vakuumpumpen gemessen:

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

Lösungsmittel

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

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

Dichlormethan wurde über Calciumhydrid refluxiert (5 h) und anschließend in einer Umlaufapparatur destilliert.

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

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

Dimethylformamid (DMF) wurde über Calciumhydrid refluxiert (14 h) und anschließend im MPV destilliert.

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

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

Methanol wurde über Magnesium refluxiert und anschließend destilliert.

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

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

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

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

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

N-Methylpyrrolidinon (NMP) wurde von *Acros Organics* mit > 99.5 % Reinheit, *extra dry*, < 0.005 % Wasser, unter Schutzgas gelagert bezogen und direkt eingesetzt.

Reagenzien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei einer Reinheit von > 97% ohne weitere Reinigung eingesetzt.

n-Butyllithium wurde als 1.6 M Lösung in Hexan von *Chemetall* bezogen.

Phenylmagnesiumchlorid wurde als 1.8 M Lösung in THF von *Chemetall* bezogen.

4-Methoxyphenylmagnesiumbromid wurde als 0.5 M Lösung in THF von *Sigma-Aldrich* bezogen.

Die anorganischen Basen K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , K_3PO_4 und CsF wurden vor ihrem Einsatz in Suzuki-Kreuzkupplungen am ÖPV bei 160 °C getrocknet.

2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77b**) wurde von Nicolas Rödel zur Verfügung gestellt. 2-(3-Methylphenyl)pyridin (**76a**) wurde von Melanie Riederer zur Verfügung

gestellt. 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (**14b**) wurde von Ludwig T. Kaspar zur Verfügung gestellt. 9,9-Dimethyl-4-oxo-2,2,6,6-tetraphenyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-phosphabicyclo[5.3.0]decan (**36a**) wurde von Christian J. Gschrei zur Verfügung gestellt. 4-Butyl-1-(3-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63e**) wurde von Rubén Vicente zur Verfügung gestellt. (*E*)-2-(4-Methoxystyryl)pyridin (**94f**) und (*E*)-2-(4-Methylstyryl)pyridin (**94e**) wurden von Paula Álvarez-Bercedo zur Verfügung gestellt.

Gehaltsbestimmung metallorganischer Reagenzien

Die Konzentrationen der *n*-BuLi-Lösung und der Grignard-Lösungen wurden nach der Methode von *Paquette* durch Titration bestimmt.¹⁶⁹

Chromatographie

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

Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* eingesetzt. Die Analyse der Chromatogramme erfolgte durch Bestrahlen der DC-Platten mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) und Beobachtung von auftretenden Fluoreszenzlöschungen, sowie durch Eintauchen der DC-Platte in eine basische Kaliumpermanganatlösung (3.0 g KMnO₄, 20 g K₂CO₃ und 0.3 g KOH in 300 mL Wasser) oder eine saure Cer(IV)-Lösung (15 g Ce(SO₄)₂, 19 g H₃P[(Mo₃O₁₀)₄] und 45 mL konz. H₂SO₄ in 700 mL Wasser) und anschließendem Erwärmen mit einem Heißluftgebläse auf 150–250 °C.

Gaschromatographie

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

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

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Kernresonanzspektren wurden an den Geräten ARX 200, AC 300, XL 400 und AMX 600 der Firma *Bruker*, sowie Mercury 300, Unity 300, Inova 500 und Inova 600 der Firma *Varian* gemessen. Die skalaren Kopplungskonstanten (J) sind in Hz angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan gegen den Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels bzw. dessen Kohlenstoffatome angegeben:

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

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

Infrarotspektroskopie (IR)

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

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

Massenspektrometrie (MS)

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

Schmelzpunkte

Schmelzpunktbestimmungen wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 der Firma *Büchi* durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen sind nicht korrigiert.

Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung

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

6 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten Suzuki-Kreuzkupplung von Chlorarenen (AAV 1)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (1.0 mol%) und **34a** (4.0 mol%) in THF oder 1,4-Dioxan (5.0 mL) gelöst und 10 min bei RT gerührt. Dann werden die entsprechende wasserfreie Base (3.0 Äquiv.), die Arylboronsäure **10** (1.5 Äquiv.) und das Chloraren **9** (1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 60 °C oder 80 °C gerührt, der Reaktionsverlauf wird mittels GC-MS verfolgt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in MTBE (50 mL) und H_2O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit MTBE (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung von Fluorarenen und Chlorarenen (AAV 2)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (3.0 mol%) und **35a** (3.0 mol%) in THF suspendiert und 10 min bei RT gerührt. Dann wird das Haloaren (1.0 Äquiv.) zugegeben und über eine Spritze wird eine Lösung des Arylmagnesiumhalogenids **20** (1.5 Äquiv.) in THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zutropfen von HCl (2.0 mL, 1.0 N in H_2O) bzw. H_2O (2.0 mL) gestoppt, in Et_2O (50 mL) und H_2O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ im angegebenen Verhältnis).

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen (AAV 3)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden Pd(OAc)₂ (4.0 mol%), ein Ligand (8.0 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), Triazol **63** (1.0 Äquiv.) und das Haloaren (1.5 Äquiv.) in Toluol (2.0 mL) suspendiert und auf 111 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O oder *n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

6.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladiumkatalysierten direkten Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen mit Pivalinsäure (**109**) als Additiv (AAV 4)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden Pd(OAc)₂ (4.0 mol%), ein Ligand (8.0 mol%), K₂CO₃ (2.5 Äquiv.), Triazol **63** (1.0 Äquiv.), das Haloaren (1.5 Äquiv.) und Pivalinsäure (**109**) (30 mol%) in Toluol (2.0 mL) suspendiert und auf 111 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O oder *n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

6.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen (AAV 5)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (2.5 mol%), PCy₃ (**13a**) (10 mol%),

K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), Triazol **63** (1.0 Äquiv.) und Chloraren **9** (1.5 Äquiv.) in NMP (2.0 mL) suspendiert und auf 135 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in MTBE (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit MTBE (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

6.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Arylpyridinen **76, Arylpyrazolen **82** und Aryloxazolinen **77** (AAV 6)**

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden der Rutheniumkomplex (5.0 mol%), K₂CO₃ (2.0–3.0 Äquiv.), das Pronucleophil (1.0 Äquiv.), das Haloaren (1.1–2.2 Äquiv.) und gegebenenfalls ein Ligand (10 mol%) in NMP (2.0 mL) suspendiert und auf 120 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O oder *n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

6.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierung von Alkenylpyridinen **94, Alkenylpyrazol **124** und Alkenyloxazolin **125** (AAV 7)**

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden der Rutheniumkomplex (5.0 mol% [Ru]), K₂CO₃ (2.0–3.0 Äquiv.), das Alken (1.0 Äquiv.), das Haloaren (1.2 Äquiv.) und gegebenenfalls ein Ligand (10 mol%) in NMP (2.0 mL) suspendiert und auf 120 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert

und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O oder *n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

6.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur rutheniumkatalysierten direkten Arylierungs/Hydrosilylierungs-Sequenz (AAV 8)

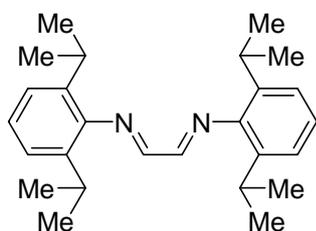
In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden der Rutheniumkomplex (5.0 mol%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), das Pronucleophil (1.0 Äquiv.), das Haloaren (1.2 Äquiv.) und gegebenenfalls ein Ligand (10 mol%) in NMP (2.0 mL) suspendiert und auf 120 °C erhitzt. Nach vollständiger Arylierung wird zur abgekühlten Reaktionsmischung bei RT über eine Spritze Triethylsilan (**135**) (5.0 Äquiv.) zugetropft und dann auf 60 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O oder *n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

6.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Spalten von Silylethern mit TBAF (AAV 9)

Der nach AAV 8 dargestellte Silylether wird mit TBAF (**138**) (0.60 mL, 0.60 mmol, 1.0 N in THF) 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der erhaltene Alkohol wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O oder *n*-Hexan/EtOAc im angegebenen Verhältnis).

7 Experimente

Darstellung von *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)ethan-1,2-diimin (**140**)



In einem 1 L-Rundkolben mit Magnetührstäbchen und Rückflusskühler wird zu einer Lösung von 2,6-Diisopropylphenylamin (**29a**) (49.6 g, 280 mmol) in 1-Propanol (200 mL) bei RT eine Lösung von Glyoxal (**141**) (18.2 g, 125 mmol, 40 %ige wässrige Lösung) in 1-Propanol (20 mL) und H₂O (50 mL) gegeben und 2 h bei 80 °C gerührt. Zur abgekühlten Reaktionsmischung wird H₂O (200 mL) gegeben und über Nacht auf 4 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und mit H₂O (2 × 50 mL) gewaschen. Umkristallisation aus 1-Propanol (60 mL) und Waschen mit H₂O (2 × 50 mL) ergibt **140** (32.4 g, 69 %) als gelben, kristallinen Feststoff.

Schmp.: 106 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (s, 2H), 7.23-7.17 (m, 6H), 2.96 (sept, J = 6.9 Hz, 4H), 1.23 (d, J = 7.0 Hz, 24H).

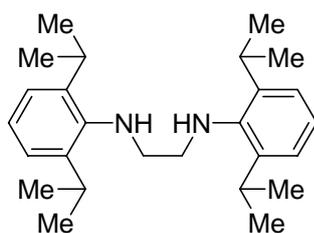
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.1 (CH), 148.0 (C_q), 136.7 (C_q), 125.1 (CH), 123.2 (CH), 28.0 (CH), 23.4 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2962 (vs), 1626 (s), 1465 (m), 1436 (m), 1176 (m), 791 (m), 762 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 376 (1) [M⁺], 333 (100), 188 (17), 174 (13), 158 (6), 146 (22), 132 (14), 91 (4).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₃₇N₂ [(M+H)⁺]: berechnet: 377.2951, gefunden: 377.2951.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁰

Darstellung von *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)ethan-1,2-diamin (32a)

In einem mit Septum und Magnetührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 1 L-Schlenk-Kolben mit Rückflusskühler wird zu einer Lösung von **140** (18.8 g, 49.9 mmol) in abs. THF (200 mL) bei 0 °C innerhalb von 45 min portionsweise Natriumborhydrid (7.98 g, 211 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei RT gerührt und dann 2 h bei 90 °C gerührt. Bei 0 °C werden anschließend vorsichtig H₂O (100 mL) und HCl (300 mL, 2.0 N in H₂O) zugegeben. Der ausfallende farblose Feststoff wird über eine Nutsche abgetrennt, mit *n*-Pentan (30 mL) gewaschen und in CH₂Cl₂ (150 mL) und H₂O (100 mL) suspendiert. Bei 0 °C wird mit NaOH (ca. 5.00 g) alkalisch gestellt, die wässrige Phase abgetrennt und mit CH₂Cl₂ (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Verbindung **32a** (17.2 g, 90 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.

Schmp.: 106 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.16-7.08 (m, 6H), 3.39 (sept, J = 6.9 Hz, 4H), 3.36 (s, br, 2H), 3.19 (s, 4H), 1.28 (d, J = 6.9 Hz, 24H).

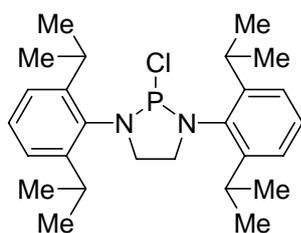
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 143.2 (C_q), 142.8 (C_q), 123.9 (CH), 123.6 (CH), 52.3 (CH₂), 27.8 (CH), 24.3 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2957 (vs), 2864 (m), 1440 (s), 1383 (m), 1248 (m), 1197 (m), 1084 (m), 797 (m), 750 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 380 (19) [M⁺], 191 (100), 175 (12), 160 (12), 140 (10), 132 (3).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₄₁N₂ [(M+H)⁺]: berechnet: 381.3264, gefunden: 381.3265.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷¹

Darstellung von 2-Chlor-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholan (34a)

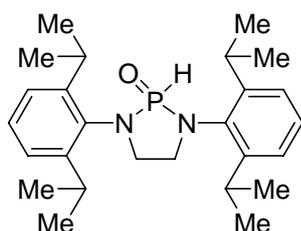
In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 mL-Schlenk-Kolben werden **32a** (2.10 g, 5.51 mmol) und Triethylamin (8.58 g, 84.8 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (100 mL) gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dann wird Phosphortrichlorid (**33**) (766 mg, 5.58 mmol) langsam über eine Spritze zugetropft und 2 h bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre am Vakuum über eine Kühlfalle entfernt und abs. Et_2O (25 mL) zugegeben. Die Suspension wird unter Stickstoff über eine Schlenkfritte (Porengröße 4) filtriert, der Filterkuchen wird verworfen und das Lösungsmittel des Filtrats wird unter Schutzgasatmosphäre am Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird durch Dekantieren mittels einer Spritze mit abs. *n*-Hexan ($2 \times 4.0\text{ mL}$) gewaschen, am Vakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Verbindung **34a** (1.46 g, 60 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20\text{-}7.06$ (m, 6H), 4.06 (sept, $J = 6.6\text{ Hz}$, 2H), 3.91-3.84 (m, 2H), 3.41 (sept, $J = 6.6\text{ Hz}$, 2H), 3.28-3.17 (m, 2H), 1.45 (d, $J = 6.6\text{ Hz}$, 6H), 1.25-1.17 (m, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.9$ (d, $J = 3.5\text{ Hz}$, C_q), 147.6 (d, $J = 3.5\text{ Hz}$, C_q), 134.9 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, C_q), 128.2 (CH), 125.0 (CH), 124.0 (CH), 54.8 (d, $J = 9.4\text{ Hz}$, CH_2), 29.0 (d, $J = 5.3\text{ Hz}$, CH), 28.5 (CH), 25.4 (CH_3), 25.2 (CH_3), 24.5 (CH_3), 24.3 (CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.3$.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷¹

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholan-2-oxid (35a)

In einem mit Septum und Magnetührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 mL-Schlenk-Kolben werden **32a** (7.61 g, 20.0 mmol) und Triethylamin (30.48 g, 300 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (100 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wird Phosphortrichlorid (**33**) (2.80 g, 20.4 mmol) langsam über eine Spritze zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird H₂O (0.6 mL) zugegeben und 15 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1 → 5/1 → 2/1 → 1/1) ergibt **35a** (6.34 g, 74 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 194 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (d, *J* = 617.0 Hz, 1H), 7.29 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J* = 7.7, 1.9 Hz, 2H), 7.15 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 3.80-3.50 (m, 4H), 3.69 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.36 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.35 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.31 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.29 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.28 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H).

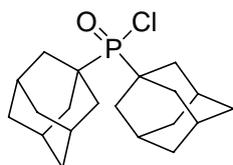
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.1 (C_q), 148.6 (C_q), 133.2 (CH), 128.4 (CH), 124.7 (CH), 123.9 (CH), 49.9 (CH), 49.8 (d, *J* = 12.3 Hz, CH), 45.2 (d, *J* = 10.3 Hz, CH₂), 28.8 (CH₃), 28.7 (d, *J* = 10.6 Hz, CH₃), 25.2 (CH₃), 24.9 (CH₃).

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 6.9.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2961 (s), 2867 (m), 2355 (m), 2318 (m), 1465 (m), 1448 (s), 1322 (m), 1246 (vs), 1106 (m), 1043 (m), 981 (s), 803 (m), 758 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 426 (8) [M⁺], 237 (42), 190 (100).

HR-MS (EI) für C₂₆H₃₉OPN₂: berechnet: 426.2800, gefunden: 426.2798.

Darstellung von Bisadamantylphosphinsäurechlorid (142)

In einem mit Magnetrührfisch, Septum und Rückflusskühler versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 mL-Schlenk-Kolben werden Adamantan (**143**) (6.01 g, 44.1 mmol), Aluminiumchlorid (6.39 g, 47.9 mmol) und Phosphortrichlorid (**33**) (19.5 mL, 223 mmol) 5 h bei 90 °C unter Stickstoff gerührt. Anschließend wird überschüssiges Phosphortrichlorid (**33**) abdestilliert, bis der Rückstand leicht zähflüssig ist. Dieser wird in CHCl₃ (45 mL) suspendiert, vorsichtig (!) bei 0 °C mit Eiswasser (30 mL) versetzt und 15 h bei RT gerührt (Achtung: Hydrolyse ist stark exotherm). Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit CHCl₃ (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1 → 1/1 → 1/2 → 1/4) ergibt **142** (4.02 g, 52 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 205-207 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.16-2.13 (m, 12H), 2.05 (m, 6H), 1.75 (s, 12H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 45.7 (d, *J* = 59.7 Hz, C_q), 36.9 (d, *J* = 2.4 Hz, CH₂), 36.3 (d, *J* = 1.9 Hz, CH₂), 27.8 (d, *J* = 10.2 Hz, CH).

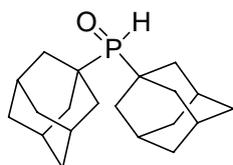
³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 87.0.

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3050 (m), 2910 (s), 2854 (s), 1451 (s), 1345 (m), 1306 (m), 1221 (m), 1206 (s), 970 (m), 843 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 352 (4) [M⁺], 135 (100), 107 (2), 79 (8), 41 (2).

HR-MS (EI) für C₂₀H₃₀ClOP: berechnet: 352.1723, gefunden: 352.1725.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von Bisadamantylphosphanoxid (22e)

In einem mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 mL-Kolben werden **142** (1.51 g, 4.28 mmol) und Natrium (0.300 g, 13.0 mmol) in abs. Toluol (55 mL) 15 h bei 115 °C gerührt. Zur erkalteten Reaktionsmischung wird HCl (150 mL, 0.1 N in H₂O) zugegeben, 3 h bei RT gerührt und dann mit Toluol (3 × 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Verbindung **22e** (1.34 g, 98 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.

Schmp.: 231 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.64 (d, J = 424.1 Hz, 1H), 2.01-1.97 (m, 18H), 1.76 (s, 12H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 37.6 (d, J = 60.7 Hz, C_q), 36.6 (d, J = 1.3 Hz, CH₂), 36.5 (d, J = 1.4 Hz, CH₂), 27.5 (d, J = 9.7 Hz, CH).

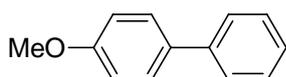
³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 60.4.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2909 (vs), 2852 (s), 2281 (m), 1452 (s), 1165 (s), 985 (m), 901 (m), 850 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 318 (17) [M⁺], 135 (100), 107 (3), 93 (7), 79 (7).

HR-MS (EI) für C₂₀H₃₁OP: berechnet: 318.113, gefunden: 318.116.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷²

Darstellung von 1-Methoxy-4-phenylbenzol (11a) durch Suzuki-Kreuzkupplung in THF mit CsF als Base

Nach AAV 1 wird 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (146 mg, 1.02 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (183 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.5 mg, 0.0104 mmol), **34a** (18.2 mg, 0.0409 mmol) und CsF (460 mg, 3.03 mmol) in THF (5.0 mL) 20 h bei 60 °C

umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 1/0→100/1→50/1) ergibt **11a** (45 mg, 24 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 88-90 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.59-7.53 (m, 4H), 7.47-7.41 (m, 2H), 7.33 (mt, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.90 (md, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.1 (C_q), 140.8 (C_q), 133.8 (C_q), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 114.2 (CH), 55.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3066 (m), 3034 (m), 2962 (m), 1607 (s), 1489 (vs), 1289 (m), 1252 (s), 1202 (m), 1036 (s), 834 (s), 762 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 184 (100) [M⁺], 169 (41), 141 (29), 115 (13), 89 (2), 63 (1).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₂O: berechnet: 184.0888, gefunden: 184.0921.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷³

Darstellung von 1-Methoxy-4-phenylbenzol (11a) durch Suzuki-Kreuzkupplung in 1,4-Dioxan mit CsF als Base

Nach AAV 1 wird 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (149 mg, 1.04 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (183 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.0100 mmol), **34a** (17.8 mg, 0.0400 mmol) und CsF (459 mg, 3.02 mmol) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 50/1→30/1) ergibt **11a** (115 mg, 60 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1-Methoxy-4-phenylbenzol (11a) durch Kumada-Kreuzkupplung von 1-Fluor-4-methoxybenzol (57b) mit 35a als Ligandvorläufer

Nach AAV 2 wird 1-Fluor-4-methoxybenzol (**57b**) (131 mg, 1.04 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (7.6 mg, 0.0296 mmol) und **35a** (12.8 mg, 0.0300 mmol) in THF (1.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1→100/1→50/1) ergibt **11a** (153 mg, 80 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1-Methoxy-4-phenylbenzol (11a) durch Kumada-Kreuzkupplung von 1-Fluor-4-methoxybenzol (57b) mit 22e als Ligandvorläufer

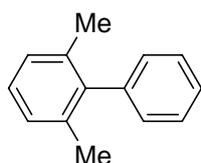
Nach AAV 2 wird 1-Fluor-4-methoxybenzol (**57b**) (127 mg, 1.01 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (7.8 mg, 0.0304 mmol) und **22e** (9.7 mg, 0.0305 mmol) in THF (1.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1→100/1→50/1) ergibt **11a** (120 mg, 64 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1-Methoxy-4-phenylbenzol (11a) durch Kumada-Kreuzkupplung von 1-Fluor-4-methoxybenzol (57b) mit 22a als Ligandvorläufer

Nach AAV 2 wird 1-Fluor-4-methoxybenzol (**57b**) (126 mg, 0.999 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (7.9 mg, 0.0308 mmol) und **22a** (5.0 mg, 0.0308 mmol) in THF (1.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1→100/1→50/1) ergibt **11a** (102 mg, 55 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1-Methoxy-4-phenylbenzol (11a) durch Kumada-Kreuzkupplung von Fluorbenzol (57a)

Nach AAV 2 wird Fluorbenzol (**57a**) (101 mg, 1.05 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20d**) (3.00 mL, 1.50 mmol, 0.500 M in THF), [Ni(acac)₂] (8.2 mg, 0.0319 mmol) und **35a** (13.2 mg, 0.0309 mmol) in THF (0.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1→50/1) ergibt **11a** (170 mg, 88 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-phenylbenzol (11c) in THF mit KO^tBu als Base

Nach AAV 1 wird 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (**9b**) (146 mg, 1.04 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (186 mg, 1.53 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.0100 mmol), **34a**

(17.8 mg, 0.0400 mmol) und $\text{KO}t\text{Bu}$ (337 mg, 3.00 mmol) in THF (5.0 mL) 20 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan) ergibt **11c** (148 mg, 78 %) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (mt, J = 8.2 Hz, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.20-7.00 (m, 5H), 2.04 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.9 (C_q), 141.1 (C_q), 136.0 (C_q), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH), 126.6 (CH), 20.8 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3058 (m), 3021 (m), 2922 (m), 1463 (m), 1443 (m), 1378 (w), 1008 (w), 767 (s), 743 (w), 703 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 182 (100) [M^+], 178 (6), 167 (75), 152 (16), 115 (4).

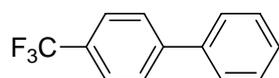
HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$: berechnet: 182.1096, gefunden: 182.1104.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.^{13b}

Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-phenylbenzol (**11c**) in 1,4-Dioxan mit CsF als Base

Nach AAV 1 wird 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (**9b**) (140 mg, 0.996 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.0100 mmol), **34a** (17.3 mg, 0.0389 mmol) und CsF (461 mg, 3.03 mmol) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan) ergibt **11c** (96 mg, 53 %) als farblose Flüssigkeit.

Darstellung von 1-Phenyl-4-trifluormethylbenzol (**11k**) bei 80 °C in 1,4-Dioxan mit CsF als Base



Nach AAV 1 wird 1-Chlor-4-trifluormethylbenzol (**9i**) (177 mg, 0.980 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (184 mg, 1.51 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.4 mg, 0.0103 mmol), **34a** (18.1 mg, 0.0407 mmol) und CsF (459 mg, 3.02 mmol) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan) ergibt **11k** (207 mg, 95 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 70 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.70\text{--}7.65$ (m, 4H), $7.63\text{--}7.55$ (m, 2H), $7.50\text{--}7.35$ (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.7$ (C_q), 139.8 (C_q), 129.4 (q, $J = 32.4$ Hz, C_q), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 125.7 (q, $J = 3.6$ Hz, CH), 124.3 (q, $J = 271.8$ Hz, C_q).

$^{19}\text{F-NMR}$ (375 MHz, CDCl_3): $\delta = -61.32$.

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3055 (m), 1618 (m), 1327 (vs), 1168 (s), 1126 (s), 1071 (s), 1009 (m), 846 (s), 768 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 222 (100) [M^+], 201 (12), 152 (28).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3$: berechnet: 222.0656, gefunden: 222.0648.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁴

Darstellung von 1-Phenyl-4-trifluormethylbenzol (11k) in THF mit K_3PO_4 als Base

Nach AAV 1 wird 1-Chlor-4-trifluormethylbenzol (**9i**) (180 mg, 0.997 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.4 mg, 0.0103 mmol), **34a** (18.1 mg, 0.0407 mmol) und K_3PO_4 (640 mg, 3.01 mmol) in THF (5.0 mL) 20 h bei 60°C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan) ergibt **11k** (101 mg, 46 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1-Phenyl-4-trifluormethylbenzol (11k) in THF mit CsF als Base

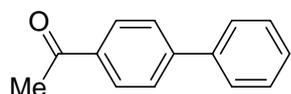
Nach AAV 1 wird 1-Chlor-4-trifluormethylbenzol (**9i**) (189 mg, 1.05 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (184 mg, 1.51 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.4 mg, 0.0103 mmol), **34a** (18.2 mg, 0.0409 mmol) und CsF (457 mg, 3.01 mmol) in THF (5.0 mL) 20 h bei 60°C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan) ergibt **11k** (92 mg, 39 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1-Phenyl-4-trifluormethylbenzol (11k) bei 60°C in 1,4-Dioxan mit CsF als Base

Nach AAV 1 wird 1-Chlor-4-trifluormethylbenzol (**9i**) (177 mg, 0.980 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (183 mg, 1.50 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (9.2 mg, 0.0100 mmol), **34a** (17.8 mg, 0.0400 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) 20 h bei

60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan) ergibt **11k** (157 mg, 72 %) als farblosen Feststoff.

Darstellung von 1-(Biphenyl-4-yl)ethanon (**11l**)



Nach AAV 1 wird 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (154 mg, 0.994 mmol) mit Phenylboronsäure (**10a**) (183 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.2 mg, 0.0100 mmol), **34a** (17.3 mg, 0.0389 mmol) und CsF (430 mg, 2.83 mmol) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 20/1→10/1) ergibt **11l** (195 mg, 99 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmp.: 112-113 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (md, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.70 (md, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.65-7.61 (m, 2H), 7.51-5.38 (m, 3H), 2.65 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.7 (C_q), 145.8 (C_q), 139.9 (C_q), 135.9 (C_q), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 128.2 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 26.6 (CH₃).

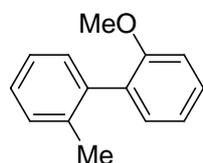
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3055 (m), 1681 (s), 1605 (s), 1404 (m), 1357 (m), 1265 (vs), 844 (m), 766 (s), 699 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 196 (44) [M⁺], 181 (100), 152 (61).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₂O: berechnet: 196.0888, gefunden: 196.0895.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.^{13b}

Darstellung von 2-Methoxy-2'-methylbiphenyl (**11m**)



Nach AAV 1 wird 1-Chlor-2-methylbenzol (**9k**) (126 mg, 0.995 mmol) mit 2-Methoxyphenylboronsäure (**10d**) (228 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.4 mg, 0.0103 mmol), **34a** (17.8 mg, 0.0400 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 100/1→50/1→30/1) ergibt **11m** (157 mg, 80 %) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (ddd, J = 8.2, 7.4, 1.9 Hz, 1H), 7.28-7.15 (m, 5H), 7.05-6.96 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 (C_q), 138.6 (C_q), 136.8 (C_q), 131.0 (CH), 130.8 (C_q), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.5 (CH), 127.3 (CH), 125.4 (CH), 120.4 (CH), 110.6 (CH), 55.4 (CH₃), 19.9 (CH₃).

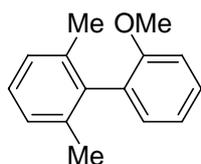
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3018 (m), 2955 (m), 2833 (m), 1596 (m), 1499 (m), 1482 (s), 1461 (m), 1433 (m), 1261 (s), 1233 (s), 1028 (m), 1006 (m), 755 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 198 (100) [M⁺], 183 (28), 167 (28), 155 (10), 139 (4), 115 (5).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O: berechnet: 198.1045, gefunden: 198.1036.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.^{21c}

Darstellung von 2,6-Dimethyl-2'-methoxybiphenyl (**11n**)



Nach AAV 1 wird 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (**9b**) (143 mg, 1.02 mmol) mit 2-Methoxyphenylboronsäure (**10d**) (228 mg, 1.50 mmol), [Pd₂(dba)₃] (9.3 mg, 0.0102 mmol), **34a** (17.9 mg, 0.0402 mmol) und CsF (456 mg, 3.00 mmol) in 1,4-Dioxan (5.0 mL) 20 h bei 80 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 100/1→50/1→30/1) ergibt **11n** (123 mg, 57 %) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.39-7.33 (m, 1H), 7.21-7.10 (m, 3H), 7.06-6.98 (m, 3H), 3.75 (s, 3H), 2.03 (s, 6H).

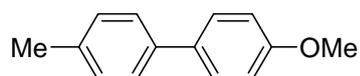
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 156.5 (C_q), 138.2 (C_q), 136.6 (C_q), 130.6 (CH), 129.5 (C_q), 128.4 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 120.6 (CH), 110.8 (CH), 55.4 (CH₃), 20.5 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2951 (m), 2833 (w), 1581 (m), 1498 (s), 1465 (s), 1435 (s), 1261 (s), 1244 (s), 1229 (s), 1121 (m), 1052 (m), 1027 (m), 755 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 212 (100) [M⁺], 197 (29), 181 (49), 165 (48), 152 (33), 141 (12), 128 (20), 115 (25), 89 (12), 77 (24), 63 (25), 51 (31).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₆O: berechnet: 212.1201, gefunden: 212.1197.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.^{21c}

Darstellung von 4-Methoxy-4'-methylbiphenyl (11o)

Nach AAV 2 wird 4-Fluortoluol (**57f**) (114 mg, 1.04 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20d**) (3.00 mL, 1.50 mmol, 0.500 M in THF), [Ni(acac)₂] (13.0 mg, 0.0506 mmol) und **35a** (21.6 mg, 0.0506 mmol) in THF (0.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 200/1→100/1→50/1) ergibt **11o** (181 mg, 88 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 110-111 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.52 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.46 (md, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.22 (md, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.00 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.39 (s, 3H).

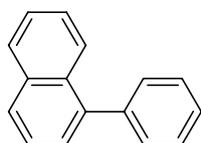
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.9 (C_q), 137.9 (C_q), 136.3 (C_q), 133.7 (C_q), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 126.6 (CH), 114.1 (CH), 55.3 (CH₃), 21.0 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2536 (m), 1894 (m), 1608 (m), 1501 (vs), 1377 (m), 1289 (m), 1251 (s), 1137 (m), 1039 (m), 809 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 198 (100) [M⁺], 183 (35), 156 (2), 128 (2), 99 (2), 77 (1).

HR-MS (EI) für C₁₄H₁₄O: berechnet: 198.1045, gefunden: 198.1016.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷³

Darstellung von 1-Phenyl-naphthalin (11p)

Nach AAV 2 wird 1-Fluornaphthalin (**57g**) (147 mg, 1.01 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (8.0 mg, 0.0311 mmol) und **35a** (13.3 mg, 0.0312 mmol) in THF (1.5 mL) 4 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **11p** (173 mg, 84 %) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.95-7.87 (m, 3H), 7.57-7.42 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.8$ (C_q), 140.3 (C_q), 133.8 (C_q), 131.6 (C_q), 130.1 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH).

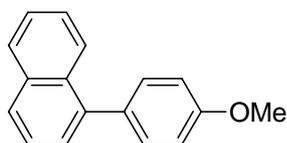
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3057 (m), 1494 (m), 1395 (m), 802 (s), 779 (vs), 760 (s), 703 (s), 570 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 204 (100) [M^+], 189 (2), 176 (3), 163 (2), 150 (2), 101 (8), 88 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$: berechnet: 204.0939, gefunden: 204.0930.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷³

Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)naphthalin (**11q**)



Nach AAV 2 wird 1-Fluornaphthalin (**57g**) (148 mg, 1.01 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20d**) (3.00 mL, 1.50 mmol, 0.500 M in THF), $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (8.2 mg, 0.0319 mmol) und **35a** (13.2 mg, 0.0309 mmol) in THF (0.5 mL) 15 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 300/1 \rightarrow 200/1 \rightarrow 150/1 \rightarrow 100/1$) ergibt **11q** (223 mg, 94 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 113-115 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.96$ -7.84 (m, 3H), 7.55-7.41 (m, 6H), 7.05 (dt, $J = 9.2$, 2.5 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H).

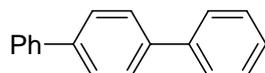
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.9$ (C_q), 139.9 (C_q), 133.8 (C_q), 133.1 (C_q), 131.8 (C_q), 131.1 (CH), 128.2 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH), 113.7 (CH), 55.3 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3046 (w), 2993 (w), 2955 (w), 2832 (w), 1608 (m), 1514 (s), 1504 (s), 1395 (m), 1242 (vs), 1176 (s), 1033 (s), 842 (m), 805 (s), 786 (s), 584 (m), 572 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 234 (100) [M^+], 219 (42), 203 (16), 189 (61), 165 (9), 152 (7), 117 (9), 101 (11), 94 (12).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$: berechnet: 234.1045, gefunden: 234.1049.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷³

Darstellung von 1,1';4',1''-Terphenyl (11s)

Nach AAV 2 wird 1-Fluor-4-phenylbenzol (**57d**) (173 mg, 1.00 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (8.0 mg, 0.0311 mmol) und **35a** (13.2 mg, 0.0309 mmol) in THF (1.5 mL) 6 h bei RT umgesetzt. Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 × 70 mL), Filtration durch Kieselgel und Waschen mit kaltem Et₂O (3 × 5.0 mL) ergibt **11s** (205 mg, 89 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 211-212 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.69-7.63 (m, 8H), 7.50-7.44 (m, 4H), 7.40-7.34 (m, 2H).

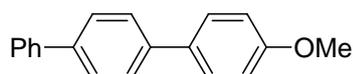
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 140.7 (C_q), 140.1 (C_q), 128.8 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3062 (w), 3035 (w), 1481 (s), 1455 (w), 1404 (w), 839 (m), 748 (vs), 690 (m), 461 (w).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 230 (100) [M⁺], 215 (4), 202 (5), 152 (5), 115 (7).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₄: berechnet: 230.1096, gefunden: 230.1102.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von 4-Methoxy-1,1';4',1''-terphenyl (11t)

Nach AAV 2 wird 1-Fluor-4-phenylbenzol (**57d**) (172 mg, 0.999 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20d**) (3.00 mL, 1.50 mmol, 0.500 M in THF), [Ni(acac)₂] (7.9 mg, 0.0307 mmol) und **35a** (13.2 mg, 0.0309 mmol) in THF (0.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 × 70 mL), Filtration durch Kieselgel und Waschen mit kaltem Et₂O (3 × 5.0 mL) ergibt **11t** (230 mg, 88 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 225-227 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.68-7.57 (m, 8H), 7.49-7.44 (m, 2H), 7.38-7.33 (m, 1H), 7.01 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.2$ (C_q), 140.8 (C_q), 139.7 (C_q), 139.5 (C_q), 133.2 (C_q), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 127.0 (CH), 114.3 (CH), 55.4 (CH_3).

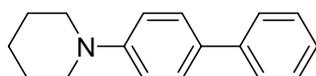
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2959 (w), 2837 (w), 1608 (m), 1509 (m), 1486 (s), 1288 (m), 1256 (m), 824 (s), 765 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 260 (100) [M^+], 245 (57), 217 (38), 207 (11), 202 (11), 189 (7), 130 (5).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$: berechnet: 260.1201, gefunden: 260.1211.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁵

Darstellung von *N*-Biphenyl-4-ylpiperidin (**11u**)



Nach AAV 2 wird 1-(4-Fluorphenyl)piperidin (**57e**) (179 mg, 0.982 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (12.7 mg, 0.0494 mmol) und **35a** (21.4 mg, 0.0502 mmol) in THF (1.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 100/1 \rightarrow 50/1 \rightarrow 30/1$) ergibt **11u** (151 mg, 65 %) als rosa Feststoff.

Schmp.: 119 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.59$ -7.49 (m, 4H), 7.44-7.37 (m, 2H), 7.30-7.25 (m, 1H), 7.02 (md, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.22 (t, $J = 5.5$ Hz, 4H), 1.78-1.71 (m, 4H), 1.64-1.57 (m, 2H).

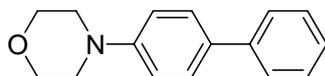
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.3$ (C_q), 141.0 (C_q), 131.8 (C_q), 128.6 (CH), 127.6 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 116.5 (CH), 50.5 (CH_2), 25.7 (CH_2), 24.3 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2936 (s), 2814 (m), 1606 (s), 1489 (s), 1449 (m), 1239 (vs), 1222 (m), 1127 (m), 821 (m), 761 (vs), 692 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 237 (100) [M^+], 208 (3), 196 (6), 181 (13), 167 (4), 152 (10).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}$: berechnet: 237.1517, gefunden: 237.1539.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁶

Darstellung von *N*-Biphenyl-4-ylmorpholin (11w**)**

Nach AAV 2 wird 1-(4-Fluorphenyl)morpholin (**57k**) (180 mg, 0.993 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (13.1 mg, 0.0510 mmol) und **35a** (21.3 mg, 0.0499 mmol) in THF (1.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (CH₂Cl₂/NEt₃ = 1/0→20/1) ergibt **11w** (192 mg, 81 %) als hellbraunen Feststoff.

Schmp.: 166 °C.

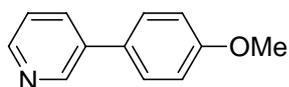
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.59-7.51 (m, 4H), 7.44-7.38 (m, 2H), 7.32-7.27 (m, 1H), 6.99 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.89 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.22 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.5 (C_q), 140.8 (C_q), 132.7 (C_q), 128.7 (CH), 127.8 (CH), 126.5 (CH), 115.8 (CH), 66.9 (CH₂), 29.2 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2958 (m), 2865 (m), 2844 (m), 1606 (m), 1492 (m), 1449 (m), 1262 (m), 1236 (s), 1121 (vs), 924 (m), 828 (m), 764 (s), 694 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 239 (73) [M⁺], 208 (3), 181 (100), 167 (5), 152 (27), 127 (3), 91 (9), 76 (7).

HR-MS (EI) für C₁₆H₁₇NO: berechnet: 239.1310, gefunden: 239.1281.

Darstellung von 3-(4-Methoxyphenyl)pyridin (43**)**

Nach AAV 2 wird 3-Fluorpyridin (**57h**) (97.0 mg, 0.999 mmol) mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**20d**) (3.00 mL, 1.50 mmol, 0.500 M in THF), [Ni(acac)₂] (7.7 mg, 0.0300 mmol) und **35a** (12.8 mg, 0.0300 mmol) in THF (0.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→1/2→1/3→0/1) ergibt **43** (176 mg, 95 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 61-62 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.82 (dd, J = 2.4, 0.8 Hz, 1H), 8.55 (dd, J = 4.8, 1.6 Hz, 1H), 7.84 (ddd, J = 7.9, 2.4, 1.7 Hz, 1H), 7.53 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (ddd, J = 7.9, 4.7, 0.9 Hz, 1H), 7.02 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

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

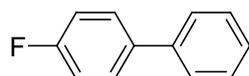
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2841 (m), 1608 (s), 1478 (s), 1341 (m), 1284 (vs), 1254 (vs), 1183 (s), 1030 (s), 947 (m), 803 (vs), 706 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 185 (100) [M^+], 170 (34), 142 (23), 115 (7), 89 (4), 63 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$: berechnet: 185.0841, gefunden: 185.0830.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁷

Darstellung von 1-Fluor-4-phenylbenzol (**57d**)



In einem mit Septum und Magnetührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 25 mL-Schlenk-Kolben werden $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (17.5 mg, 0.0304 mmol), **35c** (13.7 mg, 0.0628 mmol) und $\text{KO}t\text{Bu}$ (1.01 g, 9.00 mmol) in abs. THF (15 mL) gelöst. Dann wird unter starkem Röhren Phenylboronsäure (**10a**) (549 mg, 4.50 mmol) und 1-Brom-4-fluorbenzol (**57c**) (525 mg, 3.00 mmol) zugegeben und 17 h bei 60 °C geröhrt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et_2O (50 mL) und H_2O (30 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et_2O (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt **57d** (419 mg, 81 %) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.59-7.53 (m, 4H), 7.48-7.42 (m, 2H), 7.36 (mt, J = 7.2 Hz, 1H), 7.14 (mt, J = 8.8 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 162.5 (d, J = 246.3 Hz, C_q), 140.3 (C_q), 137.4 (d, J = 3.1 Hz, C_q), 128.8 (CH), 128.7 (d, J = 8.0 Hz, CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 115.6 (d, J = 21.5 Hz, CH).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -114.8.

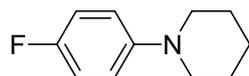
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3063 (w), 1600 (m), 1520 (s), 1487 (vs), 1240 (s), 1196 (m), 1164 (m), 838 (s), 760 (vs), 690 (m), 558 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 172 (100) [M⁺], 152 (2), 146 (3), 133 (2), 85 (2).

HR-MS (EI) für C₁₂H₉F: berechnet: 172.0688, gefunden: 172.0689.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁸

Darstellung von 1-(4-Fluorphenyl)piperidin (**57e**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 50 mL-Schlenk-Kolben werden [Pd(dba)₂] (29.8 mg, 0.0513 mmol) und **34a** (45.1 mg, 0.101 mmol) in Toluol (15 mL) gelöst und 10 min bei RT gerührt. Dann werden NaOtBu (627 mg, 6.52 mmol), Piperidin (**29b**) (516 mg, 6.06 mmol) und 1-Brom-4-fluorbenzol (**57c**) (878 mg, 5.02 mmol) zugegeben und 25 h bei 100 °C gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird in Et₂O (70 mL) und H₂O (70 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (2 × 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 100/1 → 50/1 → 30/1 → 20/1) ergibt **57e** (652 mg, 72 %) als orange Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.98-6.87 (m, 4H), 3.06 (t, J = 5.5 Hz, 4H), 1.76-1.69 (m, 4H), 1.60-1.52 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 157.0 (d, J = 242.2 Hz, C_q), 145.1 (C_q), 118.3 (d, J = 8.0 Hz, CH), 115.4 (d, J = 21.9 Hz, CH), 51.8 (CH₂), 26.0 (CH₂), 24.1 (CH₂).

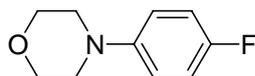
¹⁹F-NMR (375 MHz, CDCl₃): δ = -124.0.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2936 (m), 1509 (vs), 1453 (m), 1227 (s), 825 (m), 815 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 178 [(M-H)⁺] (100), 150 (6), 138 (8), 123 (24), 95 (10), 75 (3).

HR-MS (EI) für C₁₁H₁₃FN [(M-H)⁺]: berechnet: 178.1032, gefunden: 178.1014.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁹

Darstellung von 1-(4-Fluorphenyl)morpholin (57k)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 20 mL-Schlenk-Kolben werden $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (29.1 mg, 0.0506 mmol) und **34a** (44.8 mg, 0.101 mmol) in Toluol (3 mL) gelöst und 10 min bei RT gerührt. Dann werden NaOtBu (129 mg, 1.34 mmol), Morpholin (**29c**) (106 mg, 1.22 mmol) und 1-Chlor-4-fluorbenzol (**9l**) (133 mg, 1.02 mmol) zugegeben und 14 h bei 105 °C gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et_2O (50 mL) und H_2O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et_2O (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 10/1 \rightarrow 6/1 \rightarrow 3/1) ergibt **57k** (157 mg, 85 %) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.00-6.96 (m, 2H), 6.88-6.85 (m, 2H), 3.87-3.85 (m, 4H), 3.09-3.07 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.3 (d, J = 239.0 Hz, C_q), 147.9 (d, J = 2.2 Hz, C_q), 117.5 (d, J = 7.7 Hz, CH), 115.6 (d, J = 22.1 Hz, CH), 66.9 (CH_2), 50.3 (CH_2).

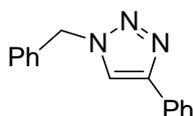
$^{19}\text{F-NMR}$ (375 MHz, CDCl_3): δ = -124.2.

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2968 (m), 2861 (m), 2827 (m), 1510 (vs), 1451 (m), 1233 (s), 1122 (s), 929 (s), 827 (s), 817 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 181 [M^+] (100), 123 (97), 109 (3), 95 (15), 75 (4).

HR-MS (ESI) für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{FNO}$ [$(\text{M}+\text{H})^+$]: berechnet: 182.0976, gefunden: 182.0975.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸⁰

Darstellung von 1-Benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol (63a)

In einem 50 mL-Rundkolben mit Rückflusskühler werden Benzylbromid (**101a**) (1.36 g, 7.95 mmol), Natriumazid (**102**) (545 mg, 8.38 mmol), Ethinylbenzol (**62a**) (858 mg, 8.40 mmol), Kupferspäne (406 mg, 6.39 mmol) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (403 mg, 1.61 mmol) in einem Gemisch aus H_2O (12 mL) und *tert*-Butanol (12 mL) unter Rühren 15 min mittels

Mikrowellenbestrahlung (125 °C, 100 W) unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in CH₂Cl₂ (70 mL) aufgenommen und so oft mit wässriger NH₃/NH₄Cl-Lösung (je 40 mL) gewaschen, bis keine Blaufärbung mehr auftritt. Dann wird die organische Phase mit H₂O (40 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt. Umkristallisation aus EtOH ergibt **63a** (7.88 g, 56 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 129-131 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.81-7.78 (m, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.42-7.35 (m, 5H), 7.34-7.28 (m, 3H), 5.57 (s, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 148.2 (C_q), 134.7 (C_q), 130.5 (C_q), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 125.7 (CH), 119.4 (CH), 54.2 (CH₂).

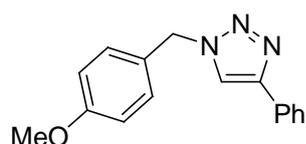
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3035 (w), 1466 (m), 1455 (m), 1442 (m), 1224 (m), 1074 (m), 1048 (m), 975 (m), 764 (s), 726 (s), 691 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 235 (35) [M⁺], 206 (66), 180 (14), 130 (12), 116 (100), 104 (23), 91 (95), 65 (21).

HR-MS (EI) für C₁₅H₁₃N₃: berechnet: 235.1109, gefunden: 235.1111.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.^{117c}

Darstellung von 1-(4-Methoxybenzyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63b**)



In einem 100 mL-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 1-(Chlormethyl)-4-methoxybenzol (**101b**) (3.13 g, 20.0 mmol), Natriumazid (**102**) (1.37 g, 21.1 mmol), Ethinylbenzol (**62a**) (2.14 g, 21.0 mmol), Kupferspäne (976 mg, 15.4 mmol) und Kupfer(II)-sulfat (4.0 mL, 4.0 mmol, 1.0 N in H₂O) in einem Gemisch aus H₂O (25 mL) und *tert*-Butanol (25 mL) unter Rühren 20 min mittels Mikrowellenbestrahlung (125 °C, 100 W) unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in CH₂Cl₂ (70 mL) aufgenommen und so oft mit wässriger NH₃/NH₄Cl-Lösung (je 40 mL) gewaschen, bis keine Blaufärbung mehr auftritt. Dann wird die organische Phase mit H₂O (40 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1→1/1→1/2) ergibt **63b** (597 mg, 11 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 139-141 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.79-7.77 (m, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.40-7.37 (m, 2H), 7.30 (mt, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.28-7.25 (m, 2H), 6.91 (md, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.50 (s, 2H), 3.81 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.9 (C_q), 148.1 (C_q), 130.6 (C_q), 129.6 (CH), 128.8 (CH), 128.1 (CH), 126.6 (C_q), 125.7 (CH), 119.2 (CH), 114.5 (CH), 55.3 (CH₃), 53.8 (CH₂).

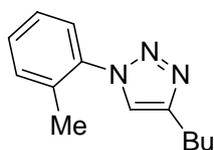
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3084 (w), 2939 (w), 1610 (m), 1514 (m), 1249 (s), 1178 (m), 1079 (m), 1028 (s), 832 (m), 765 (vs), 692 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 265 (94) [M⁺], 236 (58), 222 (12), 206 (11), 134 (11), 121 (100), 116 (42).

HR-MS (EI) für C₁₆H₁₅N₃O: berechnet: 265.1215, gefunden: 265.1214.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸¹

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-(2-methylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen und mit Stickstoff befüllten 250 mL-Schlenk-Kolben werden 1-Iod-2-methylbenzol (**59c**) (10.5 g, 48.2 mmol), Natriumazid (**102**) (3.40 g, 52.3 mmol), Kupfer(I)-iodid (952 mg, 5.00 mmol) und Natriumascorbat (1.00 g, 5.05 mmol), dann 1-Hexin (**62b**) (4.13 g, 50.3 mmol) und zuletzt *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (**103**) (666 mg, 7.56 mmol) in entgastem DMSO (120 mL) und entgastem H₂O (30 mL) gelöst und 15 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird in MTBE (100 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und mit MTBE (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden so oft mit wässriger NH₃/NH₄Cl-Lösung (je 50 mL) gewaschen, bis keine Blaufärbung mehr auftritt. Dann wird die organische Phase mit H₂O (50 mL) und wässriger ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→5/1→4/1) ergibt **63c** (8.11 g, 75 %) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.53 (m, 1H), 7.45-7.32 (m, 4H), 2.86 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.80-1.70 (m, 2H), 1.44 (tq, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.96 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

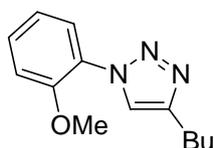
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 147.5 (C_q), 136.3 (C_q), 133.6 (C_q), 131.5 (CH), 130.0 (CH), 126.9 (CH), 125.9 (CH), 122.8 (CH), 31.3 (CH_2), 24.9 (CH_2), 22.3 (CH_2), 17.8 (CH_3), 13.8 (CH_3).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3134 (w), 2957 (s), 2930 (s), 2860 (m), 1504 (s), 1466 (s), 1214 (m), 1040 (s), 988 (m), 763 (s), 715 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 215 (1) [M^+], 186 (6), 172 (8), 158 (7), 144 (100), 131 (7), 118 (7), 91 (39), 65 (15).

HR-MS (ESI) für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3$ [$(\text{M}+\text{H})^+$]: berechnet: 216.1495, gefunden: 216.1496.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-(2-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63d**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen und mit Stickstoff befüllten 100 mL-Schlenk-Kolben werden 1-Iod-2-methoxybenzol (**59d**) (4.69 g, 20.0 mmol), Natriumazid (**102**) (1.39 g, 21.4 mmol), Kupfer(I)-iodid (382 mg, 2.01 mmol) und Natriumascorbat (396 mg, 2.00 mmol), dann 1-Hexin (**62b**) (1.64 g, 20.0 mmol) und zuletzt *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (**103**) (265 mg, 3.01 mmol) in entgastem DMSO (50 mL) und entgastem H_2O (10 mL) gelöst und 27 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird in MTBE (100 mL) und H_2O (50 mL) aufgenommen und mit MTBE (2×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden so oft mit wässriger $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (je 50 mL) gewaschen, bis keine Blaufärbung mehr auftritt. Dann wird die organische Phase mit H_2O (50 mL) und wässriger ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1 \rightarrow 4/1 \rightarrow 3/1) ergibt **63d** (3.70 g, 80 %) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.82-7.81 (m, 1H), 7.75 (md, J = 7.5 Hz, 1H), 7.38 (mt, J = 7.9 Hz, 1H), 7.10-7.05 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.79 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 1.77-1.67 (m, 2H), 1.43 (tq, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

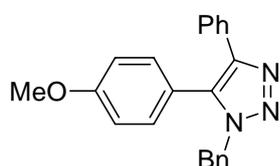
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.1 (C_q), 147.7 (C_q), 129.7 (CH), 126.6 (C_q), 125.5 (CH), 122.8 (CH), 121.1 (CH), 112.2 (CH), 55.9 (CH₃), 31.5 (CH₂), 25.3 (CH₂), 22.3 (CH₂), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2956 (s), 2932 (s), 2860 (m), 1602 (m), 1475 (s), 1286 (s), 1255 (s), 1123 (m), 1042 (s), 1022 (s), 753 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 231 (1) [M⁺], 188 (6), 160 (100), 145 (8), 120 (10), 92 (9), 77 (18).

HR-MS (ESI) für C₁₃H₁₈N₃O [(M+H)⁺]: berechnet: 232.1444, gefunden: 232.1446.

Darstellung von 1-Benzyl-5-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**66b**)



Nach AAV 3 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (214 mg, 1.50 mmol), Pd(OAc)₂ (9.1 mg, 0.0405 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.9 mg, 0.0817 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1) ergibt **66b** (278 mg, 81 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.60-7.59 (m, 2H), 7.29-7.23 (m, 6H), 7.08-7.06 (m, 4H), 6.95 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 5.41 (s, 2H), 3.88 (s, 3H).

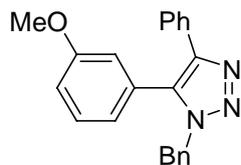
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 160.5 (C_q), 144.4 (C_q), 135.5 (C_q), 133.7 (C_q), 131.7 (CH), 131.1 (C_q), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 126.6 (CH), 119.6 (C_q), 114.6 (CH), 55.3 (CH₃), 51.8 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1613 (m), 1514 (s), 1485 (s), 1455 (m), 1440 (m), 1290 (m), 1248 (vs), 1175 (s), 1023 (m), 982 (m), 836 (s), 732 (m), 719 (m), 692 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 341 (43) [M⁺], 222 (100), 195 (5), 190 (4), 178 (4), 91 (10).

HR-MS (EI) für C₂₂H₁₉N₃O: berechnet: 341.1528, gefunden 341.1529.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹²³

Darstellung von 1-Benzyl-5-(3-methoxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (66c)

Nach AAV 3 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 1-Chlor-3-methoxybenzol (**9c**) (213 mg, 1.49 mmol), Pd(OAc)₂ (9.2 mg, 0.0410 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.6 mg, 0.0806 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 21 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1) ergibt **66c** (255 mg, 75 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 127-129 °C.

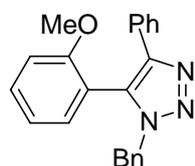
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (md, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J* = 7.9, 7.9 Hz, 1H), 7.29-7.23 (m, 6H), 7.07-7.05 (m, 2H), 7.02 (ddd, *J* = 8.4, 2.6, 0.9 Hz, 1H), 6.77 (md, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.60 (dd, *J* = 2.5, 1.6 Hz, 1H), 5.42 (s, 2H), 3.65 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 160.1 (C_q), 144.6 (C_q), 135.8 (C_q), 133.9 (C_q), 131.1 (C_q), 130.5 (CH), 129.3 (C_q), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (CH), 122.6 (CH), 116.1 (CH), 115.2 (CH), 55.4 (CH₃), 52.3 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1475 (m), 1205 (m), 1036 (m), 989 (m), 875 (m), 790 (m), 774 (m), 738 (m), 729 (m), 705 (s), 695 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 341 (49) [M⁺], 222 (100), 195 (7), 190 (4), 91 (10).

HR-MS (EI) für C₂₂H₁₉N₃O: berechnet: 341.1528, gefunden 341.1527.

Darstellung von 1-Benzyl-5-(2-methoxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (66d)

Nach AAV 3 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 1-Chlor-2-methoxybenzol (**9m**) (216 mg, 1.52 mmol), Pd(OAc)₂ (9.0 mg, 0.0401 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.4 mg, 0.0799 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1→1/1) ergibt **66d** (326 mg, 95 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 129-131 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.57-7.56 (m, 2H), 7.46-7.43 (m, 1H), 7.25-7.18 (m, 6H), 6.98-6.93 (m, 5H), 5.39 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 5.28 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 3.53 (s, 3H).

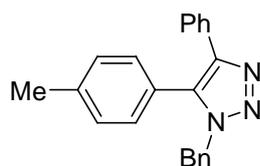
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 157.5 (C_q), 144.9 (C_q), 135.2 (C_q), 131.8 (CH), 131.6 (CH), 131.3 (C_q), 130.7 (C_q), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 126.3 (CH), 121.0 (CH), 116.6 (C_q), 111.2 (CH), 55.2 (CH₃), 52.3 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1505 (m), 1480 (m), 1454 (m), 1246 (m), 1018 (m), 983 (m), 781 (m), 749 (s), 729 (s), 695 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 341 (69) [M⁺], 222 (96), 206 (9), 194 (13), 165 (10), 116 (7), 91 (100), 65 (7).

HR-MS (EI) für C₂₂H₁₉N₃O: berechnet: 341.1528, gefunden 341.1510.

Darstellung von 1-Benzyl-5-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**66e**)



Nach AAV 3 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 4-Chlortoluol (**9n**) (194 mg, 1.53 mmol), Pd(OAc)₂ (9.1 mg, 0.0405 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.7 mg, 0.0809 mmol) und K₂CO₃ (275 mg, 1.99 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1) ergibt **66e** (303 mg, 93 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 120-121 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.57-7.55 (m, 2H), 7.26-7.20 (m, 8H), 7.05-7.02 (m, 4H), 5.38 (s, 2H), 2.42 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.4 (C_q), 139.7 (C_q), 135.5 (C_q), 134.0 (C_q), 131.1 (C_q), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 126.7 (CH), 124.7 (C_q), 51.8 (CH₂), 21.4 (CH₃).

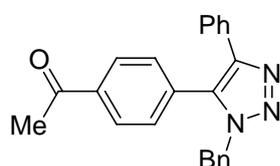
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1496 (m), 1485 (m), 1456 (m), 984 (m), 830 (s), 776 (s), 732 (s), 718 (s), 694 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 325 (48) [M⁺], 206 (100), 190 (8), 179 (13), 91 (25).

HR-MS (EI) für C₂₂H₁₉N₃: berechnet: 325.1579, gefunden: 325.1568.

Darstellung von 1-Benzyl-5-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (66e) aus 4-Bromtoluol (58d)

Nach AAV 3 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 4-Bromtoluol (**58d**) (260 mg, 1.52 mmol), Pd(OAc)₂ (9.0 mg, 0.0401 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.5 mg, 0.0802 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1) ergibt **66e** (281 mg, 86 %) als gelben Feststoff.

Darstellung von 1-[4-(1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-yl)phenyl]ethanon (66f)

Nach AAV 4 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (235 mg, 1.52 mmol), Pd(OAc)₂ (9.1 mg, 0.0405 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.7 mg, 0.0809 mmol), Pivalinsäure (**109**) (31.2 mg, 0.305 mmol) und K₂CO₃ (347 mg, 2.51 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1→1/1) ergibt **66f** (236 mg, 67 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 122-123 °C.

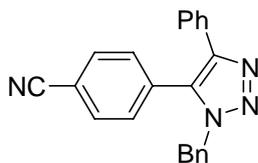
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (dt, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 7.53-7.51 (m, 2H), 7.28-7.26 (m, 8H), 7.04-7.02 (m, 2H), 5.44 (s, 2H), 2.66 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 197.2 (C_q), 145.0 (C_q), 137.7 (C_q), 135.1 (C_q), 132.7 (C_q), 132.6 (C_q), 130.5 (C_q), 130.4 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.0 (CH), 127.3 (CH), 126.8 (CH), 52.2 (CH₂), 26.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1685 (s), 1352 (m), 1258 (m), 1242 (m), 848 (s), 836 (m), 775 (m), 735 (s), 724 (m), 699 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 353 (46) [M⁺], 234 (100), 190 (5), 165 (5), 91 (65).

HR-MS (EI) für C₂₃H₁₉N₃O: berechnet: 353.1528, gefunden: 353.1503.

Darstellung von 4-(1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-yl)benzonnitril (66g)

Nach AAV 4 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 4-Chlorbenzonnitril (**9o**) (206 mg, 1.50 mmol), Pd(OAc)₂ (9.2 mg, 0.0410 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.5 mg, 0.0802 mmol), Pivalinsäure (**109**) (31.2 mg, 0.305 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1 → 1/1) ergibt **66g** (238 mg, 71 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 146-148 °C.

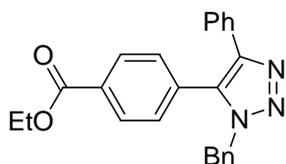
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (dt, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 2H), 7.48-7.47 (m, 2H), 7.30-7.24 (m, 8H), 7.00-6.99 (m, 2H), 5.45 (s, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 145.3 (C_q), 134.8 (C_q), 132.8 (C_q), 132.7 (CH), 131.9 (C_q), 130.9 (CH), 130.1 (C_q), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 117.9 (C_q), 113.6 (C_q), 52.5 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2228 (m), 1445 (m), 1357 (m), 983 (s), 856 (s), 846 (m), 778 (s), 738 (s), 733 (vs), 725 (vs), 695 (vs), 691 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 336 (33) [M⁺], 217 (100), 91 (42).

HR-MS (EI) für C₂₂H₁₆N₄: berechnet: 336.1375, gefunden: 336.1375.

Darstellung von Ethyl-4-(1-benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-yl)benzoat (66h)

Nach AAV 3 wird 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63a**) (235 mg, 1.00 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (287 mg, 1.55 mmol), Pd(OAc)₂ (9.2 mg, 0.0410 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.7 mg, 0.0809 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 21 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 2/1 → 1/1) ergibt **66h** (271 mg, 70 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 114-115 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.10-8.08 (md, J = 8.5 Hz, 2H), 7.53-7.51 (m, 2H), 7.28-7.23 (m, 8H), 7.04-7.02 (m, 2H), 5.44 (s, 2H), 4.43 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.43 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

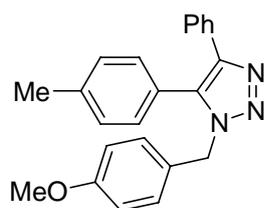
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 165.8 (C_q), 144.9 (C_q), 135.1 (C_q), 132.8 (C_q), 132.4 (C_q), 131.6 (C_q), 130.5 (C_q), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 61.4 (CH₂), 52.2 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1713 (s), 1286 (m), 1276 (s), 1129 (m), 1018 (m), 855 (m), 780 (m), 767 (s), 733 (s), 707 (s), 696 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 383 (49) [M⁺], 338 (5), 264 (100), 236 (9), 191 (6), 165 (7), 91 (74).

HR-MS (EI) für C₂₄H₂₁N₃O₂: berechnet: 383.1634, gefunden: 383.1632.

Darstellung von 1-(4-Methoxybenzyl)-4-phenyl-5-(4-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**66i**)



Nach AAV 3 wird 1-(4-Methoxybenzyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (**63b**) (265 mg, 1.00 mmol) mit 4-Chlortoluol (**9n**) (192 mg, 1.52 mmol), Pd(OAc)₂ (9.0 mg, 0.0401 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.6 mg, 0.0806 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 2/1) ergibt **66i** (285 mg, 80 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 99-100 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.58-7.56 (m, 2H), 7.27-7.21 (m, 5H), 7.05 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 7.00 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 6.79 (md, J = 8.7 Hz, 2H), 5.33 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

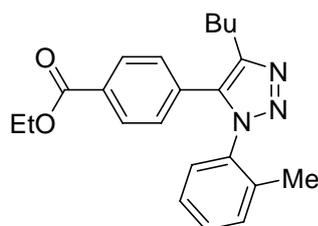
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.4 (C_q), 144.4 (C_q), 139.7 (C_q), 133.8 (C_q), 131.1 (C_q), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.0 (CH), 128.3 (CH), 127.6 (C_q), 127.5 (CH), 126.6 (CH), 124.8 (C_q), 114.0 (CH), 55.2 (CH₃), 51.4 (CH₂), 21.4 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1613 (m), 1515 (s), 1486 (m), 1444 (m), 1351 (m), 1252 (s), 1178 (m), 1028 (m), 985 (m), 825 (m), 778 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 355 (13) [M^+], 206 (30), 121 (100), 103 (4), 89 (6), 77 (13), 57 (2), 41 (4).

HR-MS (ESI) für $C_{23}H_{22}N_3O$ [$(M+H)^+$]: berechnet: 356.1747, gefunden: 356.1760.

Darstellung von 4-[5-*n*-Butyl-3-(2-tolyl)-3*H*-1,2,3-triazol-4-yl]benzoesäureethylester (66j)



Nach AAV 3 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (213 mg, 0.989 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (284 mg, 1.54 mmol), Pd(OAc)₂ (9.5 mg, 0.0423 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.7 mg, 0.0809 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1→5/1→4/1) ergibt **66j** (245 mg, 68 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

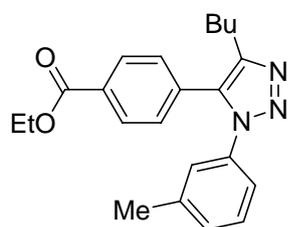
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (dt, J = 8.4, 1.7 Hz, 2H), 7.31-7.27 (m, 1H), 7.21-7.11 (m, 5H), 4.29 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.75 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.89 (s, 3H), 1.75-1.65 (m, 2H), 1.39-1.26 (m, 5H), 0.85 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.8 (C_q), 145.7 (C_q), 135.8 (C_q), 135.0 (C_q), 134.0 (C_q), 131.9 (C_q), 131.2 (CH), 130.6 (C_q), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 128.9 (CH), 127.6 (CH), 126.7 (CH), 61.2 (CH₂), 31.6 (CH₂), 25.1 (CH₂), 22.5 (CH₂), 17.5 (CH₃), 14.3 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2957 (m), 1717 (s, br), 1615 (m), 1499 (m), 1465 (m), 1367 (m), 1275 (s, br), 1180 (m), 1108 (s, br), 1016 (m), 996 (m), 767 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 363 (1) [M^+], 335 (5), 292 (13), 220 (2), 187 (7), 172 (9), 158 (6), 144 (100), 131 (9), 118 (8), 91 (32), 65 (8).

HR-MS (ESI) für $C_{22}H_{26}N_3O_2$ [$(M+H)^+$]: berechnet: 364.2020, gefunden: 364.2021.

Darstellung von 4-[5-*n*-Butyl-3-(3-tolyl)-3*H*-1,2,3-triazol-4-yl]benzoesäureethylester (66k)

Nach AAV 3 wird 4-*n*-Butyl-1-(3-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63e**) (212 mg, 0.985 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (280 mg, 1.52 mmol), Pd(OAc)₂ (9.0 mg, 0.0401 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.3 mg, 0.0795 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1→7/1) ergibt **66k** (199 mg, 56 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

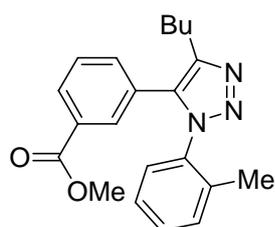
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.27-7.20 (m, 5H), 6.97-6.93 (m, 1H), 4.40 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.76 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.77-1.67 (m, 2H), 1.43-1.30 (m, 5H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.9 (C_q), 146.5 (C_q), 139.6 (C_q), 136.5 (C_q), 132.8 (C_q), 132.3 (C_q), 130.7 (C_q), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 128.9 (CH), 125.5 (CH), 121.9 (CH), 61.3 (CH₂), 31.7 (CH₂), 24.9 (CH₂), 22.4 (CH₂), 21.2 (CH₃), 14.3 (CH₃), 13.7 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2957 (m), 1718 (s, br), 1612 (m), 1495 (m), 1466 (m), 1367 (m), 1276 (s, br), 1180 (m), 1109 (s, br), 1009 (m), 867 (m), 777 (m), 694 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 363 (2) [M⁺], 335 (47), 318 (4), 292 (100), 219 (4), 175 (17), 158 (6), 144 (10), 118 (9), 91 (16), 65 (8).

HR-MS (ESI) für C₂₂H₂₆N₃O₂ [(M+H)⁺]: berechnet: 364.2020, gefunden: 364.2021.

Darstellung von 3-[5-*n*-Butyl-3-(2-tolyl)-3*H*-1,2,3-triazol-4-yl]benzoesäuremethylester (66l)

Nach AAV 3 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (225 mg, 1.05 mmol) mit 3-Chlorbenzoesäuremethylester (**9p**) (254 mg, 1.49 mmol), Pd(OAc)₂ (9.3 mg, 0.0414 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.4 mg, 0.0799 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 7/1→5/1) ergibt **66l** (354 mg, 96 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 (md, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.86-7.85 (m, 1H), 7.39-7.30 (m, 2H), 7.25-7.21 (m, 4H), 3.88 (s, 3H), 2.79 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.81-1.71 (m, 2H), 1.38 (tq, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

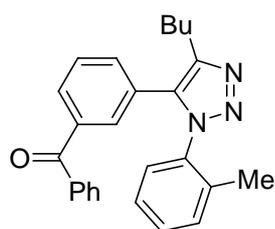
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.1 (C_q), 145.5 (C_q), 135.7 (C_q), 135.0 (C_q), 134.0 (C_q), 133.1 (CH), 131.1 (CH), 130.7 (C_q), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 128.8 (CH), 127.8 (C_q), 127.7 (CH), 126.7 (CH), 52.3 (CH₃), 31.6 (CH₂), 24.9 (CH₂), 22.4 (CH₂), 17.5 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2955 (m), 1726 (s), 1500 (m), 1437 (m), 1286 (m), 1258 (m), 1112 (m), 1084 (w), 1003 (w), 764 (m), 718 (w).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 349 (1) [M⁺], 321 (21), 278 (100), 218 (7), 161 (29), 144 (7), 118 (27), 115 (9), 91 (41), 65 (25), 41 (10).

HR-MS (ESI) für C₂₁H₂₄N₃O₂ [(M+H)⁺]: berechnet: 350.1863, gefunden: 350.1862.

Darstellung von {3-[5-*n*-Butyl-3-(2-tolyl)-3*H*-1,2,3-triazol-4-yl]phenyl}phenylmethanon (**66m**)



Nach AAV 3 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (218 mg, 1.01 mmol) mit (4-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9q**) (327 mg, 1.51 mmol), Pd(OAc)₂ (9.1 mg, 0.0405 mmol), PCy₃ (**13a**) (23.1 mg, 0.0824 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 5/1→4/1→3/1) ergibt **66m** (320 mg, 80 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (dt, J = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.59-7.56 (m, 3H), 7.50-7.34 (m, 6H), 7.28-7.17 (m, 3H), 2.79 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.80-1.69 (m, 2H), 1.37 (tq, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

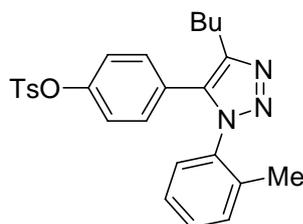
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 195.5 (C_q), 145.6 (C_q), 137.9 (C_q), 136.8 (C_q), 135.7 (C_q), 135.1 (C_q), 134.0 (C_q), 132.7 (CH), 132.6 (CH), 131.2 (CH), 130.7 (CH), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (C_q), 126.8 (CH), 31.7 (CH₂), 25.0 (CH₂), 22.5(CH₂), 17.6 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2958 (m), 1662 (s), 1598 (w), 1559 (w), 1499 (m), 1447 (m), 1319 (m), 1003 (w), 946 (w), 766 (m), 700 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 395 (1) [M⁺], 367 (54), 324 (99), 218 (4), 207 (40), 178 (14), 144 (14), 118 (15), 105 (100), 91 (49), 77 (54), 65 (31), 41 (7).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₂₆N₃O [(M+H)⁺]: berechnet: 396.2070, gefunden: 396.2071.

Darstellung von Toluol-4-sulfonsäure-4-[5-*n*-butyl-3-(2-tolyl)-3*H*-1,2,3-triazol-4-yl]-phenylester (**66n**)



Nach AAV 3 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (221 mg, 1.03 mmol) mit Toluol-4-sulfonsäure-4-chlorphenylester (**9r**) (426 mg, 1.51 mmol), Pd(OAc)₂ (9.1 mg, 0.0405 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.4 mg, 0.0799 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 4/1 → 3/1 → 2/1) ergibt **66n** (361 mg, 76 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 90-91 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (md, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37-7.14 (m, 6H), 7.02 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 6.93 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 2.75 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.78-1.68 (m, 2H), 1.36 (tq, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.5 (C_q), 145.6 (C_q), 145.3 (C_q), 135.7 (C_q), 134.9 (C_q), 133.7 (C_q), 132.0 (C_q), 131.1 (CH), 130.3 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 128.4 (CH), 127.6

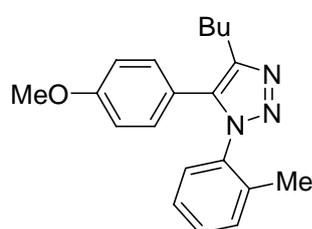
(CH), 126.7 (CH), 126.4 (C_q), 122.8 (CH), 31.6 (CH₂), 24.9 (CH₂), 22.4 (CH₂), 21.7 (CH₃), 17.5 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2959 (w), 2361 (w), 1498 (s), 1376 (s), 1201 (m), 1179 (s), 1156 (s), 1093 (m), 864 (s), 572 (m), 552 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 461 (1) [M⁺], 433 (6), 390 (2), 278 (100), 236 (4), 206 (2), 155 (3), 119 (6), 91 (42), 65 (16), 41 (3).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₂₈N₃O₃S [(M+H)⁺]: berechnet: 462.1846, gefunden: 462.1846.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(4-methoxyphenyl)-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**660**)



Nach AAV 3 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (217 mg, 1.01 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (216 mg, 1.52 mmol), Pd(OAc)₂ (9.0 mg, 0.0401 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.7 mg, 0.0809 mmol) und K₂CO₃ (278 mg, 2.01 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 7/1→5/1→4/1) ergibt **660** (284 mg, 87 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 86-88 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.35-7.29 (m, 1H), 7.26-7.22 (m, 3H), 7.02 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 6.82 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.77 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.81-1.70 (m, 2H), 1.38 (tq, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.91 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

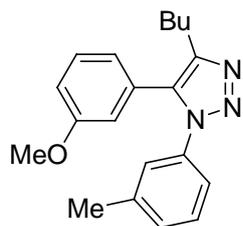
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.7 (C_q), 144.9 (C_q), 136.1 (C_q), 135.1 (C_q), 134.8 (C_q), 131.0 (CH), 130.3 (CH), 129.6 (CH), 127.8 (CH), 126.6 (CH), 119.5 (C_q), 114.1 (CH), 55.2 (CH₃), 31.7 (CH₂), 25.1 (CH₂), 22.5 (CH₂), 17.6 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2959 (m), 1616 (m), 1507 (s), 1465 (m), 1294 (m), 1253 (s), 1178 (m), 1038 (w), 1023 (w), 995 (w), 837 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 321 (6) [M⁺], 293 (36), 278 (2), 250 (46), 144 (5), 133 (100), 118 (6), 91 (12), 65 (8).

HR-MS (ESI) für C₂₀H₂₄N₃O [(M+H)⁺]: berechnet: 322.1914, gefunden: 322.1915.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-5-(3-methoxyphenyl)-1-(3-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**66p**)



Nach AAV 3 wird 4-*n*-Butyl-1-(3-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63e**) (223 mg, 1.04 mmol) mit 1-Chlor-3-methoxybenzol (**9c**) (224 mg, 1.57 mmol), Pd(OAc)₂ (9.2 mg, 0.0410 mmol), PCy₃ (**13a**) (22.7 mg, 0.0809 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in Toluol (2.0 mL) 22 h bei 111 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1→7/1) ergibt **66p** (202 mg, 60 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 77-79 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.30-7.15 (m, 4H), 6.98 (md, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.90 (md, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.74-6.68 (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 2.74 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.77-1.67 (m, 2H), 1.37 (tq, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2H), 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

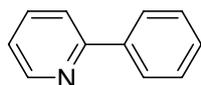
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (C_q), 146.1 (C_q), 139.3 (C_q), 136.8 (C_q), 133.6 (C_q), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 129.0 (C_q), 128.7 (CH), 125.4 (CH), 122.0 (CH), 121.8 (CH), 115.1 (CH), 114.3 (CH), 55.2 (CH₃), 31.8 (CH₂), 24.8 (CH₂), 22.5 (CH₂), 21.3 (CH₃), 13.8 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2956 (m), 1610 (s), 1592 (s), 1495 (s), 1466 (s), 1288 (m), 1230 (s), 1022 (m), 786 (s), 736 (s), 696 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 321 (4) [M⁺], 293 (43), 278 (4), 250 (100), 144 (4), 133 (35), 118 (19), 91 (10), 77 (3), 65 (6).

HR-MS (ESI) für C₂₀H₂₄N₃O [(M+H)⁺]: berechnet: 322.1914, gefunden: 322.1912.

Darstellung von 2-Phenylpyridin (**76b**) durch Kumada-Kreuzkupplung von 2-Fluorpyridin (**57i**)



Nach AAV 2 wird 2-Fluorpyridin (**57i**) (101 mg, 1.04 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (7.9 mg, 0.0308 mmol) und **35a** (13.0 mg, 0.0305 mmol) in THF (1.5 mL) 24 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische

Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 20/1→10/1→6/1) ergibt **76b** (101 mg, 63 %) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.69-8.67 (md, *J* = 4.7 Hz, 1H), 7.99-7.95 (m, 2H), 7.76-7.69 (m, 2H), 7.49-7.37 (m, 3H), 7.24-7.19 (m, 1H).

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

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3063 (m), 3008 (m), 1587 (s), 1565 (m), 1469 (s), 1450 (s), 1425 (m), 746 (vs), 694 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 155 (100) [M⁺], 127 (6), 102 (2), 77 (3), 51 (2).

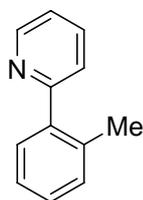
HR-MS (EI) für C₁₁H₉N: berechnet: 155.0735, gefunden: 155.0722.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸²

Darstellung von 2-Phenylpyridin (**76b**) durch Kumada-Kreuzkupplung von 2-Chlorpyridin (**97**)

Nach AAV 2 wird 2-Chlorpyridin (**97**) (117 mg, 1.03 mmol) mit Phenylmagnesiumchlorid (**20h**) (0.850 mL, 1.53 mmol, 1.80 M in THF), [Ni(acac)₂] (7.7 mg, 0.0300 mmol) und **35a** (13.1 mg, 0.0307 mmol) in THF (1.5 mL) 21 h bei RT umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 20/1→10/1→5/1) ergibt **76b** (99 mg, 62 %) als farblose Flüssigkeit.

Darstellung von 2-(2-Methylphenyl)pyridin (**76c**)



In einem mit Septum und Magnetührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Kolben werden [Ni(acac)₂] (37.3 mg, 0.145 mmol) und **14b** (62.6 mg, 0.147 mmol) in abs. THF (4.0 mL) suspendiert und 10 min bei RT gerührt. Dann wird 2-Chlorpyridin (**97**) (568 mg, 5.00 mmol) zugegeben und über eine Spritze wird 2-Methylphenylmagnesiumchlorid (**20c**) (7.50 mL, 7.50 mmol, 1.0 M in THF) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 14 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zutropfen von H₂O

(2.0 mL) gestoppt, in Et₂O (70 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (2 × 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→4/1→2/1) ergibt **76c** (764 mg, 90 %) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (dq, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.76 (td, *J* = 7.7, 1.9 Hz, 1H), 7.45-7.40 (m, 2H), 7.33-7.23 (m, 4H), 2.40 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.0 (C_q), 149.2 (CH), 140.4 (C_q), 136.0 (CH), 135.7 (C_q), 130.7 (CH), 129.6 (CH), 128.2 (CH), 125.8 (CH), 124.0 (CH), 121.5 (CH), 20.2 (CH₃).

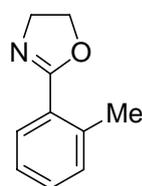
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3058 (w), 2958 (w), 1586 (m), 1469 (m), 1424 (m), 1024 (m), 794 (m), 746 (vs), 635 (m), 619 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 169 (78) [M⁺], 168 (100), 139 (7), 115 (6), 83 (24), 51 (4).

HR-MS (EI) für C₁₂H₁₁N: berechnet: 169.0891, gefunden: 169.0877.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁷⁷

Darstellung von 2-(2-Methylphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77a**)



In einem 50 mL-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 2-Methylbenzonitril (**110**) (5.86 g, 50.0 mol), 2-Aminoethanol (**111**) (17.22 g, 282 mmol) und ZnCl₂ (1.36 g, 9.98 mmol) unter Rühren 45 min mittels Mikrowellenbestrahlung (175 °C, 200 W) unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit ges. wässriger NH₄Cl-Lösung versetzt und mit Et₂O (3 × 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1→1/1) ergibt **77a** (1.24 g, 15 %) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.38-7.36 (m, 1H), 7.25-7.17 (m, 2H), 4.37 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 4.09 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 2.59 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 165.0 (C_q), 138.7 (C_q), 131.1 (CH), 130.4 (CH), 129.8 (CH), 127.2 (C_q), 125.5 (CH), 66.7 (CH_2), 55.4 (CH_2), 21.7 (CH_3).

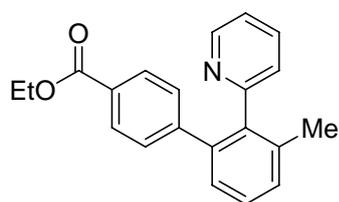
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3208 (w), 2971 (m), 2930 (m), 2877 (m), 1643 (vs), 1454 (m), 1352 (s), 1246 (s), 1196 (m), 1071 (m), 1045 (vs), 945 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 161 (100) [M^+], 130 (15), 104 (38), 90 (12), 65 (5).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$: berechnet: 161.0841, gefunden: 161.0845.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸³

Darstellung von 3-Methyl-2-pyridin-2-ylbiphenyl-4'-carbonsäureethylester (**81c**)



Nach AAV 6 wird 2-(2-Tolyl)pyridin (**76c**) (169 mg, 0.999 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (220 mg, 1.19 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.8 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 4/1 \rightarrow 3/1 \rightarrow 2/1) ergibt **81c** (239 mg, 75 %) als braune, hochviskose Flüssigkeit.

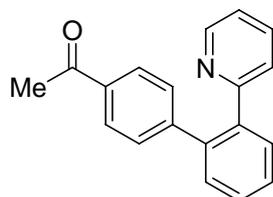
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (dq, J = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.81 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.47 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.40-7.25 (m, 3H), 7.16-7.09 (m, 3H), 6.89 (dt, J = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 4.32 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.19 (s, 3H), 1.35 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (70 MHz, CDCl_3): δ = 166.5 (C_q), 159.0 (C_q), 148.8 (CH), 146.4 (C_q), 140.3 (C_q), 139.1 (C_q), 136.9 (C_q), 136.0 (CH), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (C_q), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 125.6 (CH), 121.6 (CH), 60.8 (CH_2), 20.4 (CH_3), 12.3 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2981 (m), 1715 (vs), 1610 (m), 1585 (m), 1462 (m), 1275 (vs), 1180 (m), 1102 (s), 1022 (m), 768 (s), 751 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 317 (51) [M^+], 316 (100), 288 (37), 272 (9), 244 (13), 242 (16), 228 (6), 136 (8), 121 (7).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: berechnet: 317.1416, gefunden: 317.1407.

Darstellung von 1-(2'-Pyridin-2-ylbiphenyl-4-yl)ethanon (81d) aus 4-Acetylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (46b)

Nach AAV 6 wird 2-Phenylpyridin (**76b**) (156 mg, 1.01 mmol) mit 4-Acetylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (**46b**) (640 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1 → 2/1 → 1/1 → 1/2) ergibt **81d** (179 mg, 65 %) als braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (dq, J = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.85 (mt, J = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.72-7.68 (m, 1H), 7.53-7.42 (m, 4H), 7.26 (dt, J = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.14 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 2.58 (s, 3H).

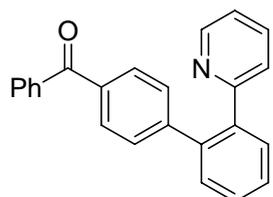
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 197.8 (C_q), 158.8 (C_q), 149.4 (CH), 146.4 (C_q), 139.5 (C_q), 139.4 (C_q), 135.7 (CH), 135.3 (C_q), 130.6 (CH), 130.3 (CH), 129.8 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 125.2 (CH), 121.6 (CH), 26.6 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3044 (m), 1673 (vs), 1606 (s), 1586 (s), 1429 (m), 1357 (m), 1270 (s), 839 (m), 752 (s), 600 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 273 (33) [M^+], 272 (100), 230 (16), 228 (15), 202 (8), 114 (5).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}$: berechnet: 273.1154, gefunden: 273.1134.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹³³

Darstellung von Phenyl-(2'-pyridin-2-ylbiphenyl-4-yl)methanon (81e)

Nach AAV 6 wird 2-Phenylpyridin (**76b**) (153 mg, 0.986 mmol) mit 4-Benzoylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (**46c**) (388 mg, 1.10 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg,

0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (278 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1→3/1→2/1) ergibt **81e** (179 mg, 54 %) als braunes, hochviskoses Öl.

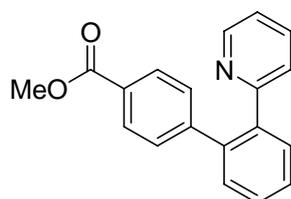
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.62 (ddd, J = 5.0, 1.8, 1.0 Hz, 1H), 7.79-7.67 (m, 5H), 7.61-7.43 (m, 7H), 7.27 (dt, J = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 7.14 (ddd, J = 7.5, 5.0, 1.1 Hz, 1H), 6.97 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 196.4 (C_q), 158.7 (C_q), 149.3 (CH), 145.8 (C_q), 139.6 (C_q), 139.3 (C_q), 137.7 (C_q), 135.8 (CH), 135.7 (C_q), 132.3 (CH), 130.7 (CH), 130.4 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 125.4 (CH), 121.7 (CH).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1657 (vs), 1603 (s), 1586 (m), 1462 (m), 1425 (m), 1315 (s), 1277 (vs), 938 (m), 925 (m), 797 (m), 752 (vs), 702 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 334 (100) $[(M-H)^+]$, 228 (9), 202 (4), 105 (5), 77 (5).

HR-MS (EI) für $C_{24}H_{17}NO$: berechnet: 335.1310, gefunden: 335.1288.

Darstellung von 2-Pyridin-2-ylbiphenyl-4'-carbonsäuremethylester (**81f**)



Nach AAV 6 wird 2-Phenylpyridin (**76b**) (153 mg, 0.986 mmol) mit 4-(Tosyloxy)benzoesäuremethylester (**46d**) (674 mg, 2.20 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (416 mg, 3.01 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1→5/1→3/1) ergibt **81f** (120 mg, 42 %) als gelbbraunes Öl.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.61-8.59 (m, 1H), 7.90 (dt, J = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.71-7.68 (m, 1H), 7.50-7.38 (m, 4H), 7.22 (dt, J = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.11 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 6.91 (md, J = 7.9 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H).

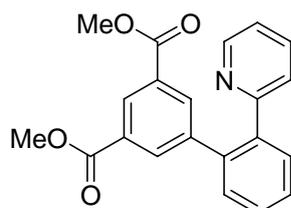
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.0 (C_q), 158.8 (C_q), 149.4 (CH), 146.2 (C_q), 139.6 (C_q), 139.5 (C_q), 135.5 (CH), 130.6 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 129.3 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (C_q), 128.2 (CH), 125.2 (CH), 121.6 (CH), 52.0 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3057 (m), 2951 (m), 1724 (vs), 1609 (s), 1586 (m), 1462 (m), 1435 (s), 1311 (m), 1278 (vs), 1181 (m), 1112 (s), 781 (m), 755 (s), 706 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 289 (30) [M⁺], 288 (100), 258 (4), 228 (18), 202 (6), 114 (4).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₄NO₂ [(M-H)⁺]: berechnet: 288.1025, gefunden: 288.1019.

Darstellung von 2-Pyridin-2-ylbiphenyl-3',5'-dicarbonsäuremethylester (**81g**)



Nach AAV 6 wird 2-Phenylpyridin (**76b**) (153 mg, 0.986 mmol) mit Dimethyl-5-(tosyloxy)isophthalat (**46e**) (402 mg, 1.10 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1 → 2/1 → 1/1 → 0/1) ergibt **81g** (146 mg, 43 %) als gelben Feststoff.

Schmp.: 123 °C.

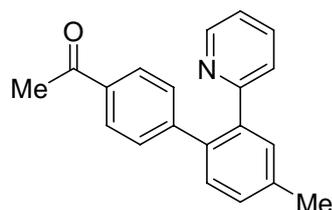
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.57 (dq, J = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 8.53 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 7.70-7.66 (m, 1H), 7.54-7.42 (m, 4H), 7.11 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 6.97 (dt, J = 7.9, 1.0 Hz, 1H), 3.87 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.0 (C_q), 158.6 (C_q), 149.4 (CH), 142.2 (C_q), 139.6 (C_q), 138.6 (C_q), 135.7 (CH), 134.8 (CH), 130.5 (CH), 130.4 (C_q), 130.3 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 125.1 (CH), 121.6 (CH), 52.2 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2952 (w), 1729 (vs), 1585 (m), 1451 (m), 1436 (m), 1424 (m), 1342 (m), 1268 (m), 1243 (vs), 994 (m), 758 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 347 (63) [M⁺], 346 (66), 332 (79), 314 (100), 288 (27), 228 (39), 202 (11), 114 (14).

HR-MS (EI) für C₂₁H₁₇NO₄: berechnet: 347.1158, gefunden: 347.1131.

Darstellung von 1-(4'-Methyl-2'-pyridin-2-ylbiphenyl-4-yl)ethanon (81h)

Nach AAV 6 wird 2-(3-Methylphenyl)pyridin (**76a**) (167 mg, 0.987 mmol) mit 4-Acetylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (**46b**) (321 mg, 1.11 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 4/1→3/1→2/1→1/1) ergibt **81h** (140 mg, 49 %) als braunes Öl.

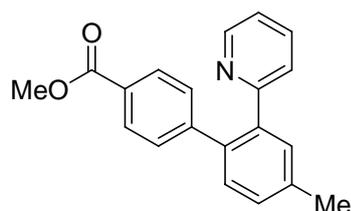
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (dq, J = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.81 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.52-7.51 (m, 1H), 7.41 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.35-7.30 (m, 2H), 7.22 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.12 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 6.89 (dt, J = 7.9, 1.0 Hz, 1H), 2.56 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 197.8 (C_q), 158.9 (C_q), 149.4 (CH), 146.4 (C_q), 139.3 (C_q), 138.2 (C_q), 136.6 (C_q), 135.5 (CH), 135.1 (C_q), 131.2 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 128.1 (CH), 125.3 (CH), 121.5 (CH), 26.5 (CH_3), 21.1 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3050 (w), 2920 (w), 1672 (vs), 1604 (s), 1588 (m), 1466 (m), 1358 (m), 1270 (s), 819 (m), 808 (m), 604 (m), 586 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 287 (34) [M^+], 286 (100), 244 (13), 228 (5), 136 (5), 121 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}$ [$(\text{M}-\text{H})^+$]: berechnet: 286.1232, gefunden: 286.1219.

Darstellung von 4-Methyl-2-pyridin-2-ylbiphenyl-4'-carbonsäuremethylester (81i)

Nach AAV 6 wird 2-(3-Methylphenyl)pyridin (**76a**) (167 mg, 0.987 mmol) mit 4-(Tosyloxy)benzoesäuremethylester (**46d**) (402 mg, 1.10 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg,

0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Zweifache Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1→3/1→2/1, CH_2Cl_2 / Et_2O = 1/0→50/1) ergibt **81i** (168 mg, 56 %) als farbloses, hochviskoses Öl.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.62 (ddd, J = 4.9, 1.8, 1.0 Hz, 1H), 7.88 (dt, J = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.53-7.52 (m, 1H), 7.39 (dt, J = 7.7, 1.9 Hz, 1H), 7.35-7.28 (m, 2H), 7.20 (dt, J = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.11 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 6.87 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

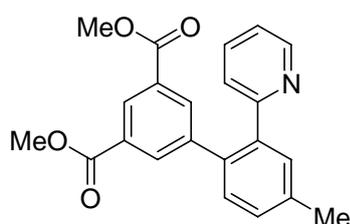
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.0 (C_q), 158.9 (C_q), 149.4 (CH), 146.2 (C_q), 139.3 (C_q), 138.2 (C_q), 136.8 (C_q), 135.5 (CH), 131.2 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 128.2 (C_q), 125.3 (CH), 121.5 (CH), 52.0 (CH_3), 21.1 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1717 (vs), 1607 (m), 1586 (m), 1433 (m), 1273 (vs), 1178 (m), 1112 (m), 1101 (s), 774 (s), 746 (m), 706 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 303 (33) [M^+], 302 (100), 272 (4), 242 (13), 228 (5), 135 (3), 120 (3), 114 (3).

HR-MS (EI) für $C_{20}H_{17}NO_2$: berechnet: 303.1259, gefunden: 303.1231.

Darstellung von 4-Methyl-2-pyridin-2-yl-biphenyl-3',5'-dicarbonsäuremethylester (**81j**)



Nach AAV 6 wird 2-(3-Methylphenyl)pyridin (**76a**) (165 mg, 0.975 mmol) mit Dimethyl-5-(tosyloxy)isophthalat (**46e**) (401 mg, 1.10 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.4 mg, 0.0251 mmol), **35a** (42.6 mg, 0.0999 mmol) und K_2CO_3 (278 mg, 2.01 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1→2/1→1/1) ergibt **81j** (196 mg, 56 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 128 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.58 (ddd, J = 4.9, 1.8, 1.0 Hz, 1H), 8.51 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 7.51-7.50 (m, 1H), 7.47-7.40 (m, 1H), 7.36-7.28 (m, 2H), 7.10 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 6.93 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 3.86 (s, 6H), 2.45 (s, 3H).

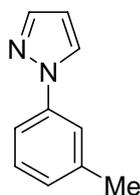
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.0 (C_q), 158.7 (C_q), 149.4 (CH), 142.1 (C_q), 139.3 (C_q), 138.3 (C_q), 135.7 (C_q), 135.7 (CH), 134.8 (CH), 131.1 (CH), 130.4 (C_q), 130.3 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 125.1 (CH), 121.6 (CH), 52.2 (CH_3), 21.1 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2953 (m), 1725 (vs), 1587 (m), 1436 (s), 1341 (s), 1244 (vs), 1000 (m), 795 (m), 764 (m), 755 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 361 (63) [M^+], 360 (70), 346 (77), 328 (100), 302 (25), 242 (23), 120 (8).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4$: berechnet: 361.1314, gefunden: 361.1290.

Darstellung von 1-(3-Methylphenyl)-1*H*-pyrazol (**82b**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Kolben werden 1*H*-Pyrazol (**112**) (136 mg, 2.00 mmol), Kupfer(I)-iodid (20.0 mg, 0.105 mmol) und K_2CO_3 (580 mg, 4.20 mmol) in abs. Toluol (2.0 mL) suspendiert und anschließend 1-Iod-3-methylbenzol (**59f**) (527 mg, 2.42 mmol) und *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (**103**) (35.2 mg, 0.399 mmol) zugegeben und 24 h bei 105 °C gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et_2O (50 mL) und H_2O (30 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et_2O (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 30/1 \rightarrow 20/1 \rightarrow 10/1) ergibt **82b** (305 mg, 96 %) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.91 (dd, J = 2.5, 0.6 Hz, 1H), 7.72 (md, J = 1.4 Hz, 1H), 7.56-7.55 (m, 1H), 7.48-7.45 (m, 1H), 7.33 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.10 (md, J = 7.6 Hz, 1H), 6.45 (dd, J = 2.4, 1.8 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 140.9 (CH), 140.1 (C_q), 139.5 (C_q), 129.2 (CH), 127.2 (CH), 126.7 (CH), 120.0 (CH), 116.2 (CH), 107.4 (CH), 21.4 (CH_3).

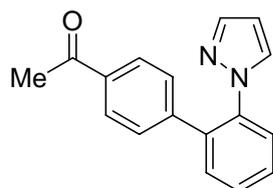
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2920 (w), 1608 (m), 1594 (s), 1520 (s), 1500 (m), 1392 (vs), 1335 (m), 1046 (s), 948 (m), 781 (m), 749 (s), 689 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 158 (100) [M^+], 130 (27), 118 (5), 104 (6), 91 (18), 78 (5), 65 (14), 51 (6).

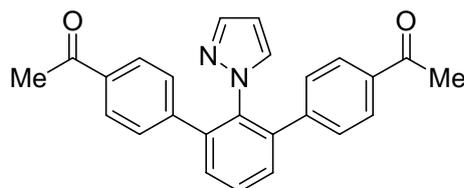
HR-MS (EI) für $C_{10}H_{10}N_2$: berechnet: 158.0844, gefunden: 158.0855.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸⁴

Darstellung von 4-Acetyl-2'-pyrazol-1-ylbiphenyl (**83b**) und 1-(4-Acetyl-2'-pyrazol-1-yl-1,1';3',1''-terphenyl-4''-yl)ethanon (**117b**)



83b



117b

Nach AAV 6 wird 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (**82a**) (144 mg, 0.999 mmol) mit 4-Acetylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (**46b**) (290 mg, 1.00 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (277 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Zweifache Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/Et_2O = 5/1 \rightarrow 3/1 \rightarrow 2/1 \rightarrow 1/1 \rightarrow 0/1$, $CH_2Cl_2/Et_2O = 1/0 \rightarrow 100/1 \rightarrow 50/1$) ergibt **83b** (149 mg, 57 %) als schwach braunen Feststoff und **117b** (72 mg, 19 %) als braunen Feststoff.

83b:

Schmp.: 62 °C.

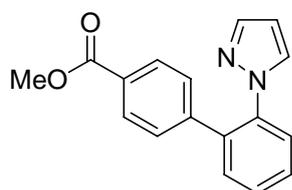
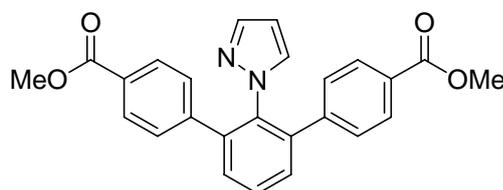
¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.87$ (md, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.63-7.58 (m, 2H), 7.54-7.47 (m, 3H), 7.19 (md, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.12 (dd, $J = 2.4, 0.6$ Hz, 1H), 6.22 (dd, $J = 2.3, 1.9$ Hz, 1H), 2.58 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 197.6$ (C_q), 143.4 (C_q), 140.5 (CH), 138.5 (C_q), 135.9 (C_q), 135.8 (C_q), 131.2 (CH), 130.8 (CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.8 (CH), 106.7 (CH), 26.6 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3059 (w), 1683 (vs), 1606 (s), 1520 (s), 1485 (m), 1462 (m), 1396 (s), 1358 (m), 1267 (vs), 940 (m), 850 (m), 842 (m), 761 (vs), 601 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 262 (32) [M^+], 261 (100), 247 (9), 219 (10), 191 (3), 123 (4).

HR-MS (EI) für $C_{17}H_{14}N_2O$: berechnet: 262.1106, gefunden: 262.1082.

117b:**Schmp.:** 194 °C.**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 (dt, J = 8.4, 1.8 Hz, 4H), 7.65-7.52 (m, 3H), 7.37 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.20 (dt, J = 8.4, 1.8 Hz, 4H), 7.06 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.08 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 2.57 (s, 6H).**¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.6 (C_q), 143.3 (C_q), 139.9 (CH), 139.4 (C_q), 136.4 (C_q), 135.9 (C_q), 132.3 (CH), 130.5 (CH), 129.4 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 106.7 (CH), 26.6 (CH₃).**IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1675 (vs), 1607 (m), 1267 (s), 847 (m), 834 (m), 811 (s), 754 (s), 705 (m), 601 (s), 591 (s).**MS** (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 380 (48) [M⁺], 379 (100), 365 (6), 337 (10), 293 (5), 175 (7), 147 (5), 43 (7).**HR-MS** (EI) für C₂₅H₂₀N₂O: berechnet: 380.1522, gefunden: 380.1498.**Darstellung von 2-Pyrazol-1-ylbiphenyl-4'-carbonsäuremethylester (83c) und 2'-Pyrazol-1-yl-1,1';3',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäuredimethylester (117c)****83c****117c**

Nach AAV 6 wird 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (**82a**) (144 mg, 1.00 mmol) mit 4-(Tosyloxy)benzoesäuremethylester (**46d**) (348 mg, 1.14 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.2 mg, 0.0248 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→4/1→3/1→2/1) ergibt **83c** (154 mg, 55 %) als farblosen Feststoff und **117c** (66 mg, 16 %) als schwach braunen Feststoff.

83c:**Schmb.:** 104-105 °C.**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.64-7.59 (m, 2H), 7.54-7.47 (m, 3H), 7.17 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.09 (dd, J = 2.4, 0.6 Hz, 1H), 6.20 (dd, J = 2.4, 1.9 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.8 (C_q), 143.2 (C_q), 140.5 (CH), 138.6 (C_q), 135.8 (C_q), 131.2 (CH), 130.8 (CH), 129.7 (CH), 129.1 (C_q), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 126.7 (CH), 106.7 (CH), 52.1 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2951 (m), 1722 (vs), 1611 (m), 1520 (m), 1436 (m), 1394 (m), 1281 (vs), 1184 (m), 1114 (s), 756 (s), 744 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 278 (25) [M^+], 277 (100), 247 (4), 218 (6), 191 (3), 123 (5), 96 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$: berechnet: 278.1055, gefunden: 278.1031.

117c:

Schmp.: 189 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.91 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 4H), 7.64-7.59 (m, 1H), 7.54-7.51 (m, 2H), 7.36 (dd, J = 1.9, 0.5 Hz, 1H), 7.17 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 4H), 7.05 (dd, J = 2.4, 0.5 Hz, 1H), 6.06 (dd, J = 2.3, 1.9 Hz, 1H), 3.89 (s, 6H).

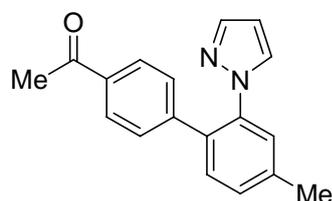
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.8 (C_q), 143.1 (C_q), 139.8 (CH), 139.5 (C_q), 136.3 (C_q), 132.3 (CH), 130.5 (CH), 129.4 (CH), 129.4 (CH), 129.0 (C_q), 128.2 (CH), 106.6 (CH), 52.1 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3140 (w), 2953 (w), 1719 (vs), 1609 (s), 1435 (s), 1401 (m), 1313 (m), 1277 (vs), 1188 (m), 1103 (s), 1018 (m), 770 (s), 708 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 412 (43) [M^+], 411 (100), 381 (5), 351 (6), 292 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$: berechnet: 412.1423, gefunden: 412.1408.

Darstellung von 4-Acetyl-4'-methyl-2'-pyrazol-1-ylbiphenyl (83d)



Nach AAV 6 wird 1-(3-Methylphenyl)-1*H*-pyrazol (**82b**) (158 mg, 0.999 mmol) mit 4-Acetylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (**46b**) (348 mg, 1.20 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.4 mg, 0.0251 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (277 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ = 1/0→20/1) ergibt **83d** (141 mg, 51 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 102 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.62 (dd, J = 1.8, 0.6 Hz, 1H), 7.44-7.43 (m, 1H), 7.38-7.35 (m, 1H), 7.31-7.28 (m, 1H), 7.16 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.09 (dd, J = 2.3, 0.6 Hz, 1H), 6.20 (dd, J = 2.3, 1.9 Hz, 1H), 2.57 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

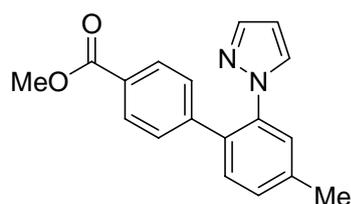
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.7 (C_q), 143.4 (C_q), 140.4 (CH), 139.4 (C_q), 138.3 (C_q), 135.7 (C_q), 132.7 (C_q), 131.2 (CH), 130.6 (CH), 129.3 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.3 (CH), 106.6 (CH), 26.5 (CH₃), 20.9 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1679 (vs), 1603 (s), 1525 (m), 1517 (m), 1401 (m), 1356 (m), 1268 (s), 954 (m), 826 (s), 764 (s), 621 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 276 (32) [M⁺], 275 (100), 261 (10), 233 (9), 218 (4), 191 (3).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₆N₂O [(M-H)⁺]: berechnet: 275.1184, gefunden: 275.1179.

Darstellung von 4-Methyl-2-pyrazol-1-ylbiphenyl-4'-carbonsäuremethylester (**83e**)



Nach AAV 6 wird 1-(3-Methylphenyl)-1*H*-pyrazol (**82b**) (157 mg, 0.992 mmol) mit 4-(Tosyloxy)benzoesäuremethylester (**46d**) (368 mg, 1.20 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (CH₂Cl₂) ergibt **83e** (177 mg, 61 %) als braunes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (dt, J = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.62 (dd, J = 1.9, 0.6 Hz, 1H), 7.44-7.43 (m, 1H), 7.38-7.35 (m, 1H), 7.31-7.27 (m, 1H), 7.14 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.06 (dd, J = 2.4, 0.6 Hz, 1H), 6.18 (dd, J = 1.9, 2.3 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

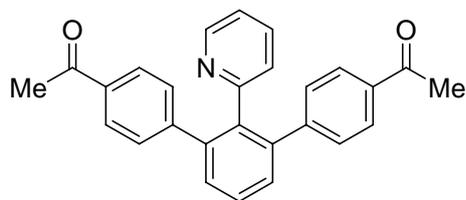
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.8 (C_q), 143.3 (C_q), 140.3 (CH), 139.4 (C_q), 138.2 (C_q), 132.8 (C_q), 131.2 (CH), 130.6 (CH), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (C_q), 128.5 (CH), 127.2 (CH), 106.6 (CH), 52.1 (CH₃), 20.9 (CH₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2952 (m), 1716 (vs), 1608 (s), 1526 (m), 1433 (s), 1314 (m), 1281 (vs), 1192 (s), 1120 (s), 1108 (s), 832 (m), 778 (m), 766 (s), 708 (m), 625 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 292 (30) [M^+], 291 (100), 261 (5), 231 (7), 204 (4), 191 (3), 165 (4), 130 (5).

HR-MS (EI) für $C_{18}H_{15}N_2O_2$ [$(M-H)^+$]: berechnet: 291.1134, gefunden: 291.1131.

Darstellung von 1-(4-Acetyl-2'-pyridin-2-yl-1,1';3',1''-terphenyl-4''-yl)ethanon (**84c**)



Nach AAV 6 wird 2-Phenylpyridin (**76b**) (153 mg, 0.986 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (332 mg, 2.14 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.6 mg, 0.0255 mmol), **35a** (43.3 mg, 0.102 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/Et_2O = 1/1 \rightarrow 1/3 \rightarrow 1/4 \rightarrow 0/1$) ergibt **84c** (334 mg, 87 %) als schwach braunen Feststoff.

Schmb.: 198-199 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.30$ (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 8.1$, 4H), 7.56 (dd, $J = 8.6, 6.4$ Hz, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.31 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 6.94 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 0.9$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 2.56 (s, 6H).

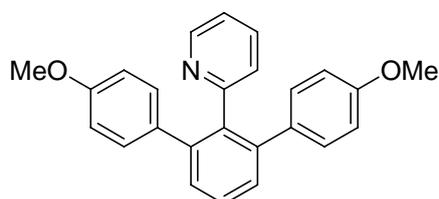
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 197.7$ (C_q), 157.9 (C_q), 148.7 (CH), 146.3 (C_q), 140.9 (C_q), 138.3 (C_q), 135.3 (CH), 135.1 (C_q), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 126.6 (CH), 121.4 (CH), 26.5 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3051 (w), 1677 (s), 1605 (m), 1590 (m), 1424 (m), 1400 (m), 1357 (m), 1265 (s), 839 (m), 757 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 391 (68) [M^+], 390 (100), 348 (13), 304 (7), 43 (6).

HR-MS (EI) für $C_{27}H_{21}NO_2$: berechnet: 391.1572, gefunden: 391.1550.

Darstellung von 2-(4,4''-Dimethoxy-1,1';3',1''-terphenyl-2'yl)pyridin (**84d**)



Nach AAV 6 wird 2-Phenylpyridin (**76b**) (153 mg, 0.986 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (314 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.0 mg, 0.0245 mmol), **35a** (43.1 mg, 0.101 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1→2/1→1/2→0/1) ergibt **84d** (330 mg, 91 %) als hellbraunen Feststoff.

Schmp.: 163 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.36 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 8.9, 6.2 Hz, 1H), 7.45-7.35 (m, 2H), 7.33 (dt, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.92 (dd, J = 7.6, 5.1 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 3.74 (s, 6H).

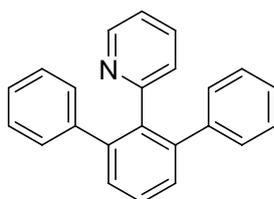
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 159.2 (C_q), 158.2 (C_q), 148.5 (CH), 141.4 (C_q), 138.4 (C_q), 135.0 (CH), 134.0 (C_q), 130.6 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 126.7 (CH), 120.7 (CH), 113.1 (CH), 55.1 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3037 (w), 1609 (s), 1582 (m), 1513 (vs), 1458 (m), 1442 (m), 1251 (vs), 1183 (m), 1040 (m), 806 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 367 (95) [M^+], 366 (100), 353 (21), 352 (92).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: berechnet: 367.1572, gefunden: 367.1556.

Darstellung von 2-(1,1';3',1''-Terphenyl)-2'-yl-pyridin (**84e**)



Nach AAV 6 wird 2-Phenylpyridin (**76b**) (155 mg, 0.999 mmol) mit Chlorbenzol (**9g**) (258 mg, 2.29 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 8 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 6/1→4/1→3/1→1/1) ergibt **84e** (304 mg, 99 %) als schwach braunen Feststoff.

Schmb.: 136-138 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.32 (ddd, J = 4.9, 1.6, 1.0 Hz, 1H), 7.53 (dd, J = 9.0, 6.0 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.30 (dt, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.20-7.10 (m, 10H), 6.90-6.80 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.9$ (C_q), 148.4 (CH), 141.8 (C_q), 141.5 (C_q), 138.4 (C_q), 134.8 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 126.7 (CH), 126.2 (CH), 120.8 (CH).

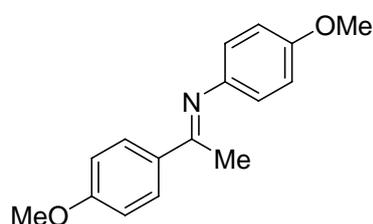
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3053 (s), 1590 (s), 1458 (m), 1417 (s), 1024 (m), 896 (m), 703 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 307 (51) [M^+], 306 (100), 304 (14), 291(4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}$ [$(\text{M-H})^+$]: berechnet: 306.1283, gefunden: 306.1257.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹³⁴

Darstellung von 4-Methoxy-*N*-[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]phenylimin (**85b**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 100 mL-Schlenk-Kolben werden 4-Methoxyphenylamin (**29d**) (2.96 g, 24.0 mmol), 1-(4-Methoxyphenyl)ethanon (**113**) (3.00 g, 20.0 mmol) und trockenes Triethylamin (4.08 g, 40.3 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wird über eine Spritze langsam TiCl_4 (1.10 mL, 9.97 mmol) zugetropft und 30 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird 20 h bei RT gerührt, mit ges. wässriger Na_2CO_3 -Lösung (60 mL) versetzt und der ausfallende Feststoff über eine Fritte abgetrennt. Umkristallisation aus abs. EtOH ergibt **85b** (3.69 g, 72 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 127-128 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.94$ (dt, $J = 9.4, 2.6$ Hz, 2H), 6.97-6.88 (m, 4H), 6.75 (dt, $J = 9.4, 2.7$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

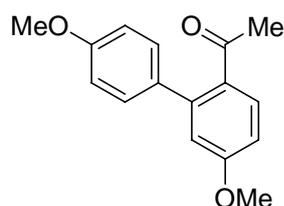
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.9$ (C_q), 161.5 (C_q), 155.8 (C_q), 144.8 (C_q), 132.4 (C_q), 128.8 (CH), 120.9 (CH), 114.2 (CH), 113.6 (CH), 55.5 (CH_3), 55.3 (CH_3), 17.1 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2837 (w), 1626 (m), 1600 (s), 1510 (m), 1501 (vs), 1258 (m), 1240 (vs), 1207 (s), 1172 (s), 1028 (s), 834 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 255 (68) [M^+], 240 (100), 225 (7), 197 (6), 92 (4), 77 (6), 64 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: berechnet: 255.1259, gefunden: 255.1252.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸⁵

Darstellung von 4-Methoxy-2-(4'-methoxyphenyl)phenylethanon (93b)

In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.3 mg, 0.0250 mmol), **35a** (42.7 mg, 0.100 mmol), Imin **85b** (255 mg, 1.00 mmol), K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) und 3 Å-Molsieb in NMP (2.0 mL) vorgelegt. Über eine Spritze wird 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (316 mg, 2.22 mmol) zugegeben und 24 h bei 120 °C gerührt. Zur erkalteten Reaktionsmischung wird 1.0 N HCl (10 mL) gegeben und 12 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird in Et_2O (50 mL) und 1.0 N HCl (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 5/1 \rightarrow 2/1$) ergibt **93b** (205 mg, 80 %) als schwach grünes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.80 (dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 1.90 (s, 3H).

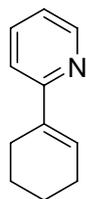
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.0$ (C_q), 161.3 (C_q), 159.5 (C_q), 143.0 (C_q), 133.3 (C_q), 133.3 (C_q), 130.5 (CH), 129.8 (CH), 115.5 (CH), 114.0 (CH), 112.3 (CH), 55.4 (CH_3), 55.2 (CH_3), 30.2 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2963 (m), 1679 (vs), 1605 (vs), 1517 (s), 1492 (m), 1441 (m), 1330 (s), 1296 (m), 1253 (vs), 1229 (s), 1183 (s), 1036 (s), 839 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 256 (43) [M^+], 241 (100), 226 (10), 198 (12), 155 (5), 139 (5).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$: berechnet: 256.1099, gefunden: 256.1090.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹³⁹

Darstellung von 2-Cyclohexenylpyridin (94a)

In einem wassergekühlten Rundkolben wird unter starkem Rühren konz. H_2SO_4 (10.1 g, 103 mmol) zu 1-(Pyridin-2-yl)cyclohexanol (**120**) (4.25 g, 24.0 mmol) getropft, wobei die Temperatur $60\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt, bis der gesamte Feststoff umgesetzt ist, dann in H_2O (100 mL) aufgenommen, mit NaOH alkalisch gestellt und mit Et_2O ($3 \times 100\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 20/1 \rightarrow 10/1 \rightarrow 5/1 \rightarrow 4/1$) ergibt **94a** (3.50 g, 92 %) als gelbe Flüssigkeit.

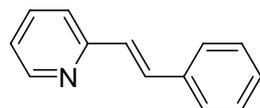
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.53$ (md, $J = 4.8\text{ Hz}$, 1H), 7.59 (mt, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.35 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.08 (dd, $J = 7.3, 4.9\text{ Hz}$, 1H), 6.70 - 6.67 (m, 1H), 2.53 - 2.48 (m, 2H), 2.29 - 2.22 (m, 2H), 1.83 - 1.75 (m, 2H), 1.71 - 1.63 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.0$ (C_q), 148.8 (CH), 136.5 (C_q), 136.1 (CH), 128.5 (CH), 121.3 (CH), 118.9 (CH), 25.9 (CH_2), 25.8 (CH_2), 22.8 (CH_2), 22.1 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2932 (vs), 2861 (m), 1695 (s), 1668 (s), 1586 (s), 1566 (m), 1469 (m), 1431 (s), 994 (m), 774 (s), 750 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 159 (100) [M^+], 144 (76), 130 (67), 117 (19), 93 (9), 78 (7).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$: berechnet: 159.1048, gefunden: 159.1050.

Darstellung von (*E*)-2-Styrylpyridin (94c)

In einem mit einem Magnetrührstäbchen versehenen Druckrohr werden 2-Methylpyridin (**121**) (3.79 g, 40.7 mmol), Benzaldehyd (**122a**) (4.29 g, 40.4 mmol) und wasserfreies ZnCl_2 (164 mg, 1.20 mmol) 16 h bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et_2O

(100 mL) und H₂O (80 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→8/1) ergibt **94c** (3.31 g, 45 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 91-93 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 (md, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.68-7.57 (m, 4H), 7.40-7.35 (m, 3H), 7.32-7.27 (m, 1H), 7.18 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 7.16-7.11 (m, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.6 (C_q), 149.6 (CH), 136.6 (C_q), 136.5 (CH), 132.7 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.1 (CH), 122.0 (CH), 122.0 (CH).

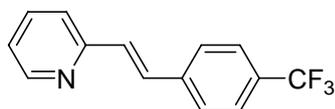
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3035 (w), 1580 (s), 1558 (m), 1466 (s), 1449 (m), 1424 (s), 982 (s), 778 (s), 736 (s), 689 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 181 (23) [M⁺], 180 (100), 152 (7), 77 (3), 51 (4).

HR-MS (EI) für C₁₃H₁₁N: berechnet: 181.0891, gefunden: 181.0867.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸⁶

Darstellung von (*E*)-2-[4-(Trifluormethyl)styryl]pyridin (**94d**)



In einem mit einem Magnetührstäbchen versehenen Druckrohr werden 2-Methylpyridin (**121**) (2.17 g, 23.3 mmol), 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd (**122b**) (3.40 g, 19.5 mmol) und wasserfreies ZnCl₂ (90.0 mg, 0.660 mmol) 17 h bei 200 °C gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et₂O (100 mL) und H₂O (80 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/1) ergibt **94d** (3.86 g, 79 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 125-126 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (dq, *J* = 4.8, 0.8 Hz, 1H), 7.71-7.60 (m, 6H), 7.39 (md, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 7.21-7.16 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 154.9 (C_q), 149.8 (CH), 140.1 (C_q), 136.6 (CH), 131.1 (CH), 130.3 (CH), 129.9 (q, J = 32.5 Hz, C_q), 127.2 (CH), 125.6 (q, J = 3.8 Hz, CH), 124.1 (q, J = 272.0 Hz, C_q), 122.6 (CH), 122.6 (CH).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ = -63.0.

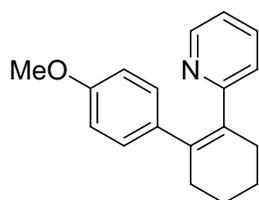
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1612 (w), 1433 (w), 1321 (m), 1160 (m), 1104 (vs), 1066 (s), 979 (m), 830 (s), 744 (m), 596 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 249 (100) [M^+], 230 (11), 178 (15), 152 (11), 79 (17), 69 (12), 51 (15).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}$: berechnet: 249.0765, gefunden: 249.0760.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸⁷

Darstellung von 2-[2-(4-Methoxyphenyl)cyclohex-1-enyl]pyridin (**95b**)



Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (80.4 mg, 0.505 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (86.5 mg, 0.607 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O}$ = 10/1 \rightarrow 7/1 \rightarrow 5/1 \rightarrow 3/1 \rightarrow 1/1) ergibt **95b** (105 mg, 78 %) als braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.50 (md, J = 4.9 Hz, 1H), 7.26-7.23 (m, 1H), 6.94-6.92 (m, 1H), 6.90 (md, J = 8.5 Hz, 2H), 6.68 (md, J = 7.9 Hz, 1H), 6.65 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 3.71 (s, 3H), 2.60-2.58 (m, 2H), 2.45-2.43 (m, 2H), 1.83 (quint, J = 3.1 Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 162.0 (C_q), 157.9 (C_q), 148.7 (CH), 136.8 (C_q), 135.7 (C_q), 135.1 (CH), 135.0 (C_q), 129.9 (CH), 125.1 (CH), 120.5 (CH), 113.2 (CH), 55.1 (CH_3), 32.0 (CH_2), 29.9 (CH_2), 23.2 (CH_2), 22.9 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2929 (vs), 2857 (m), 2833 (s), 1606 (m), 1585 (m), 1508 (vs), 1463 (m), 1428 (m), 1289 (m), 1243 (s), 1176 (m), 1034 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 265 (32) [M^+], 264 (100), 250 (7), 236 (5), 221 (2), 193 (2).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}$: berechnet: 265.1467, gefunden: 265.1451.

Folgende Experimente wurden analog nach AAV 7 durchgeführt:

94a [mmol]	9a [mmol]	Katalysator	[mmol]	Isolierte Ausbeute
0.499	0.609	[RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)] ₂	0.0126	34 %
0.501	0.596	RuCl ₃	0.0270	(ca. 3 %) ^a
0.523	0.606	RuCl ₃ · x H ₂ O	0.0257	27 %
0.505	0.602	[RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)] ₂ 35a	0.0127 0.0502	47 %
0.498	0.617	[RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)] ₂ HPrCl (14b)	0.0129 0.0501	29 %
0.510	0.614	[RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)] ₂ HSIPrCl (129a)	0.0127 0.0499	44 %
0.506	0.626	[RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)] ₂ HSIMesCl (129b)	0.0126 0.0502	47 %
0.497	0.586	[RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)] ₂ PCy ₃ (13a)	0.0127 0.0496	86 %
0.496	0.602	Hoveyda-Grubbs-Katalysator (130a)	0.0252	54 %
0.554	0.612	Grubbs-II-Katalysator (130b)	0.0252	78 %
0.485	0.690	Grubbs-I-Katalysator (130c)	0.0265	92 %

^a GC-MS-Ausbeute.

Darstellung von 2-[2-(4-Methoxyphenyl)cyclohex-1-enyl]pyridin (**95b**) in Gegenwart von Galvinoxyl (**131**)

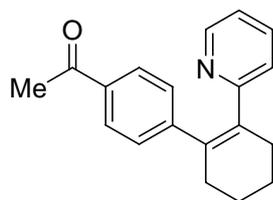
Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (85.4 mg, 0.536 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (90.0 mg, 0.631 mmol), Grubbs-I-Katalysator (**130c**) (20.6 mg, 0.0250 mmol), K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) und Galvinoxyl (**131**) (53.3 mg, 0.126 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1 → 7/1 → 5/1 → 3/1 → 1/1) ergibt **95b** (58 mg, 41 %) als braunes Öl.

Darstellung von 2-[2-(4-Methoxyphenyl)cyclohex-1-enyl]pyridin (**95b**) in Gegenwart von 4-Methoxyphenol (**132**)

Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (80.8 mg, 0.507 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (87.5 mg, 0.614 mmol), Grubbs-I-Katalysator (**130c**) (21.9 mg, 0.0266 mmol), K₂CO₃ (140 mg, 1.01 mmol) und 4-Methoxyphenol (**132**) (15.6 mg,

0.126 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/1) ergibt **95b** (92 mg, 68 %) als gelbes Öl.

Darstellung von 1-[4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)phenyl]ethanon (95c) aus 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (9j)



Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (81.0 mg, 0.509 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (93.9 mg, 0.607 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.8 mg, 0.0127 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/1→1/1→1/2) ergibt **95c** (116 mg, 82 %) als braunen Feststoff.

Schmb.: 61-62 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (dq, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.69 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.25 (mt, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.06 (dt, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 6.95 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.3 Hz, 1H), 6.66 (md, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.61-2.59 (m, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.46-2.44 (m, 2H), 1.86-1.83 (m, 4H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 197.7 (C_q), 161.1 (C_q), 148.9 (CH), 148.6 (C_q), 137.0 (C_q), 136.4 (C_q), 135.4 (CH), 134.9 (C_q), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 124.8 (CH), 121.0 (CH), 31.5 (CH₂), 30.0 (CH₂), 26.4 (CH₃), 22.9 (CH₂), 22.7 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2930 (m), 2864 (m), 1674 (s), 1599 (m), 1583 (m), 1563 (m), 1460 (m), 1429 (m), 1402 (m), 1358 (m), 1265 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 277 (41) [M⁺], 276 (100), 262 (4), 248 (9), 234 (4), 204 (4), 43 (3).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₉NO: berechnet: 277.1467, gefunden: 277.1432.

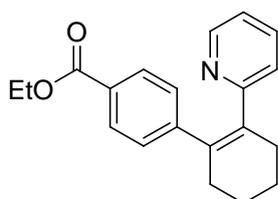
Folgende Experimente wurden analog nach AAV 7 durchgeführt:

94a [mmol]	9j [mmol]	Katalysator	[mmol]	Isolierte Ausbeute
0.502	0.602	RuCl ₃ · x H ₂ O	0.0249	53 %
0.503	0.593	[RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)] ₂ 35a	0.0126 0.0499	61 %
0.555	0.613	Grubbs-I-Katalysator (130c)	0.0257	88 %
0.515	0.594	Grubbs-II-Katalysator (130b)	0.0251	88 %

Darstellung von 1-[4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)phenyl]ethanon (**95c**) aus 4-Acetylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (**46b**)

Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (83.3 mg, 0.523 mmol) mit 4-Acetylphenyl-4-methylbenzolsulfonat (**46b**) (174 mg, 0.599 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.8 mg, 0.0127 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/1→1/1→1/2) ergibt **95c** (47 mg, 32 %) als gelben Feststoff.

Darstellung von 4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)benzoesäureethylester (**95d**) mit [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ und **22e** als Katalysator



Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (82.5 mg, 0.518 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (111 mg, 0.601 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/1→2/1→1/1→1/2) ergibt **95d** (138 mg, 87 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 88-89 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.50 (md, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.78 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.24 (dt, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.05 (md, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.95 (ddd, *J* = 7.5, 4.9, 0.9 Hz, 1H), 6.66

(d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.31 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.62-2.59 (m, 2H), 2.47-2.45 (m, 2H), 1.85 (quint, $J = 3.1$ Hz, 4H), 1.34 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.5$ (C_q), 161.2 (C_q), 148.9 (CH), 148.3 (C_q), 136.9 (C_q), 136.5 (C_q), 135.4 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.1 (C_q), 124.8 (CH), 121.0 (CH), 60.7 (CH_2), 31.5 (CH_2), 30.0 (CH_2), 23.0 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.3 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2936 (m), 1714 (vs), 1604 (m), 1585 (m), 1562 (m), 1427 (m), 1272 (s), 1256 (s), 1181 (m), 1110 (m), 1101 (m), 770 (m), 706 (m).

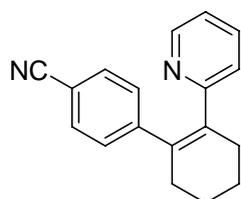
MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 307 (33) [M^+], 306 (100), 278 (22), 262 (3), 250 (4), 204 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: berechnet: 307.1572, gefunden: 307.1553.

Darstellung von 4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)benzoesäureethylester (**95d**) mit Grubbs-I-Alkylden **130c** als Katalysator

Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (80.0 mg, 0.502 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (114 mg, 0.617 mmol), **130c** (19.8 mg, 0.0241 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 5/1 \rightarrow 3/1 \rightarrow 2/1 \rightarrow 1/1$) ergibt **95d** (142 mg, 92 %) als gelben Feststoff.

Darstellung von 4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)benzonnitril (**95e**) mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und **22e** als Katalysator



Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (82.4 mg, 0.517 mmol) mit 4-Chlorbenzonnitril (**9o**) (82.5 mg, 0.600 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.8 mg, 0.0127 mmol), **22e** (15.8 mg, 0.0496 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 5/1 \rightarrow 3/1 \rightarrow 2/1 \rightarrow 1/1$) ergibt **95e** (103 mg, 77 %) als gelben Feststoff.

Schmp.: 100 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (md, J = 4.9 Hz, 1H), 7.37 (dt, J = 8.5, 1.8 Hz, 2H), 7.30 (dt, J = 7.7, 2.1 Hz, 1H), 7.07 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 6.98 (ddd, J = 7.6, 5.0, 0.9 Hz, 1H), 6.66 (md, J = 7.9 Hz, 1H), 2.61-2.57 (m, 2H), 2.46-2.41 (m, 2H), 1.85 (quint, J = 3.1 Hz, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.8 (C_q), 149.0 (CH), 148.4 (C_q), 137.9 (C_q), 135.7 (C_q), 135.5 (CH), 131.6 (CH), 129.5 (CH), 124.6 (CH), 121.2 (CH), 118.9 (C_q), 109.7 (C_q), 31.3 (CH₂), 30.0 (CH₂), 22.8 (CH₂), 22.6 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2934 (vs), 2910 (m), 2863 (m), 2229 (s), 1582 (s), 1560 (m), 1500 (m), 1462 (s), 1428 (s), 839 (m), 779 (m), 744 (m).

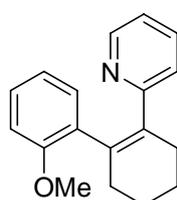
MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 260 (53) [M⁺], 259 (100), 257 (34), 245 (12), 231 (20), 144 (7), 130 (7), 117 (7), 93 (7), 78 (11).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₅N₂ [(M-H)⁺]: berechnet: 259.1235, gefunden: 259.1199.

Darstellung von 4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)benzonnitril (**95e**) mit Grubbs-I-Alkyliden **130c** als Katalysator

Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (89.0 mg, 0.559 mmol) mit 4-Chlorbenzonnitril (**9o**) (82.6 mg, 0.600 mmol), **130c** (20.7 mg, 0.0252 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1) ergibt **95e** (65 mg, 45 %) als braunen Feststoff.

Darstellung von 2-[2-(2-Methoxyphenyl)cyclohex-1-enyl]pyridin (**95f**) mit [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ und **22e** als Katalysator



Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (81.1 mg, 0.509 mmol) mit 1-Chlor-2-methoxybenzol (**9m**) (88.5 mg, 0.621 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1→3/1) ergibt **95f** (33 mg, 24 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.49-8.46 (m, 1H), 7.20 (mt, J = 7.6 Hz, 1H), 7.12-7.06 (m, 1H), 6.92-6.87 (m, 1H), 6.80-6.64 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 2.93-2.14 (m, br, 4H), 1.94-1.84 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 161.4 (C_q), 156.9 (C_q), 148.4 (CH), 135.7 (C_q), 135.4 (C_q), 134.9 (CH), 132.5 (C_q), 130.6 (CH), 127.6 (CH), 123.9 (CH), 120.6 (CH), 120.3 (CH), 110.4 (CH), 55.2 (CH_3), 31.0 (CH_2), 29.1 (CH_2), 23.0 (CH_2), 22.9 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2928 (s), 2833 (m), 1585 (s), 1488 (s), 1463 (s), 1429 (s), 1242 (vs), 1049 (m), 1026 (m), 783 (m), 742 (s).

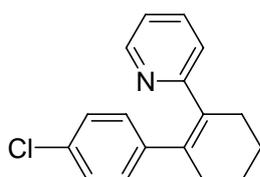
MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 264 (1) $[(\text{M-H})^+]$, 234 (100), 206 (8).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}$ $[(\text{M-H})^+]$: berechnet: 264.1388, gefunden: 264.1373.

Darstellung von 2-[2-(2-Methoxyphenyl)cyclohex-1-enyl]pyridin (**95f**) mit Grubbs-I-Alkyliden **130c** als Katalysator

Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (83.0 mg, 0.521 mmol) mit 1-Chlor-2-methoxybenzol (**9m**) (95.0 mg, 0.666 mmol), **130c** (22.0 mg, 0.0267 mmol) und K_2CO_3 (140 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/ EtOAc = 5/1) ergibt **95f** (88 mg, 64 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

Darstellung von 2-[2-(4-Chlorphenyl)cyclohex-1-enyl]pyridin (**95h**)



Nach AAV 7 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (90.1 mg, 0.566 mmol) mit 1-Brom-4-Chlorbenzol (**58e**) (115 mg, 0.601 mmol), **130c** (21.1 mg, 0.0256 mmol) und K_2CO_3 (140 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1) ergibt **95h** (135 mg, 88 %) als schwach grauen Feststoff.

Schmb.: 75-77 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.52-8.49 (m, 1H), 7.29 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.07 (dt, J = 8.4, 2.2 Hz, 2H), 6.99-6.89 (m, 3H), 6.67 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 2.61-2.56 (m, 2H), 2.45-2.41 (m, 2H), 1.87-1.81 (m, 4H).

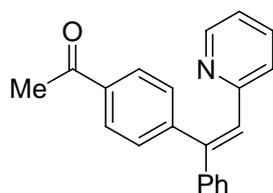
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 161.4 (C_q), 148.9 (CH), 141.8 (C_q), 136.3 (C_q), 136.1 (C_q), 135.4 (CH), 131.9 (C_q), 130.1 (CH), 127.9 (CH), 124.9 (CH), 120.9 (CH), 31.7 (CH_2), 30.0 (CH_2), 23.1 (CH_2), 22.8 (CH_2).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2933 (s), 1586 (s), 1561 (m), 1483 (m), 1467 (s), 1429 (s), 1091 (s), 1008 (m), 833 (s), 780 (vs), 748 (s), 542 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 271 (22) [M^+ , ^{37}Cl], 270 (62) [($M-H$) $^+$, ^{37}Cl], 269 (59) [M^+ , ^{35}Cl], 268 (100) [($M-H$) $^+$, ^{35}Cl], 240 (34), 217 (9), 204 (21), 144 (12), 130 (19), 117 (17), 108 (15), 101 (12), 93 (24), 78 (18).

HR-MS (ESI) für $C_{17}H_{17}ClN$ [($M+H$) $^+$]: berechnet: 270.1044, gefunden: 270.1045.

Darstellung von (Z)-1-[4-(1-Phenyl-2-pyridin-2-ylvinyl)phenyl]ethanon (95i) mit $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ und 22e als Katalysator



Nach AAV 7 wird (*E*)-2-Styrylpyridin (**94c**) (90.3 mg, 0.498 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (96.4 mg, 0.624 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K_2CO_3 (139 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1→1/1→1/2) ergibt **95i** (133 mg, 89 %) als gelb-braunen Feststoff.

Schmp.: 98 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.52 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.7 Hz, 1H), 7.93 (md, J = 8.8 Hz, 2H), 7.33-7.30 (m, 8H), 7.19 (s, 1H), 7.02 (ddd, J = 7.3, 4.8, 1.1 Hz, 1H), 6.72 (md, J = 8.1 Hz, 1H), 2.63 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 198.0 (C_q), 156.2 (C_q), 149.6 (CH), 145.5 (C_q), 145.0 (C_q), 142.1 (C_q), 136.5 (C_q), 135.8 (CH), 130.8 (CH), 129.6 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.0 (CH), 124.1 (CH), 121.7 (CH), 26.9 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3048 (w), 1675 (vs), 1602 (m), 1578 (m), 1404 (m), 1268 (s), 768 (m), 761 (m), 700 (m).

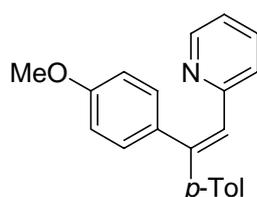
MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 299 (22) [M^+], 298 (100), 254 (8), 127(4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$: berechnet: 299.1310, gefunden: 299.1281.

Darstellung von (Z)-1-[4-(1-Phenyl-2-pyridin-2-ylvinyl)phenyl]ethanon (**95i**) mit Grubbs-I-Alkyliden **130c** als Katalysator

Nach AAV 7 wird (*E*)-2-Styrylpyridin (**94c**) (90.8 mg, 0.501 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (99.2 mg, 0.642 mmol), **130c** (21.1 mg, 0.0256 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 105 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1 \rightarrow 1/1 \rightarrow 1/2) ergibt **95i** (131 mg, 88 %) als gelb-braunen Feststoff.

Darstellung von (Z)-2-[2-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-tolyl)vinyl]pyridin (**95j**)



Nach AAV 7 wird (*E*)-2-[2-(4-Tolyl)vinyl]pyridin (**94e**) (97.6 mg, 0.500 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (87.1 mg, 0.611 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.6 mg, 0.0124 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1 \rightarrow 5/1 \rightarrow 3/1) ergibt **95j** (108 mg, 72 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (dq, J = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.34-7.25 (m, 3H), 7.15-7.10 (m, 4H), 7.09 (s, 1H), 6.98 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 6.89 (dt, J = 8.8, 2.5 Hz, 2H), 6.75 (md, J = 8.1 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.37 (s, 3H).

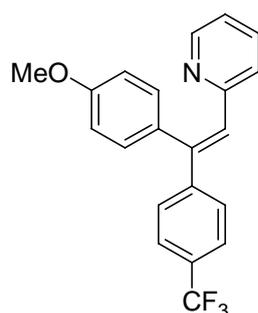
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 159.3 (C_q), 157.1 (C_q), 149.3 (CH), 145.5 (C_q), 140.1 (C_q), 138.0 (C_q), 135.3 (CH), 132.3 (C_q), 131.5 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 123.7 (CH), 120.9 (CH), 114.1 (CH), 55.3 (CH_3), 21.2 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1581 (m), 1507 (s), 1459 (m), 1431 (m), 1242 (vs), 1173 (m), 1031 (m), 831 (m), 812 (s), 769 (s), 740 (m), 576 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 301 (100) [M^+], 286 (8), 257 (25), 242 (9), 194 (7), 127 (9), 121 (9).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}$: berechnet: 301.1467, gefunden: 301.1480.

Darstellung von (Z)-2-{2-(4-Methoxyphenyl)-2-[4-(trifluormethyl)phenyl]vinyl}pyridin (**95k**)



Nach AAV 7 wird (*E*)-2-[4-(Trifluormethyl)styryl]pyridin (**94d**) (125 mg, 0.501 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (88.8 mg, 0.623 mmol), **130c** (20.9 mg, 0.0254 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1 \rightarrow 3/1) ergibt **95k** (154 mg, 86 %) als orangen Feststoff.

Schmb.: 63-64 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.56-8.55 (m, 1H), 7.57 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.47 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 7.35 (td, J = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.13-7.07 (m, 3H), 7.04-7.00 (m, 1H), 6.91-6.86 (m, 2H), 6.80 (md, J = 8.1 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 159.5 (C_q), 156.3 (C_q), 149.4 (CH), 146.5 (C_q), 144.1 (C_q), 135.4 (CH), 131.4 (CH), 131.3 (C_q), 130.1 (CH), 129.8 (q, J = 32.4 Hz, C_q), 128.1 (CH),

125.1 (q, $J = 3.4$ Hz, CH), 124.2 (q, $J = 272.3$ Hz, C_q), 123.8 (CH), 121.5 (CH), 114.3 (CH), 55.2 (CH₃).

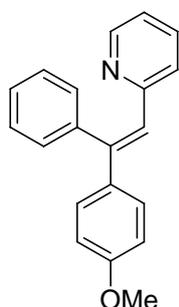
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): $\delta = -62.88$.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1606 (m), 1510 (m), 1324 (vs), 1243 (s), 1160 (s), 1122 (vs), 1107 (vs), 1066 (vs), 1030 (s), 1015 (s), 833 (s), 824 (s), 776 (m), 742 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 355 (100) [M⁺], 340 (8), 311 (28), 285 (4), 247 (4), 41 (5), 210 (4).

HR-MS (EI) für C₂₁H₁₆F₃NO: berechnet: 355.1184, gefunden: 355.1190.

Darstellung von (*E*)-2-[2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylvinyl]pyridin (**95l**)



Nach AAV 7 wird (*E*)-2-(4-Methoxystyryl)pyridin (**94f**) (107 mg, 0.506 mmol) mit Chlorbenzol (**9g**) (83.3 mg, 0.740 mmol), **130c** (20.8 mg, 0.0253 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1 → 3/1 → 2/1 → 1/1) ergibt **95l** (99 mg, 68 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 69-70 °C.

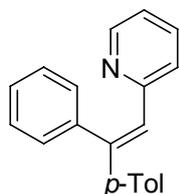
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.53$ (dq, $J = 4.9, 0.9$ Hz, 1H), 7.38-7.20 (m, 8H), 7.11 (s, 1H), 6.99-6.94 (m, 1H), 6.89-6.84 (m, 2H), 6.65 (md, $J = 8.1$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 159.6$ (C_q), 156.8 (C_q), 149.2 (CH), 145.3 (C_q), 140.1 (C_q), 135.2 (CH), 135.0 (C_q), 130.1 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 127.0 (CH), 123.5 (CH), 120.9 (CH), 113.6 (CH), 55.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1581 (m), 1508 (s), 1246 (vs), 1182 (s), 1034 (s), 828 (vs), 789 (m), 772 (m), 742 (m), 703 (vs), 597 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 287 (100) [M⁺], 272 (6), 243 (19), 144 (6), 128 (7), 120 (7), 109 (6).

HR-MS (EI) für C₂₀H₁₇NO: berechnet: 287.1310, gefunden: 287.1290.

Darstellung von (*E*)-2-[2-Phenyl-2-(4-tolyl)vinyl]pyridin (95m**) mit [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ und **22e** als Katalysator**

Nach AAV 7 wird (*E*)-2-[2-(4-Tolyl)vinyl]pyridin (**94e**) (97.5 mg, 0.499 mmol) mit Chlorbenzol (**9g**) (76.1 mg, 0.676 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/1) ergibt **95m** (117 mg, 86 %) als schwach gelbes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (ddd, *J* = 5.1, 1.8, 1.1 Hz, 1H), 7.37-7.33 (m, 3H), 7.31-7.29 (m, 1H), 7.28-7.25 (m, 2H), 7.23-7.19 (m, 2H), 7.17 (s, 1H), 7.15-7.11 (m, 2H), 6.99 (ddd, *J* = 7.3, 4.8, 1.1 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.0 (C_q), 149.5 (CH), 145.9 (C_q), 140.3 (C_q), 139.9 (C_q), 138.2 (C_q), 135.5 (CH), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 123.9 (CH), 121.3 (CH), 21.4 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3022 (w), 1582 (m), 1459 (m), 1431 (m), 822 (s), 779 (m), 768 (m), 742 (m), 721 (m), 698 (vs), 592 (s).

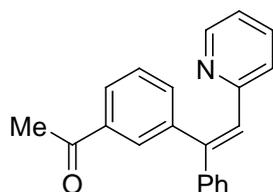
MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 271 (23) [M⁺], 270 (100), 254 (8), 207 (4).

HR-MS (EI) für C₂₀H₁₇N: berechnet: 271.1361, gefunden: 271.1368.

Darstellung von (*E*)-2-[2-Phenyl-2-(4-tolyl)vinyl]pyridin (95m**) mit Grubbs-I-Alkyliden **130c** als Katalysator**

Nach AAV 7 wird (*E*)-2-[2-(4-Tolyl)vinyl]pyridin (**94e**) (98.6 mg, 0.505 mmol) mit Chlorbenzol (**9g**) (76.3 mg, 0.678 mmol), **130c** (20.9 mg, 0.0254 mmol) und K₂CO₃ (139 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→3/1) ergibt **95m** (115 mg, 84 %) als schwach gelbes, hochviskoses Öl.

Darstellung von (Z)-1-[3-(1-Phenyl-2-pyridin-2-ylvinyl)phenyl]ethanon (**95n**)



Nach AAV 7 wird (*E*)-2-Styrylpyridin (**94c**) (90.6 mg, 0.500 mmol) mit 1-(3-Chlorphenyl)ethanon (**9u**) (95.6 mg, 0.618 mmol), **130c** (21.2 mg, 0.0257 mmol) und K_2CO_3 (139 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 3/1→2/1→1/1) ergibt **95n** (139 mg, 93 %) als braunes, hochviskoses Öl.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.52 (m, 1H), 7.95 (md, J = 7.8 Hz, 1H), 7.79 (s, br, 1H), 7.46-7.40 (m, 2H), 7.34-7.30 (m, 6H), 7.19 (s, 1H), 7.00 (mdd, J = 6.8, 5.0 Hz, 1H), 6.70 (md, J = 8.0 Hz, 1H), 2.50 (s, 3H).

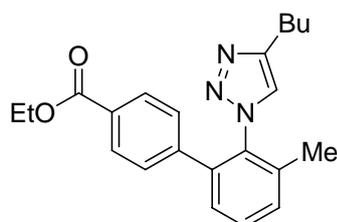
^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 197.8 (C_q), 156.1 (C_q), 149.4 (CH), 144.7 (C_q), 142.0 (C_q), 140.3 (C_q), 137.5 (C_q), 135.4 (CH), 134.9 (CH), 130.2 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 123.8 (CH), 121.4 (CH), 26.6 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1682 (s), 1582 (m), 1461 (m), 1423 (m), 1355 (m), 1254 (s), 761 (s), 740 (m), 693 (vs), 582 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 299 (90) [M^+], 298 (100), 255 (20), 254 (20), 222 (5), 180 (5), 142 (6), 126 (14).

HR-MS (EI) für $C_{21}H_{17}NO$: berechnet: 299.1310, gefunden: 299.1320.

Darstellung von 2'-(4-*n*-Butyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3'-methylbiphenyl-4-carbonsäureethylester (**114a**)



Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (213 mg, 0.989 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (282 mg, 1.53 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (16.0 mg, 0.0261 mmol), PCy_3 (**13a**) (28.0 mg, 0.0998 mmol) und K_2CO_3 (276 mg, 2.00 mmol) in NMP

(2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 6/1→4/1) ergibt **114a** (339 mg, 94 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (md, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.53 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.42 (md, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.36 (md, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.13 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.04 (s, 1H), 4.35 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.72 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.52 (tt, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.13 (tq, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.82 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

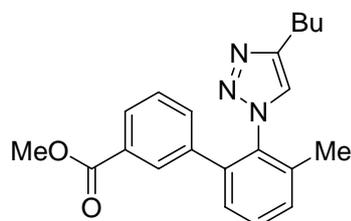
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.0 (C_q), 147.1 (C_q), 141.8 (C_q), 138.6 (C_q), 136.2 (C_q), 134.0 (C_q), 131.0 (CH), 130.6 (CH), 129.9 (C_q), 129.6 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 124.1 (CH), 61.1 (CH₂), 31.1 (CH₂), 24.3 (CH₂), 21.7 (CH₂), 17.7 (CH₃), 14.3 (CH₃), 13.6 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2957 (m), 1710 (s, br), 1611 (m), 1481 (m), 1367 (m), 1270 (s, br), 1181 (m), 1101 (s), 1039 (m), 1022 (m), 794 (m), 771 (s), 708 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 363 (1) [M⁺], 335 (58), 318 (15), 306 (39), 292 (76), 279 (25), 262 (68), 248 (39), 220 (100), 165 (37), 124 (11).

HR-MS (ESI) für C₂₂H₂₆N₃O₂ [(M+H)⁺]: berechnet: 364.2020, gefunden: 364.2020.

Darstellung von 2'-(4-*n*-Butyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3'-methylbiphenyl-3-carbonsäuremethylester (**114b**)



Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (215 mg, 1.00 mmol) mit 3-Chlorbenzoesäuremethylester (**9p**) (253 mg, 1.53 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.4 mg, 0.0251 mmol), PCy₃ (**13a**) (28.3 mg, 0.101 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 135 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 7/1→5/1) ergibt **114b** (184 mg, 53 %) als braunes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.91-7.85 (m, 2H), 7.48 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.40-7.33 (m, 2H), 7.26-7.14 (m, 2H), 6.96 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 2.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.53-1.43 (m, 2H), 1.15 (tq, *J* = 7.5, 7.4 Hz, 2H), 0.82 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

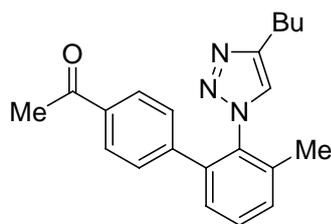
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.7 (C_q), 148.0 (C_q), 138.6 (C_q), 138.1 (C_q), 136.3 (C_q), 134.7 (C_q), 132.6 (CH), 130.6 (CH), 130.2 (C_q), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 123.1 (CH), 52.2 (CH₃), 31.4 (CH₂), 25.0 (CH₂), 21.8 (CH₂), 17.7 (CH₃), 13.7(CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2954 (m), 1724 (s), 1480 (w), 1437 (m), 1315 (m), 1285 (w), 1258 (s), 1119 (m), 1039 (m), 760 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 349 (1) [M⁺], 321 (44), 306 (25), 278 (100), 265 (13), 246 (14), 234 (67), 218 (47), 192 (6), 165 (44), 144 (13), 124 (7), 108 (5), 91 (6), 69 (7), 57 (7), 43 (16).

HR-MS (ESI) für C₂₁H₂₄N₃O₂ [(M+H)⁺]: berechnet: 350.1863, gefunden: 350.1863.

Darstellung von 1-[2'-(4-*n*-Butyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3'-methylbiphenyl-4-yl]ethanon (114c)



Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (215 mg, 0.999 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (240 mg, 1.55 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.4 mg, 0.0251 mmol), PCy₃ (**13a**) (31.0 mg, 0.111 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 5/1→3/1) ergibt **114c** (181 mg, 54 %) als schwach braunen Feststoff.

Schmb.: 85-87 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.45 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.94 (s, 1H), 2.60 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.46 (quint, J = 7.5 Hz, 2H), 1.15-1.10 (m, 2H), 0.77 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

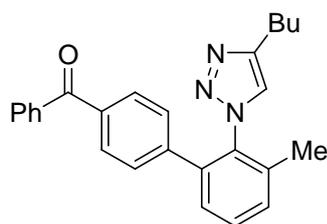
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 197.4 (C_q), 148.0 (C_q), 142.6 (C_q), 138.4 (C_q), 136.8 (C_q), 135.9 (C_q), 134.5 (C_q), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 123.0 (CH), 31.3 (CH₂), 26.5 (CH₃), 24.9 (CH₂), 21.7 (CH₂), 17.6 (CH₃), 13.6 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2929 (m), 1683 (s), 1607 (m), 1481 (m), 1358 (m), 1267 (s), 1040 (m), 838 (m), 794 (m), 737 (m), 602 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 333 (5) [M⁺], 305 (27), 265 (42), 249 (10), 220 (100), 218 (11), 165 (15), 43 (35).

HR-MS (ESI) für C₂₁H₂₄N₃O [(M+H)⁺]: berechnet: 334.1914, gefunden: 334.1915.

Darstellung von [2'-(4-*n*-Butyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3'-methylbiphenyl-4-yl]phenylmethanon (114d)



Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (219 mg, 1.02 mmol) mit (4-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9s**) (326 mg, 1.50 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.3 mg, 0.0250 mmol), PCy₃ (**13a**) (27.8 mg, 0.0991 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 135 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 7/1→5/1) ergibt **114d** (202 mg, 50 %) als rotes, hochviskoses Öl.

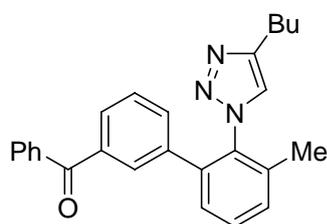
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75-7.71 (m, 2H), 7.66 (dt, J = 8.3, 1.9 Hz, 2H), 7.61-7.35 (m, 6H), 7.20 (dt, J = 8.3, 1.9 Hz, 2H), 7.01 (s, 1H), 2.65 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.58-1.48 (m, 2H), 1.27-1.15 (m, 2H), 0.83 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 196.0 (C_q), 148.1 (C_q), 142.0 (C_q), 138.5 (C_q), 137.3 (C_q), 136.5 (C_q), 136.4 (C_q), 134.6 (C_q), 132.4 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 123.0 (CH), 31.4 (CH₂), 25.0 (CH₂), 21.9 (CH₂), 17.7 (CH₃), 13.7 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2956, 2930, 1659, 1606, 1481, 1315, 1278, 1039, 786, 742, 703

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 395 (1) [M⁺], 394 (1), 367 (25), 324 (23), 311 (14), 278 (11), 262 (6), 218 (6), 165 (6), 105 (100), 77 (29).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₂₆N₃O [(M+H)⁺]: berechnet: 396.2076, gefunden: 396.2071.

Darstellung von [2'-(4-*n*-Butyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3'-methylbiphenyl-3-yl]phenylmethanon (114e)

Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (215 mg, 0.999 mmol) mit (3-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9q**) (327 mg, 1.51 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.5 mg, 0.0253 mmol), PCy₃ (**13a**) (28.2 mg, 0.101 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 135 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1→5/1→4/1) ergibt **114e** (317 mg, 80 %) als rotes, hochviskoses Öl.

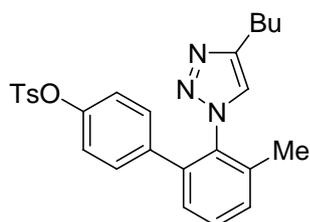
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.71-7.66 (m, 3H), 7.62-7.56 (m, 2H), 7.52-7.45 (m, 3H), 7.39-7.22 (m, 4H), 7.03 (s, 1H), 2.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.57-1.47 (m, 2H), 1.18 (tq, *J* = 7.5, 7.4 Hz, 2H), 0.83 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 196.2 (C_q), 148.0 (C_q), 138.7 (C_q), 138.1 (C_q), 137.6 (C_q), 137.2 (C_q), 136.4 (C_q), 134.7 (C_q), 132.6 (CH), 132.1 (CH), 130.6 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 123.1 (CH), 31.4 (CH₂), 25.0 (CH₂), 21.9 (CH₂), 17.7 (CH₃), 13.7 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2860 (m), 1653 (s), 1597 (s), 1576 (m), 1447 (m), 1320 (s), 1174 (m), 1039 (s), 783 (m), 724 (s), 648 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 395 (1) [M⁺], 367 (32), 352 (6), 324 (26), 311 (9), 262 (4), 218 (9), 165 (5), 105 (100), 77 (37).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₂₆N₃O [(M+H)⁺]: berechnet: 396.2070, gefunden: 396.2071.

Darstellung von Toluol-4-sulfonsäure-2'-(4-*n*-butyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3'-methylbiphenyl-4-ylester (114f)

Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (216 mg, 1.00 mmol) mit Toluol-4-sulfonsäure-4-chlorphenylester (**9r**) (426 mg, 1.51 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.4 mg, 0.0251 mmol), PCy₃ (**13a**) (28.3 mg, 0.101 mmol) und K₂CO₃ (277 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 135 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 4/1→3/1) ergibt **114f** (231 mg, 50 %) als gelbes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (dt, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 7.46 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.37-7.27 (m, 4H), 6.99 (md, *J* = 9.4 Hz, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.81 (md, *J* = 9.4 Hz, 2H), 2.63 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.59-1.48 (m, 2H), 1.24 (tq, *J* = 7.5, 7.4 Hz, 2H), 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

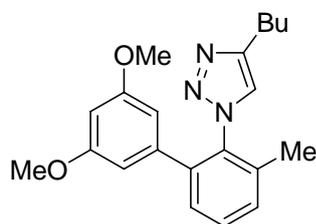
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.1 (C_q), 148.1 (C_q), 145.5 (C_q), 138.2 (C_q), 136.7 (C_q), 136.4 (C_q), 134.6 (C_q), 132.4 (C_q), 130.5 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 122.9 (CH), 122.2 (CH), 31.4 (CH₂), 25.1 (CH₂), 22.0 (CH₂), 21.7 (CH₃), 17.6 (CH₃), 13.7 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2860 (m), 1597 (m), 1506 (s), 1374 (m, br), 1201 (m), 1094 (m), 1039 (m), 1019 (m), 877 (m, br), 667 (w).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 460 (1) [(M-H)⁺], 433 (29), 390 (14), 278 (100), 262 (6), 234 (47), 210 (8), 192 (5), 155 (18), 139 (5), 91 (37).

HR-MS (ESI) für C₂₆H₂₈N₃O₃S [(M+H)⁺]: berechnet: 462.1846, gefunden: 462.1846.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-(3',5'-dimethoxy-3-methylbiphenyl-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol (**114g**)



Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (215 mg, 1.00 mmol) mit 1-Chlor-3,5-dimethoxybenzol (**9t**) (259 mg, 1.50 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.5 mg, 0.0253 mmol), PCy₃ (**13a**) (27.9 mg, 0.0995 mmol) und K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 135 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1→7/1→5/1) ergibt **114g** (158 mg, 45 %) als braunes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.48-7.42 (m, 1H), 7.37-7.34 (m, 2H), 6.96 (s, 1H), 6.32 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 6.21 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 3.65 (s, 6H), 2.65 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.57-1.47 (m, 2H), 1.18 (tq, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.86 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

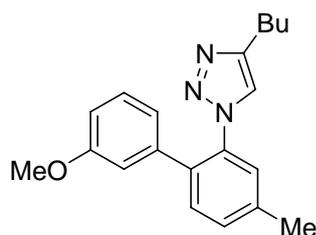
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.4 (C_q), 147.9 (C_q), 139.7 (C_q), 139.3 (C_q), 136.2 (C_q), 134.5 (C_q), 130.3 (CH), 129.9 (CH), 127.9 (CH), 123.2 (CH), 106.0 (CH), 100.1 (CH), 55.3 (CH₃), 31.5 (CH₂), 25.0 (CH₂), 21.8 (CH₂), 17.8 (CH₃), 13.7 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2933 (m), 1597 (s), 1456 (m), 1425 (m), 1351 (w), 1205 (s), 1156 (vs), 1064 (m), 1039 (m), 848 (w), 790 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 351 (21) [M⁺], 322 (19), 308 (19), 280 (100), 264 (27), 252 (12), 222 (5), 197 (5), 181 (3), 153 (3), 115 (2).

HR-MS (ESI) für C₂₁H₂₆N₃O₂ [(M+H)⁺]: berechnet: 352.2020, gefunden: 352.2019.

Darstellung von 4-*n*-Butyl-1-(3'-methoxy-4-methylbiphenyl-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol (**114h**)



Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(3-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63e**) (209 mg, 0.971 mmol) mit 1-Chlor-3-methoxybenzol (**9c**) (218 mg, 1.53 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (15.7 mg, 0.0256 mmol), PCy₃ (**13a**) (28.4 mg, 0.101 mmol) und K₂CO₃ (278 mg, 2.01 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 135 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1 → 7/1 → 5/1) ergibt **114h** (264 mg, 85 %) als braunes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (m, 1H), 7.41-7.32 (m, 2H), 7.17 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.81 (ddd, J = 8.3, 2.6, 0.99 Hz, 1H), 6.67 (md J = 7.6 Hz, 1H), 6.54-6.53 (m, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.61 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.54-1.44 (m, 2H), 1.20 (tq, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 0.85 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

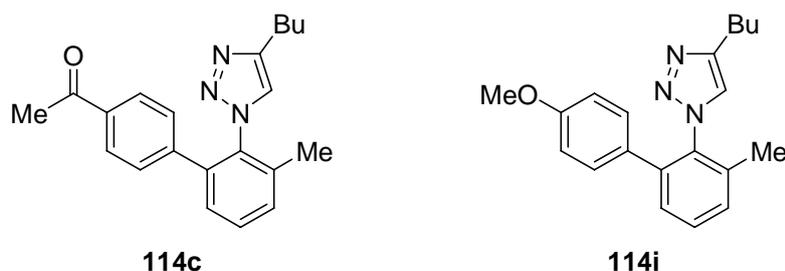
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (C_q), 147.9 (C_q), 138.9 (C_q), 138.8 (C_q), 135.0 (C_q), 133.8 (C_q), 130.6 (CH), 130.3 (CH), 129.5 (CH), 127.0 (CH), 123.0 (CH), 120.8 (CH), 113.7 (CH), 113.3 (CH), 55.1 (CH₃), 31.4 (CH₂), 25.0 (CH₂), 21.8 (CH₂), 20.9 (CH₃), 13.7 (CH₃).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2859 (m), 1601 (m), 1513 (m), 1481 (s), 1430 (m), 1302 (m), 1223 (s), 1039 (s), 825 (m), 788 (m), 702 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 321 (9) [M^+], 292 (55), 278 (16), 262 (6), 250 (100), 234 (13), 224 (6), 207 (20), 181 (9), 165 (7), 153 (10), 144 (8), 91 (4).

HR-MS (ESI) für $C_{20}H_{24}N_3O$ [$(M+H)^+$]: berechnet: 322.1914, gefunden: 322.1912.

Konkurrenzexperiment zwischen 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) und 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**)



Nach AAV 5 wird 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (219 mg, 1.02 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (233 mg, 1.51 mmol), 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (216 mg, 1.51 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})_2]$ (15.4 mg, 0.0251 mmol), PCy_3 (**13a**) (28.3 mg, 0.101 mmol) und K_2CO_3 (276 mg, 2.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 22 h bei 135 °C umgesetzt (GC-Umsatz: 47 % **114c**, 17 % **114i**). Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1 → 7/1 → 5/1 → 3/1) ergibt **114c** (138 mg, 41 %) als braunen Feststoff und **114i** (49 mg, 15 %) als braunes, hochviskoses Öl.

4-*n*-Butyl-1-(4'-methoxy-3-methylbiphenyl-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol (**114i**):

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.45-7.40 (m, 1H), 7.33-7.28 (m, 2H), 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.73 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.64 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.52 (quint, J = 7.6 Hz, 2H), 1.25-1.13 (m, 2H), 0.85 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

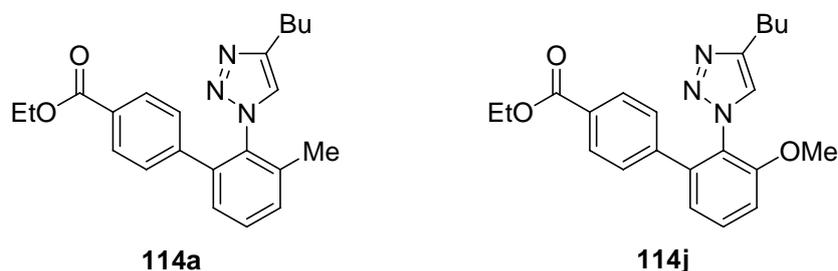
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.0 (C_q), 147.8 (C_q), 139.2 (C_q), 136.1 (C_q), 134.6 (C_q), 130.1 (C_q), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 129.4 (CH), 128.1 (CH), 123.1 (CH), 113.6 (CH), 55.1 (CH_3), 31.4 (CH_2), 25.0 (CH_2), 21.8 (CH_2), 17.7 (CH_3), 13.7 (CH_3).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2957 (m), 2932 (m), 1611 (m), 1516 (s), 1480 (m), 1468 (m), 1291 (m), 1252 (vs), 1179 (m), 1039 (s), 835 (m), 789 (m), 737 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 321 (3) [M^+], 292 (17), 278 (8), 250 (30), 237 (10), 180 (18), 144 (100), 131 (8), 91 (43), 65 (14).

HR-MS (ESI) für $C_{20}H_{24}N_3O$ [$(M+H)^+$]: berechnet: 322.1914, gefunden: 322.1915.

Konkurrenzexperiment zwischen 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (63c) und 4-*n*-Butyl-1-(2-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (63d)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenk-Rohr werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.5 mg, 0.0253 mmol), PCy_3 (**13a**) (28.1 mg, 0.100 mmol), K_2CO_3 (278 mg, 2.01 mmol), 4-*n*-Butyl-1-(2-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63c**) (250 mg, 1.16 mmol), 4-*n*-Butyl-1-(2-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**63d**) (274 mg, 1.18 mmol) und 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (186 mg, 1.01 mmol) in NMP (2.0 mL) suspendiert und 22 h auf 135 °C erhitzt (GC-Umsatz: 6 % **114a**, 71 % **114j**). Die erkaltete Reaktionsmischung wird in MTBE (50 mL) und H_2O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit MTBE (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 10/1 → 7/1 → 3/1 → 2/1 → 1/1) ergibt **114a** (22 mg, 6 %) als braunes Öl und **114j** (335 mg, 87 %) als schwach braunen Feststoff.

2'-(4-*n*-Butyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3'-methoxybiphenyl-4-carbonsäureethylester (114j):

Schmb.: 112-114 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.07 (s, 1H), 4.33 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.66 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.53 (quint, J = 7.6 Hz, 2H), 1.35 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.18 (qt, J = 7.6, 7.6 Hz, 2H), 0.83 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

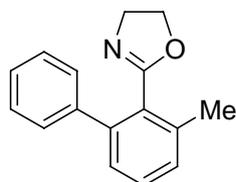
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 166.2 (C_q), 155.1 (C_q), 147.6 (C_q), 141.9 (C_q), 140.0 (C_q), 130.9 (CH), 129.6 (C_q), 129.4 (CH), 128.2 (CH), 124.4 (C_q), 123.8 (CH), 122.0 (CH), 111.5 (CH), 60.9 (CH_2), 56.2 (CH_3), 31.3 (CH_2), 25.0 (CH_2), 21.9 (CH_2), 14.2 (CH_3), 13.7 (CH_3).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2958 (m), 1714 (vs), 1586 (m), 1492 (m), 1474 (m), 1367 (m), 1181 (m), 1103 (m), 1016 (m), 771 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 379 (3) [M^+], 351 (80), 322 (22), 308 (100), 278 (21), 264 (19), 236 (55), 221 (18), 206 (12), 43 (26).

HR-MS (ESI) für $C_{22}H_{26}N_3O_3$ [$(M+H)^+$]: berechnet: 380.1969, gefunden: 380.1968.

Darstellung von 2-(3-Methylbiphenyl-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (115a)



Nach AAV 6 wird 2-(2-Methylphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77a**) (162 mg, 1.00 mmol) mit Chlorbenzol (**9g**) (134 mg, 1.19 mmol), $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.6 mg, 0.0254 mmol), **22e** (32.1 mg, 0.101 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 21 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/Et_2O = 2/1 \rightarrow 1/1$) ergibt **115a** (221 mg, 93 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 73-74 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.44\text{-}7.21$ (m, 6H), 7.24-7.21 (m, 2H), 4.13 (mt, $J = 9.4$ Hz, 2H), 3.86 (mt, $J = 9.4$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 164.4$ (C_q), 142.0 (C_q), 141.2 (C_q), 137.5 (C_q), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (C_q), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 67.1 (CH_2), 55.1 (CH_2), 19.8 (CH_3).

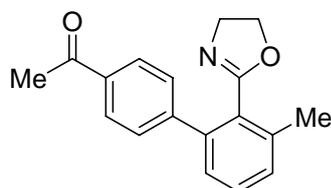
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3062 (m), 2961 (m), 2924 (m), 2873 (m), 1664 (vs), 1462 (s), 1253 (m), 1236 (s), 1044 (vs), 934 (s), 764 (vs), 701 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 237 (15) [M^+], 236 (100), 192 (6), 178 (2), 165 (4).

HR-MS (EI) für $C_{16}H_{15}NO$: berechnet: 237.1154, gefunden: 237.1124.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹³⁷

Darstellung von 1-[2'-(4,5-Dihydrooxazol-2-yl)-3'-methylbiphenyl-4-yl]ethanon (115b)



Nach AAV 6 wird 2-(2-Methylphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77a**) (155 mg, 0.963 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (181 mg, 1.17 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.5 mg, 0.0253 mmol), **22e** (31.8 mg, 0.0999 mmol) und K_2CO_3 (276 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1→1/2→0/1) ergibt **115b** (251 mg, 93 %) als braunen Feststoff.

Schmp.: 86-87 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.96 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (md, J = 8.6 Hz, 2H), 7.42-7.33 (m, 1H), 7.30-7.18 (m, 2H), 4.15 (t, J = 8.7 Hz, 2H), 3.85 (t, J = 8.7 Hz, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 197.8 (C_q), 164.1 (C_q), 146.2 (C_q), 140.8 (C_q), 137.8 (C_q), 135.8 (C_q), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (C_q), 127.0 (CH), 67.2 (CH_2), 55.1 (CH_2), 25.6 (CH_3), 19.8 (CH_3).

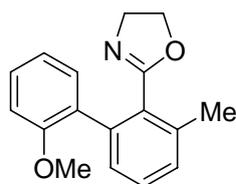
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3064 (w), 2878 (w), 1679 (vs), 1662 (s), 1606 (m), 1402 (m), 1357 (m), 1269 (s), 1253 (m), 1045 (s), 932 (m), 788 (s), 603 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 279 (17) [M^+], 278 (100), 234 (3), 165 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: berechnet: 279.1259, gefunden: 279.1224.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹³⁷

Darstellung von 2-(2'-Methoxy-3-methylbiphenyl-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (**115c**)



Nach AAV 6 wird 2-(2-Methylphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77a**) (154 mg, 0.955 mmol) mit 1-Chlor-2-methoxybenzol (**9m**) (169 mg, 1.19 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.4 mg, 0.0251 mmol), **22e** (32.1 mg, 0.101 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1→1/3→1/5) ergibt **115c** (172 mg, 67 %) als schwach gelbes, hochviskoses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.36-7.18 (m, 5H), 6.98-6.90 (m, 2H), 4.05 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 3.79 (mt, J = 9.3 Hz, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.43 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.4$ (C_q), 156.5 (C_q), 138.7 (C_q), 137.2 (C_q), 130.7 (CH), 130.2 (C_q), 129.0 (CH), 128.9 (C_q), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 120.1 (CH), 110.6 (CH), 66.9 (CH_2), 55.6 (CH_3), 55.1 (CH_2), 20.1 (CH_3).

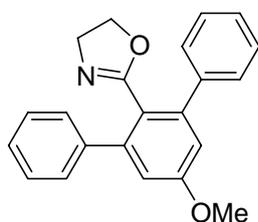
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2959 (m), 2894 (m), 1660 (s), 1498 (m), 1468 (m), 1252 (s), 1240 (vs), 1042 (s), 938 (m), 763 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 266 $[(\text{M-H})^+]$ (1), 236 (100), 192 (15), 165 (6), 152 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ $[(\text{M-H})^+]$: berechnet: 266.1181, gefunden: 266.1170.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹³⁷

Darstellung von 2-(5'-Methoxy-1,1';3',1''-terphenyl-2'-yl)-4,5-dihydrooxazol (116)



Nach AAV 6 wird 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77b**) (177 mg, 0.999 mmol) mit Chlorbenzol (**9g**) (249 mg, 2.21 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.6 mg, 0.0255 mmol), **22e** (32.2 mg, 0.101 mmol) und K_2CO_3 (414 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 3/1 \rightarrow 1/1$) ergibt **116** (188 mg, 57 %) als hellbraunen Feststoff.

Schmp.: 145 °C.

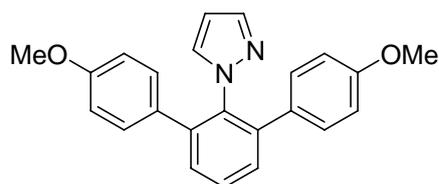
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47\text{-}7.43$ (m, 4H), 7.41-7.31 (m, 6H), 6.93 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.85 (mt, $J = 9.2$ Hz, 2H), 3.56 (mt, $J = 9.2$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.1$ (C_q), 159.9 (C_q), 144.0 (C_q), 141.0 (C_q), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.3 (CH), 120.2 (C_q), 114.3 (CH), 67.1 (CH_2), 55.4 (CH_3), 55.0 (CH_2).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2963 (w), 2892 (w), 2860 (w), 1648 (s), 1598 (s), 1574 (m), 1343 (s), 1212 (s), 1181 (m), 1039 (vs), 938 (m), 782 (m), 767 (m), 702 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 329 (25) $[\text{M}^+]$, 328 (100), 285 (5), 269 (4), 254 (3), 241 (8), 228 (4), 164 (3).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ $[(\text{M-H})^+]$: berechnet: 328.1338, gefunden: 328.1349.

Darstellung von 1-(4,4''-Dimethoxy-1,1';3',1''-terphenyl-2'-yl)-1H-pyrazol (117a)

Nach AAV 6 wird 1-Phenyl-1H-pyrazol (**82a**) (141 mg, 0.978 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (313 mg, 2.20 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (15.2 mg, 0.0248 mmol), **35a** (42.6 mg, 0.0999 mmol) und K_2CO_3 (415 mg, 3.00 mmol) in NMP (2.0 mL) 24 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 5/1→3/1→2/1) ergibt **117a** (289 mg, 81 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 151 °C.

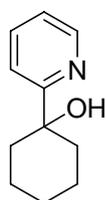
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.55-7.50 (m, 1H), 7.45-7.42 (m, 3H), 7.09 (dd, J = 2.4, 0.6 Hz, 1H), 7.03 (dt, J = 9.6, 2.5 Hz, 4H), 6.77 (dt, J = 9.6, 2.5 Hz, 4H), 6.10-6.09 (m, 1H), 3.77 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 158.8 (C_q), 140.1 (C_q), 139.2 (CH), 136.2 (C_q), 132.4 (CH), 131.1 (C_q), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 113.5 (CH), 106.0 (CH), 55.1 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2955 (w), 2838 (w), 1608 (s), 1515 (vs), 1462 (s), 1280 (m), 1241 (vs), 1183 (s), 1039 (m), 1030 (m), 835 (m), 800 (s), 762 (s), 567 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 356 (66) [M^+], 355 (100), 341 (6), 311 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$: berechnet: 356.1525, gefunden: 356.1502.

Darstellung von 1-(Pyridin-2-yl)cyclohexanol (120)

Aluminium-Granulat (1.51 g, 56.0 mmol) und HgCl_2 (0.100 g, 36.8 mmol) werden in einem 50 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum 15 min auf 120 °C erhitzt. Anschließend werden je 20 % des Pyridins (**118**) (9.45 g, 119 mmol) und des Cyclohexanons (**119**) (8.83 g, 90.0 mmol) unter starkem Rühren zugegeben. Nach dem Beginn der exothermen Reaktion (gegebenenfalls wird der Reaktionsbeginn durch kurzzeitiges Erhitzen

ausgelöst) wird das restliche Pyridin (**118**) zugegeben und über eine Spritze das restliche Cyclohexanon (**119**) so zugetropft, dass die Reaktionsmischung eigenständig siedet. Anschließend wird die erkaltende Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt und in Et₂O (100 mL) und NaOH (100 mL, 2 N in H₂O) aufgenommen. Die wässrige Phase wird mit Et₂O (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 15/1→10/1→8/1→5/1) ergibt **120** (4.31 g, 27 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 41-42 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.51 (md, *J* = 4.9 Hz, 1H), 7.69 (mt, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.39 (md, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.19-7.16 (m 1H), 4.91 (s, 1H), 1.91-1.65 (m, 9H), 1.37-1.26 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.0 (C_q), 147.4 (CH), 136.9 (CH), 121.8 (CH), 118.9 (CH), 72.7 (C_q), 38.5 (CH₂), 25.6 (CH₂), 22.1 (CH₂).

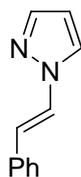
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2935 (vs), 2859 (m), 2364 (m), 2339 (m), 1594 (s), 1433 (s), 1399 (m), 1156 (m), 1144 (m), 983 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 177 (9) [M⁺], 159 (13), 149 (21), 134 (100), 122 (25), 106 (43), 93 (26), 79 (59).

HR-MS (EI) für C₁₁H₁₅NO: berechnet: 177.1154, gefunden: 177.1141.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁸⁸

Darstellung von (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 25 mL-Schlenk-Kolben werden 1*H*-Pyrazol (**112**) (340 mg, 4.99 mmol), Cu₂O (36.5 mg, 0.255 mmol) und Cs₂CO₃ (3.29 g, 10.1 mmol), dann *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin (**103**) (92.2 mg, 1.05 mmol) und zuletzt 2-Bromvinylbenzol (**123**) (1.84 g, 10.1 mmol) in Acetonitril (3.0 mL) suspendiert bzw. gelöst und 21 h bei 80 °C gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in Et₂O (60 mL) und H₂O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit Et₂O (2 × 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über

Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 50/1→30/1→10/1) ergibt **124** (822 mg, 97 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 53-55 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.54 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 7.47-7.43 (m, 2H), 7.40-7.34 (m, 2H), 7.30-7.25 (m, 1H), 7.08 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 6.41 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.1 (CH), 135.0 (C_q), 128.8 (CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (CH), 116.9 (CH), 107.2 (CH).

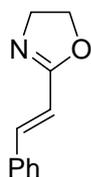
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1655 (m), 1440 (s), 1391 (vs), 1228 (m), 1046 (m), 967 (m), 937 (s), 760 (m), 745 (vs), 689 (s), 607 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 170 (52) [M⁺], 169 (100), 142 (6), 115 (7), 102 (48), 85 (7), 77 (7).

HR-MS (EI) für C₁₁H₁₀N₂: berechnet: 170.0844, gefunden: 170.0848.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁵⁹

Darstellung von (*E*)-2-Styryl-4,5-dihydrooxazol (**125**)



In einem mit Septum und Magnetrührstäbchen versehenen, ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 500 mL-Schlenk-Kolben wird *N*-(2-Hydroxyethyl)zimtsäureamid (**127**) (2.87 g, 15.0 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (200 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von abs. Triethylamin (3.05 g, 30.1 mmol) und Methansulfonylchlorid (**128**) (1.74 g, 15.2 mmol) wird langsam auf RT erwärmt und 15 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird in CH₂Cl₂ (100 mL) und ges. wässriger NaHCO₃-Lösung (100 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wird mit CH₂Cl₂ (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (Et₂O) ergibt **125** (1.63 g, 63 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 56-57 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.47 (m, 2H), 7.39-7.30 (m, 4H), 6.64 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 4.34 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 3.99 (t, J = 9.3 Hz, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 164.3 (C_q), 139.7 (CH), 135.2 (C_q), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 127.4 (CH), 115.2 (CH), 67.2 (CH₂), 54.9 (CH₂).

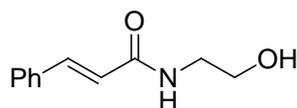
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3025 (w), 2876 (w), 1651 (s), 1608 (m), 1450 (m), 1362 (m), 1244 (m), 1203 (m), 978 (s), 957 (s), 910 (m), 750 (vs), 691 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 173 (22) [M⁺], 172 (100), 128 (18), 115 (19), 102 (4), 77 (5).

HR-MS (EI) für C₁₁H₁₁NO: berechnet: 173.0841, gefunden: 173.0831.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁶⁰

Darstellung von *N*-(2-Hydroxyethyl)zimtsäureamid (**127**)



In einem 1 L-Rundkolben werden Zimtsäurechlorid (**126**) (8.29 g, 49.9 mmol) und 2-Aminoethanol (**111**) (3.05 g, 50.0 mmol) in CH₂Cl₂ (150 mL) gelöst, anschließend ges. wässrige Na₂CO₃-Lösung (450 mL) zugegeben und 15 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe ges. wässriger NaCl-Lösung (200 mL) wird die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus EtOAc (ca. 30 mL) ergibt **127** (8.25 g, 87 %) als farblose Kristalle.

Schmb. : 71-72 °C.

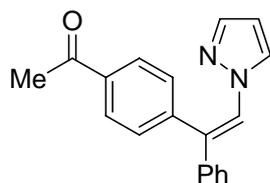
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.63 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 7.49-7.44 (m, 2H), 7.36-7.31 (m, 3H), 6.44 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 6.41 (s, br, 1H), 3.79 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 3.58-3.53 (m, 2H), 2.62 (s, br, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 167.1 (C_q), 141.5 (CH), 134.6 (C_q), 129.8 (CH), 128.8 (CH), 127.8 (CH), 120.2 (CH), 62.3 (CH₂), 42.7 (CH₂).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 191 (9) [M⁺], 172 (37), 146 (13), 131 (100), 115 (10), 103 (39), 77 (20).

HR-MS (EI) für C₁₁H₁₃NO₂: berechnet: 191.0946, gefunden: 191.0946.

Die analytischen Daten stehen im Einklang mit den publizierten Werten.¹⁶⁰

Darstellung von (Z)-1-{4-[1-Phenyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)vinyl]phenyl}ethanon (133a)

Nach AAV 7 wird (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**) (85.1 mg, 0.500 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (100 mg, 0.647 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (16.0 mg, 0.0502 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 5/1→2/1) ergibt **133a** (85 mg, 59 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 74-75 °C.

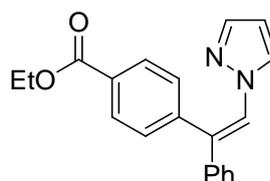
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (dt, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.37-7.31 (m, 5H), 7.29-7.25 (m, 2H), 6.89 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.13 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 2.64 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.5 (C_q), 143.1 (C_q), 140.5 (CH), 139.5 (C_q), 136.6 (C_q), 130.6 (C_q), 130.3 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 126.0 (CH), 106.9 (CH), 26.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1680 (s), 1602 (m), 1440 (m), 1392 (s), 1262 (s), 834 (m), 758 (m), 749 (vs), 694 (s), 628 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 288 (63) [M⁺], 287 (100), 273 (4), 244 (4), 171 (9), 165 (5), 144 (4), 136 (3).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₆N₂O: berechnet: 288.1263, gefunden: 288.1242.

Darstellung von (Z)-4-[1-Phenyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)vinyl]benzoesäureethylester (133b)

Nach AAV 7 wird (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**) (85.1 mg, 0.500 mmol) mit 4-Chlorbenzoesäureethylester (**9h**) (112 mg, 0.607 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (137 mg, 0.991 mmol) in NMP

(1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→7/1→5/1) ergibt **133b** (81 mg, 51 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 147-148 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (dt, *J* = 8.5, 1.8 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.36-7.25 (m, 7H), 6.87 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.12 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 4.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

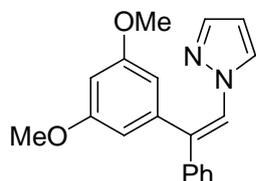
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.2 (C_q), 142.8 (C_q), 140.4 (CH), 139.5 (C_q), 130.5 (C_q), 130.2 (CH), 130.2 (CH), 130.0 (C_q), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (CH), 126.0 (CH), 106.9 (CH), 61.1 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1710 (s), 1393 (m), 1272 (s), 1114 (m), 1102 (m), 1091 (m), 1021 (m), 860 (m), 754 (s), 744 (m), 709 (m), 691 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 318 (67) [M⁺], 317 (100), 289 (11), 273 (6), 171 (7), 165 (8), 144 (13), 136 (8), 131 (7), 119 (6), 69 (17).

HR-MS (EI) für C₂₀H₁₈N₂O₂: berechnet: 318.1368, gefunden: 318.1345.

Darstellung von (*Z*)-1-[2-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-phenylvinyl]-1*H*-pyrazol (**133c**)



Nach AAV 7 wird (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**) (85.1 mg, 0.500 mmol) mit 1-Chlor-3,5-dimethoxybenzol (**9t**) (104 mg, 0.603 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→5/1→3/1) ergibt **133c** (137 mg, 89 %) als schwach gelben Feststoff.

Schmb.: 77-78 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.57 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.33-7.28 (m, 5H), 6.97 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.49 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.37 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.13 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 3.73 (s, 6H).

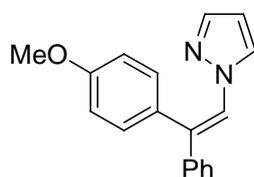
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 161.4 (C_q), 140.0 (CH), 139.7 (C_q), 139.6 (C_q), 130.5 (C_q), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 125.4 (CH), 107.5 (CH), 106.7 (CH), 100.5 (CH), 55.4 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1585 (s), 1441 (m), 1392 (m), 1210 (m), 1192 (m), 1153 (vs), 1058 (m), 1046 (m), 755 (m), 742 (s), 708 (s), 695 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 306 (100) [M^+], 291 (17), 238 (71), 223 (6), 204 (6), 162 (12), 153 (8).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$: berechnet: 306.1368, gefunden: 306.1368.

Darstellung von (Z)-1-[2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylvinyl]-1H-pyrazol (**133d**)



Nach AAV 7 wird (*E*)-1-Styryl-1H-pyrazol (**124**) (85.1 mg, 0.500 mmol) mit 1-Chlor-4-methoxybenzol (**9a**) (90.5 mg, 0.635 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.8 mg, 0.0127 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1 \rightarrow 8/1 \rightarrow 7/1) ergibt **133d** (83 mg, 60 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 108-109 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.56 (md, J = 1.8 Hz, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.33-7.29 (m, 5H), 7.12 (dt, J = 8.8, 2.5 Hz, 2H), 6.95-6.91 (m, 3H), 6.11 (mt, J = 2.2 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H).

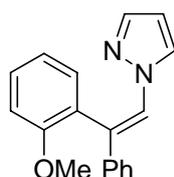
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.4 (C_q), 140.4 (C_q), 139.9 (CH), 131.1 (CH), 130.9 (C_q), 129.9 (C_q), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 125.2 (CH), 114.4 (CH), 106.4 (CH), 55.2 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1604 (m), 1508 (m), 1440 (m), 1391 (s), 1246 (s), 1028 (m), 839 (m), 752 (vs), 740 (m), 701 (s), 627 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 276 (100) [M^+], 181 (5), 174 (6), 165 (12), 152 (8), 132 (29).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$: berechnet: 276.1263, gefunden: 276.1253.

Darstellung von (Z)-1-[2-(2-Methoxyphenyl)-2-phenylvinyl]-1H-pyrazol (133e)



Nach AAV 7 wird (*E*)-1-Styryl-1*H*-pyrazol (**124**) (80.2 mg, 0.471 mmol) mit 1-Chlor-2-methoxybenzol (**9m**) (86.6 mg, 0.607 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→7/1→5/1) ergibt **133e** (76 mg, 58 %) als gelben Feststoff.

Schmb.: 76-78 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 (s, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.44-7.39 (m, 1H), 7.33-7.27 (m, 5H), 7.16 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.05-6.99 (m, 2H), 6.89 (md, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.10-6.09 (m, 1H), 3.64 (s, 3H).

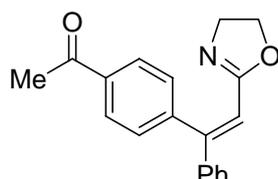
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 157.3 (C_q), 239.9 (C_q), 139.8 (CH), 131.3 (CH), 129.8 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 126.6 (C_q), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (C_q), 121.3 (CH), 111.6 (CH), 106.5 (CH), 55.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1646 (m), 1490 (m), 1434 (m), 1395 (s), 1242 (m), 1217 (m), 1049 (m), 1022 (m), 803 (m), 750 (vs), 692 (s), 628 (m).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 276 (2) [M⁺], 245 (100), 165 (9), 152 (3).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₆N₂O: berechnet: 276.1263, gefunden: 276.1269.

Darstellung von (Z)-1-[4-[2-(4,5-Dihydrooxazol-2-yl)-1-phenylvinyl]phenyl]ethanon (134)



Nach AAV 7 wird (*E*)-2-Styryl-4,5-dihydrooxazol (**125**) (86.6 mg, 0.500 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (92.5 mg, 0.598 mmol), [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K₂CO₃ (139 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 24 h bei

120 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/3→0/1) ergibt **134** (25 mg, 17 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 112-114 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.34-7.30 (m, 5H), 7.25-7.23 (m, 2H), 6.58 (s, 1H), 4.06 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 3.84 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 2.64 (s, 3H).

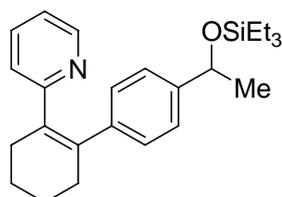
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 197.8 (C_q), 163.9 (C_q), 150.9 (C_q), 144.4 (C_q), 140.7 (C_q), 136.3 (C_q), 129.9 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 115.2 (CH), 67.4 (CH₂), 54.4 (CH₂), 26.6 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1676 (vs), 1639 (m), 1265 (vs), 987 (s), 957 (s), 831 (m), 776 (m), 697 (vs), 649 (s), 626 (s).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 291 (24) [M⁺], 290 (100), 247 (4), 203 (5), 189 (5), 43 (9).

HR-MS (EI) für C₁₉H₁₇NO₂: berechnet: 291.1259, gefunden: 291.1246.

Darstellung von 2-{2-[4-(1-Triethylsilyloxyethyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (**136a**) mit Rutheniumalkylen **130c** als Katalysator



Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (82.3 mg, 0.517 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (93.1 mg, 0.602 mmol), **130c** (20.9 mg, 0.0254 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 19 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (303 mg, 2.61 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 15/1→10/1) ergibt **136a** (174 mg, 85 %) als gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.50 (dq, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.17 (dt, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.07 (md, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.94-6.89 (m, 3H), 6.64 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 4.73 (q, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.63-2.58 (m, 2H), 2.49-2.45 (m, 2H), 1.87-1.82 (m, 4H), 1.35 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 0.86 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.54-0.45 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 161.8 (C_q), 148.6 (CH), 144.7 (C_q), 141.9 (C_q), 137.4 (C_q), 135.3 (C_q), 134.9 (CH), 128.6 (CH), 125.2 (CH), 124.8 (CH), 120.5 (CH), 70.4 (CH), 31.9 (CH_2), 29.8 (CH_2), 27.0 (CH_3), 23.2 (CH_2), 22.9 (CH_2), 6.8 (CH_3), 4.8 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2933 (m), 2875 (m), 1464 (m), 1429 (m), 1088 (s), 1029 (m), 1005 (s), 957 (s), 836 (m), 780 (s), 765 (m), 741 (vs), 724 (vs), 673 (m), 570 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 393 (100) [M^+], 378 (6), 364 (8), 276 (3), 262 (60), 247 (3), 232 (5), 103 (3), 87 (4), 75 (5).

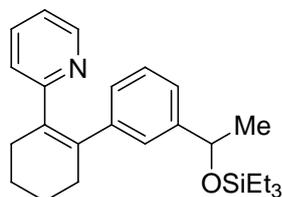
HR-MS (EI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NOSi}$: berechnet: 393.2488, gefunden: 393.2466.

Darstellung von 2-{2-[4-(1-Triethylsilyloxyethyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (**136a**) mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ und **22e** als Katalysator

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (80.8 mg, 0.507 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (92.2 mg, 0.596 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (7.7 mg, 0.0126 mmol), **22e** (15.9 mg, 0.0499 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 24 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (578 mg, 4.97 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 15/1 \rightarrow 10/1 \rightarrow 7/1$) ergibt **136a** (168 mg, 84 %) als gelbe Flüssigkeit.

Darstellung von 2-{2-[4-(1-Triethylsilyloxyethyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (**136a**) aus 1-(4-Bromphenyl)ethanon (**58f**) mit Rutheniumalkyliden **130c** als Katalysator

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (78.7 mg, 0.494 mmol) mit 1-(4-Bromphenyl)ethanon (**58f**) (119 mg, 0.598 mmol), **130c** (20.4 mg, 0.0248 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 16 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (292 mg, 2.51 mmol) weitere 24 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 15/1 \rightarrow 10/1$) ergibt **136a** (132 mg, 68 %) als gelbe Flüssigkeit.

Darstellung von 2-{2-[3-(1-Triethylsilanyloxyethyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136b)

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (80.5 mg, 0.506 mmol) mit 1-(3-Chlorphenyl)ethanon (**9u**) (97.7 mg, 0.632 mmol), **130c** (20.7 mg, 0.0252 mmol) und K_2CO_3 (139 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (292 mg, 2.51 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1 \rightarrow 7/1) ergibt **136b** (177 mg, 88 %) als gelbe Flüssigkeit.

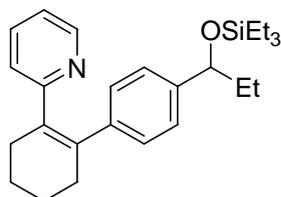
1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.50 (md, J = 4.9 Hz, 1H), 7.19 (mt, J = 7.6 Hz, 1H), 7.10-7.06 (m, 2H), 6.92-6.87 (m, 3H), 6.64 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 4.63 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 2.61 (s, br, 2H), 2.47 (s, br, 2H), 1.85 (s, br, 4H), 1.21 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.54-0.44 (m, 6H).

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 161.8 (C_q), 148.7 (CH), 146.4 (C_q), 143.0 (C_q), 137.7 (C_q), 135.4 (C_q), 135.0 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.1 (CH), 125.1 (CH), 123.0 (CH), 120.5 (CH), 70.4 (CH), 31.9 (CH_2), 29.8 (CH_2), 27.2 (CH_3), 23.2 (CH_2), 22.9 (CH_2), 6.8 (CH_3), 4.7 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2932 (m), 2875 (m), 1585 (m), 1463 (m), 1429 (m), 1112 (m), 1092 (s), 1016 (m), 951 (m), 796 (m), 779 (s), 742 (vs), 725 (vs), 708 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 393 (61) [M^+], 392 (100), 378 (18), 364 (13), 276 (10), 261 (44), 246 (7), 232 (7), 87 (6), 75 (14).

HR-MS (EI) für $C_{25}H_{35}NOSi$: berechnet: 393.2488, gefunden: 393.2470.

Darstellung von 2-{2-[4-(1-(Triethylsilyloxy)propyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136c)

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (81.8 mg, 0.514 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)propan-1-on (**9v**) (101 mg, 0.599 mmol), **130c** (20.6 mg, 0.0250 mmol) und K_2CO_3 (137 mg, 0.991 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (299 mg, 2.57 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 15/1→10/1) ergibt **136c** (161 mg, 77 %) als gelbe Flüssigkeit.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.49 (md, J = 4.7 Hz, 1H), 7.14 (mt, J = 7.7 Hz, 1H), 7.03 (md, J = 7.8 Hz, 2H), 6.91 (m, 3H), 6.63 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 4.42 (t, J = 6.3 Hz, 1H), 2.61 (s, br, 2H), 2.47 (s, br, 2H), 1.84 (s, br, 4H), 1.69-1.63 (m, 1H), 1.61-1.55 (m, 1H), 0.83 (t, J = 8.0 Hz, 9H), 0.79 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 0.50-0.42 (m, 6H).

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 162.0 (C_q), 148.9 (CH), 143.7 (C_q), 142.2 (C_q), 137.8 (C_q), 135.6 (C_q), 135.1 (CH), 128.7 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH), 120.7 (CH), 76.3 (CH), 33.7 (CH_2), 32.1 (CH_2), 30.0 (CH_2), 23.4 (CH_2), 23.2 (CH_2), 10.3 (CH_3), 7.0 (CH_3), 5.0 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2934 (m), 2874 (m), 1464 (m), 1429 (m), 1096 (m), 1082 (m), 1057 (s), 1005 (s), 847 (s), 779 (s), 741 (vs), 723 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 407 (57) [M^+], 406 (100), 392 (9), 378 (40), 290 (5), 276 (24), 260 (7), 115 (4), 87 (13), 59 (6).

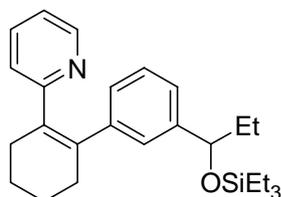
HR-MS (EI) für $C_{26}H_{37}NOSi$: berechnet: 407.2644, gefunden: 407.2621.

Darstellung von 2-{2-[4-(1-(Triethylsilyloxy)propyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136c) aus 1-(4-Bromphenyl)propan-1-on (58g)

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (82.7 mg, 0.519 mmol) mit 1-(4-Bromphenyl)propan-1-on (**58g**) (128 mg, 0.601 mmol), **130c** (21.2 mg, 0.0258 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (297 mg, 2.55 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 15/1→10/1) ergibt **136c** (137 mg, 65 %) als gelbe Flüssigkeit.

Darstellung von 2-{2-[3-(1-(Triethylsilyloxy)propyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136d)



Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (79.6 mg, 0.500 mmol) mit 1-(3-Chlorphenyl)propan-1-on (**9w**) (102 mg, 0.605 mmol), **130c** (20.7 mg, 0.0252 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (292 mg, 2.51 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→7/1) ergibt **136d** (170 mg, 83 %) als gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.50 (dq, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.18 (td, *J* = 7.7, 1.9 Hz, 1H), 7.07-7.05 (m, 2H), 6.93-6.86 (m, 3H), 6.65 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 4.35 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.62-2.58 (m, 2H), 2.48-2.44 (m, 2H), 1.87-1.83 (m, 4H), 1.59-1.39 (m, 2H), 0.84 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.67 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.49-0.40 (m, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.1 (C_q), 148.9 (CH), 145.4 (C_q), 143.3 (C_q), 138.1 (C_q), 135.6 (C_q), 135.2 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 127.1 (CH), 125.4 (CH), 124.1 (CH), 120.8 (CH), 76.3 (CH), 33.7 (CH₂), 32.3 (CH₂), 30.0 (CH₂), 23.4 (CH₂), 23.2 (CH₂), 10.1 (CH₃), 7.0 (CH₃), 5.0 (CH₂).

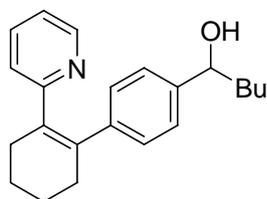
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2933 (m), 2875 (m), 1585 (m), 1463 (m), 1428 (m), 1104 (m), 1082 (m), 1058 (s), 1007 (s), 840 (m), 779 (s), 742 (vs), 724 (vs), 708 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 407 (70) [M⁺], 406 (100), 378 (41), 275 (33), 260 (15), 246 (7), 232 (4), 115 (4), 87 (14), 74 (8), 59 (8).

HR-MS (EI) für C₂₆H₃₇NOSi: berechnet: 407.2644, gefunden: 407.2612.

Darstellung von 2-{2-[3-(1-(Triethylsilyloxy)propyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136d) aus 1-(3-Bromphenyl)propan-1-on (58h)

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (81.6 mg, 0.512 mmol) mit 1-(3-Bromphenyl)propan-1-on (**58h**) (129 mg, 0.605 mmol), **130c** (21.3 mg, 0.0259 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (301 mg, 2.59 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 10/1→8/1) ergibt **136d** (102 mg, 49 %) als gelbe Flüssigkeit.

Darstellung von 1-[4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)phenyl]pentan-1-ol (139a)

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (78.7 mg, 0.494 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)pentan-1-on (**9x**) (116 mg, 0.590 mmol), **130c** (20.9 mg, 0.0254 mmol) und K_2CO_3 (137 mg, 0.991 mmol) in NMP (1.0 mL) 21 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (295 mg, 2.54 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Entschütten nach AAV 9 und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1→1/2) ergibt **139a** (101 mg, 64 %) als gelbe Flüssigkeit.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.49 (dq, J = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.20 (dt, J = 7.7, 1.9 Hz, 1H), 7.07 (dt, J = 8.1, 1.8 Hz, 2H), 6.98-6.90 (m, 3H), 6.65 (dt, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 4.55 (t, br, J = 7.2 Hz, 1H), 2.62-2.57 (m, 2H), 2.48-2.44 (m, 2H), 1.89-1.56 (m, 7H), 1.37-1.12 (m, 4H), 0.86 (mt, J = 7.1 Hz, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 161.7 (C_q), 148.7 (CH), 142.7 (C_q), 142.6 (C_q), 137.1 (C_q), 135.6 (C_q), 135.0 (CH), 128.9 (CH), 125.3 (CH), 125.1 (CH), 120.6 (CH), 74.3 (CH), 38.7 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.9 (CH_2), 27.9 (CH_2), 23.2 (CH_2), 22.9 (CH_2), 22.5 (CH_2), 14.0 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3277 (m, br), 2927 (vs), 2855 (s), 1586 (m), 1561 (m), 1465 (s), 1428 (s), 1048 (m), 1010 (m), 996 (m), 838 (m), 778 (s), 745 (m).

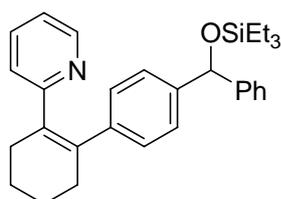
MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 321 (100) [M^+], 302 (5), 292 (4), 264 (28), 262 (14), 234 (9), 206 (5), 192 (4), 131 (5), 116 (5), 93 (4).

HR-MS (EI) für $C_{22}H_{27}NO$: berechnet: 321.2093, gefunden: 321.2086.

Darstellung von 1-[4-(2-Pyridin-2-ylcyclohex-1-enyl)phenyl]pentan-1-ol (139a) aus 1-(4-Bromphenyl)pentan-1-on (58i)

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (78.6 mg, 0.494 mmol) mit 1-(4-Bromphenyl)pentan-1-on (**58i**) (145 mg, 0.601 mmol), **130c** (20.9 mg, 0.0254 mmol) und K_2CO_3 (137 mg, 0.991 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (291 mg, 2.50 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Entschützen nach AAV 9 und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1→1/2) ergibt **58i** (65 mg, 41 %) als gelbe Flüssigkeit.

Darstellung von 2-{2-[4-(Phenyl(triethylsilyloxy)methyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136e)



Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (81.1 mg, 0.509 mmol) mit (4-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9s**) (130 mg, 0.600 mmol), **130c** (20.6 mg, 0.0250 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 21 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (294 mg, 2.53 mmol) weitere 24 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 15/1→10/1→7/1) ergibt **136e** (208 mg, 90 %) als gelbe Flüssigkeit.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.51 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 7.32-7.26 (m, 4H), 7.21-7.16 (m, 2H), 7.11 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.95-6.92 (m, 3H), 6.65 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 2.63-2.61 (m, 2H), 2.47-2.45 (m, 2H), 1.87-1.83 (m, 4H), 0.87 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.54 (q, J = 7.8 Hz, 6H).

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 161.7 (C_q), 148.6 (CH), 145.1 (C_q), 143.0 (C_q), 142.1 (C_q), 137.3 (C_q), 135.4 (C_q), 134.9 (CH), 128.6 (CH), 128.0 (CH), 126.8 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 125.2 (CH), 120.5 (CH), 76.1 (CH), 31.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 23.1 (CH_2), 22.9 (CH_2), 6.8 (CH_3), 4.8 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2932 (m), 2874 (m), 1463 (m), 1084 (s), 1064 (s), 1005 (s), 850 (s), 779 (s), 736 (vs), 698 (vs), 620 (m).

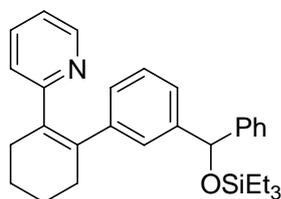
MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 455 (100) [M⁺], 426 (3), 324 (44), 162 (5), 87 (3).

HR-MS (EI) für C₃₀H₃₇NOSi: berechnet: 455.2644, gefunden: 455.2634.

Darstellung von 2-{2-[4-(Phenyl(triethylsilyloxy)methyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136e) aus (4-Bromphenyl)phenylmethanon (58j)

Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (77.9 mg, 0.489 mmol) mit (4-Bromphenyl)phenylmethanon (**58j**) (157 mg, 0.601 mmol), **130c** (20.6 mg, 0.0250 mmol) und K₂CO₃ (140 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (289 mg, 2.49 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 15/1→10/1→7/1) ergibt **136e** (164 mg, 74 %) als gelbe Flüssigkeit.

Darstellung von 2-{2-[3-(Phenyl(triethylsilyloxy)methyl)phenyl]cyclohex-1-enyl}pyridin (136f)



Nach AAV 8 wird 2-Cyclohex-1-enylpyridin (**94a**) (80.4 mg, 0.505 mmol) mit (3-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9q**) (130 mg, 0.600 mmol), **130c** (20.9 mg, 0.0254 mmol) und K₂CO₃ (140 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (291 mg, 2.50 mmol) weitere 20 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 10/1→7/1) ergibt **136f** (207 mg, 90 %) als gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.48 (md, J = 4.9 Hz, 1H), 7.21 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.17-7.10 (m, 5H), 7.08 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.91-6.87 (m, 2H), 6.59 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 5.53 (s, 1H), 2.64-2.55 (m, 2H), 2.46-2.41 (m, 2H), 1.85-1.83 (m, 4H), 0.84 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.49 (q, J = 7.9 Hz, 6H).

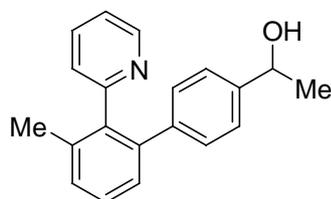
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 161.6 (C_q), 148.6 (CH), 145.2 (C_q), 144.8 (C_q), 143.2 (C_q), 137.6 (C_q), 135.4 (C_q), 134.9 (CH), 128.0 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.6 (CH), 126.1 (CH), 125.1 (CH), 124.2 (CH), 120.5 (CH), 76.2 (CH), 32.0 (CH_2), 29.8 (CH_2), 23.1 (CH_2), 22.9 (CH_2), 6.7 (CH_3), 4.8 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2933 (m), 2875 (m), 1584 (m), 1463 (m), 1428 (m), 1096 (m), 1081 (m), 1065 (s), 1004 (m), 836 (s), 777 (s), 742 (vs), 707 (vs), 697 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 457 (100), 455 (93) [M^+], 428 (8), 324 (53), 296 (4), 158 (4).

HR-MS (EI) für $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{NOSi}$: berechnet: 455.2644, gefunden: 455.2632.

Darstellung von 1-(3'-Methyl-2'-pyridin-2-ylbiphenyl-4-yl)ethanol (**139b**)



Nach AAV 8 wird 2-(2-Methylphenyl)pyridin (**76c**) (87.2 mg, 0.515 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (101 mg, 0.653 mmol), **130c** (21.1 mg, 0.0256 mmol) und K_2CO_3 (141 mg, 1.02 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (301 mg, 2.59 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Entschütten nach AAV 9 und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (n -Pentan/ Et_2O = 1/1 \rightarrow 1/2 \rightarrow 0/1) ergibt **139b** (65 mg, 44 %) als hochviskose, orange Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (md, J = 4.8 Hz, 1H), 7.45 (mt, J = 7.7 Hz, 1H), 7.36 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.30-7.25 (m, 2H), 7.14 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 7.11-7.09 (m, 1H), 7.06 (md, J = 8.0 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 4.79 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.99 (s, br, 1H), 1.43 (d, J = 6.4 Hz, 3H).

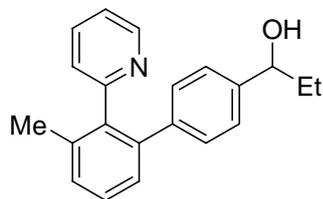
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 159.8 (C_q), 149.1 (CH), 143.9 (C_q), 141.1 (C_q), 141.0 (C_q), 139.5 (C_q), 137.0 (C_q), 136.0 (CH), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 125.8 (CH), 124.9 (CH), 121.6 (CH), 70.2 (CH), 25.2 (CH_3), 20.7 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2966 (s), 2924 (m), 1593 (s), 1563 (m), 1458 (s), 1423 (m), 1090 (s), 1074 (m), 838 (m), 792 (s), 748 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 289 (56) [M^+], 288 (100), 270 (17), 244 (15), 136 (4).

HR-MS (EI) für C₂₀H₁₉NO: berechnet: 289.1467, gefunden: 289.1443.

Darstellung von 1-(3'-Methyl-2'-pyridin-2-ylbiphenyl-4-yl)propan-1-ol (**139c**)



Nach AAV 8 wird 2-(2-Methylphenyl)pyridin (**76c**) (83.0 mg, 0.490 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)propan-1-on (**9v**) (109 mg, 0.646 mmol), **130c** (20.5 mg, 0.0249 mmol) und K₂CO₃ (139 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (291 mg, 2.50 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Entschützen nach AAV 9 und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 1/1→1/2) ergibt **139c** (90 mg, 61 %) als farblosen Feststoff.

Schmb.: 51–52 °C

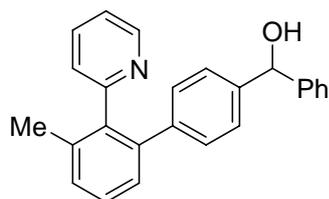
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.59 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.41 (td, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 2H), 7.08–7.06 (m, 3H), 7.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.86 (md, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.46 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.17 (m, 4H), 1.73 (hept, *J* = 7.1 Hz, 1H), 1.65 (hept, *J* = 7.1 Hz, 1H), 0.82 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (C_q), 148.7 (CH), 142.5 (C_q), 140.9 (C_q), 140.7 (C_q), 139.2 (C_q), 136.7 (C_q), 135.6 (CH), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 128.0 (CH), 127.5 (CH), 125.6 (CH), 125.2 (CH), 121.2 (CH), 75.5 (CH), 31.8 (CH₂), 20.4 (CH₃), 10.0 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3262 (m, br), 2960 (s), 2929 (s), 2871 (m), 1594 (m), 1586 (m), 1563 (m), 1458 (s), 1423 (m), 1025 (m), 785 (s), 748 (vs).

MS (70 eV, EI) *m/z* (relative Intensität): 303 (66) [M⁺], 302 (100), 284 (10), 274 (49), 244 (11), 230 (4), 137 (5), 78 (3).

HR-MS (EI) für C₂₁H₂₁NO: berechnet: 303.1623, gefunden 303.1588.

Darstellung von (3'-Methyl-2'-pyridin-2-yl)biphenyl-4-yl)phenylmethanol (139d)

Nach AAV 8 wird 2-(2-Methylphenyl)pyridin (**76c**) (86.8 mg, 0.513 mmol) mit (4-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9s**) (132 mg, 0.609 mmol), **130c** (20.6 mg, 0.0250 mmol) und K_2CO_3 (139 mg, 1.01 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (298 mg, 2.56 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Entschütten nach AAV 9 und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1→1/2) ergibt **139d** (106 mg, 59 %) als farblosen Feststoff.

Schmp.: 72 °C.

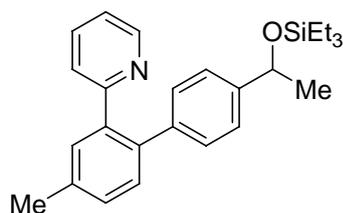
1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.58-8.57 (m, 1H), 7.42 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.35-7.22 (m, 8H), 7.12 (md, J = 8.1 Hz, 2H), 7.07 (ddd, J = 7.5, 5.0, 1.1 Hz, 1H), 7.02 (md, J = 8.2 Hz, 2H), 6.86 (md, J = 7.8 Hz, 1H), 5.71 (s, 1H), 2.43 (s, br, 1H), 2.15 (s, 3H).

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.7 (C_q), 149.0 (CH), 144.1 (C_q), 142.0 (C_q), 141.1 (C_q), 141.1 (C_q), 139.5 (C_q), 137.0 (C_q), 136.0 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 126.8 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 121.6 (CH), 76.1 (CH), 20.7 (CH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3055 (m), 3026 (m), 1594 (m), 1564 (m), 1452 (m), 1423 (m), 1025 (m), 784 (m), 747 (s), 699 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 351 (72) [M^+], 350 (100), 332 (16), 244 (11), 105 (4), 77 (4).

HR-MS (EI) für $C_{25}H_{20}NO$ [$(M-H)^+$]: berechnet: 350.1544, gefunden: 350.1526.

Darstellung von 2-[4-Methyl-4'-(1-triethylsilyloxyethyl)biphenyl-2-yl]pyridin (136g)

Nach AAV 8 wird 2-(3-Methylphenyl)pyridin (**76a**) (87.4 mg, 0.516 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (101 mg, 0.653 mmol), **130c** (20.6 mg, 0.0250 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (295 mg, 2.54 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 7/1→5/1) ergibt **136g** (157 mg, 75 %) als gelbe Flüssigkeit.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.63 (md, J = 4.9 Hz, 1H), 7.54-7.53 (m, 1H), 7.35-7.25 (m, 3H), 7.19 (md, J = 8.1 Hz, 2H), 7.09-7.05 (m, 3H), 6.83 (dt, J = 7.9, 1.0 Hz, 1H), 4.82 (q, J = 6.3 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.41 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.59-0.50 (m, 6H).

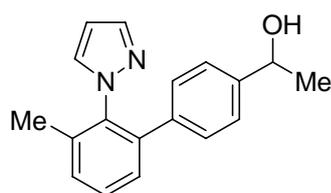
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.4 (C_q), 149.3 (CH), 145.1 (C_q), 139.8 (C_q), 139.2 (C_q), 137.8 (C_q), 137.2 (C_q), 134.9 (CH), 131.0 (CH), 130.4 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 125.5 (CH), 125.2 (CH), 121.1 (CH), 70.4 (CH), 27.0 (CH_3), 21.0 (CH_3), 6.8 (CH_3), 4.8 (CH_2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2953 (s), 2910 (m), 2874 (s), 1586 (m), 1461 (m), 1089 (vs), 1004 (s), 956 (m), 816 (m), 790 (s), 743 (vs), 731 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 403 (44) [M^+], 388 (14), 272 (100), 256 (6), 244 (3), 87 (6), 75 (7), 59 (3).

HR-MS (EI) für $C_{26}H_{33}NOSi$: berechnet: 403.2331, gefunden: 403.2310.

Darstellung von 1-(3'-Methyl-2'-pyrazol-1-ylbiphenyl-4-yl)ethanol (**139e**)



Nach AAV 8 wird 1-(2-Methylphenyl)-1*H*-pyrazol (**82c**) (79.5 mg, 0.503 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (92.5 mg, 0.598 mmol), **130c** (20.5 mg, 0.0249 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (301 mg, 2.59 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Entschützen nach AAV 9 und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O = 1/1→1/2) ergibt **139e** (106 mg, 76 %) als hochviskose, gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (md, J = 1.9 Hz, 1H), 7.42-7.37 (m, 1H), 7.32-7.28 (m, 2H), 7.20 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.09 (md, J = 2.3 Hz, 1H), 7.06 (md, J = 8.3 Hz, 2H), 6.18 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 4.82 (q, J = 6.2 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.05 (s, br, 1H), 1.45 (d, J = 6.4 Hz, 3H).

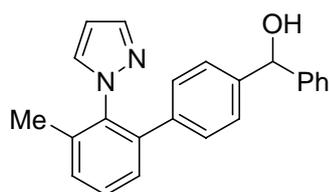
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 144.7 (C_q), 139.6 (CH), 139.6 (C_q), 137.8 (C_q), 137.8 (C_q), 137.0 (C_q), 131.5 (CH), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 125.1 (CH), 105.9 (CH), 69.9 (CH), 25.0 (CH₃), 17.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3333 (m, br), 2968 (m), 1516 (m), 1468 (s), 1401 (s), 1089 (s), 1076 (m), 837 (m), 787 (s), 752 (vs), 728 (s), 623 (s).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 278 (100) [M⁺], 263 (41), 259 (12), 235 (18), 218 (6), 206 (6), 292 (5), 165 (12), 152 (9), 58 (7), 43 (24).

HR-MS (EI) für C₁₈H₁₈N₂O: berechnet: 278.1419, gefunden 278.1395.

Darstellung von (3'-Methyl-2'-pyrazol-1-yl)phenylmethanol (**139f**)



Nach AAV 8 wird 1-(2-Methylphenyl)-1*H*-pyrazol (**82c**) (80.4 mg, 0.508 mmol) mit (4-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9s**) (131 mg, 0.605 mmol), **130c** (20.6 mg, 0.0250 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (295 mg, 2.54 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Entschützen nach AAV 9 und säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1→1/1→1/2) ergibt **139f** (128 mg, 74 %) als rosa Feststoff.

Schmb.: 155–156 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (s, 1H), 7.40 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.34-7.26 (m, 7H), 7.22 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.08 (s, 1H), 7.05 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.18 (s, 1H), 5.78 (s, 1H), 2.40 (m, 1H), 2.12 (s, 3H).

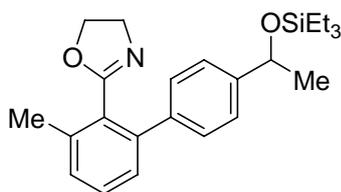
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 143.7 (C_q), 142.6 (C_q), 139.6 (CH), 139.5 (C_q), 137.9 (C_q), 137.8 (C_q), 137.0 (C_q), 131.5 (CH), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 126.6 (CH), 126.2 (CH), 105.9 (CH), 75.9 (CH), 17.7 (CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1475 (m), 1392 (m), 1196 (m), 1046 (s), 1026 (m), 946 (m), 792 (s), 752 (vs), 741 (s), 697 (s), 665 (m).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 340 (100) [M⁺], 323 (6), 261 (7), 235 (39), 218 (5), 165 (7), 152 (5), 105 (14), 77 (11).

HR-MS (EI) für C₂₃H₂₀N₂O: berechnet: 340.1576, gefunden: 340.1555.

Darstellung von 2-[3-Methyl-4'-(1-triethylsilyloxyethyl)biphenyl-2-yl]-4,5-dihydrooxazol (136h)



Nach AAV 8 wird 2-(2-Methylphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77a**) (82.7 mg, 0.513 mmol) mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanon (**9j**) (101 mg, 0.653 mmol), **130c** (21.2 mg, 0.0258 mmol) und K₂CO₃ (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (299 mg, 2.57 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 4/1→3/1→2/1→1/1) ergibt **136h** (172 mg, 85 %) als gelbe Flüssigkeit.

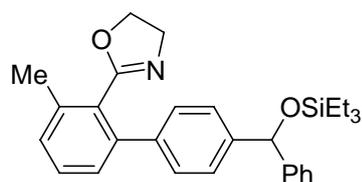
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.36-7.33 (m, 5H), 7.21 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.89 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 4.11 (t, J = 9.5 Hz, 2H), 3.85 (t, J = 9.5 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.46 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.92 (t, J = 8.0 Hz, 9H), 0.63-0.53 (m, 6H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 164.4 (C_q), 145.6 (C_q), 142.0 (C_q), 139.7 (C_q), 137.4 (C_q), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.2 (C_q), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 124.9 (CH), 70.4 (CH), 67.1 (CH₂), 55.1 (CH₂), 27.1 (CH₃), 19.8 (CH₃), 6.8 (CH₃), 4.8 (CH₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2954 (m), 2875 (m), 1663 (m), 1461 (m), 1235 (m), 1091 (s), 1042 (s), 1004 (m), 957 (m), 939 (s), 839 (m), 790 (s), 771 (s), 741 (vs), 723 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 395 (32) [M⁺], 394 (100), 264 (15), 178 (2), 75 (3).

HR-MS (EI) für C₂₄H₃₃NO₂Si: berechnet: 395.2281, gefunden: 395.2261.

Darstellung von 2-[3-Methyl-4'-(phenyltriethylsilyloxymethyl)biphenyl-2-yl]-4,5-dihydrooxazol (136i)

Nach AAV 8 wird 2-(2-Methylphenyl)-4,5-dihydrooxazol (**77a**) (80.6 mg, 0.500 mmol) mit (4-Chlorphenyl)phenylmethanon (**9s**) (130 mg, 0.600 mmol), **130c** (20.6 mg, 0.0250 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) in NMP (1.0 mL) 22 h bei 120 °C und nach Zugabe von Triethylsilan (**135**) (296 mg, 2.55 mmol) weitere 22 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O = 3/1→2/1→1/1) ergibt **136i** (197 mg, 86 %) als rosa Feststoff.

Schmp.: 92 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.39-7.29 (m, 9H), 7.23-7.18 (m, 3H), 5.79 (s, 1H), 4.07 (t, J = 9.5 Hz, 2H), 3.83 (t, J = 9.5 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 0.90 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.59 (q, J = 7.9 Hz, 6H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 164.4 (C_q), 145.1 (C_q), 144.0 (C_q), 141.9 (C_q), 139.9 (C_q), 137.4 (C_q), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (C_q), 128.1 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.3 (CH), 126.0 (CH), 76.2 (CH), 67.0 (CH₂), 55.1 (CH₂), 19.8 (CH₃), 6.8 (CH₃), 4.9 (CH₂).

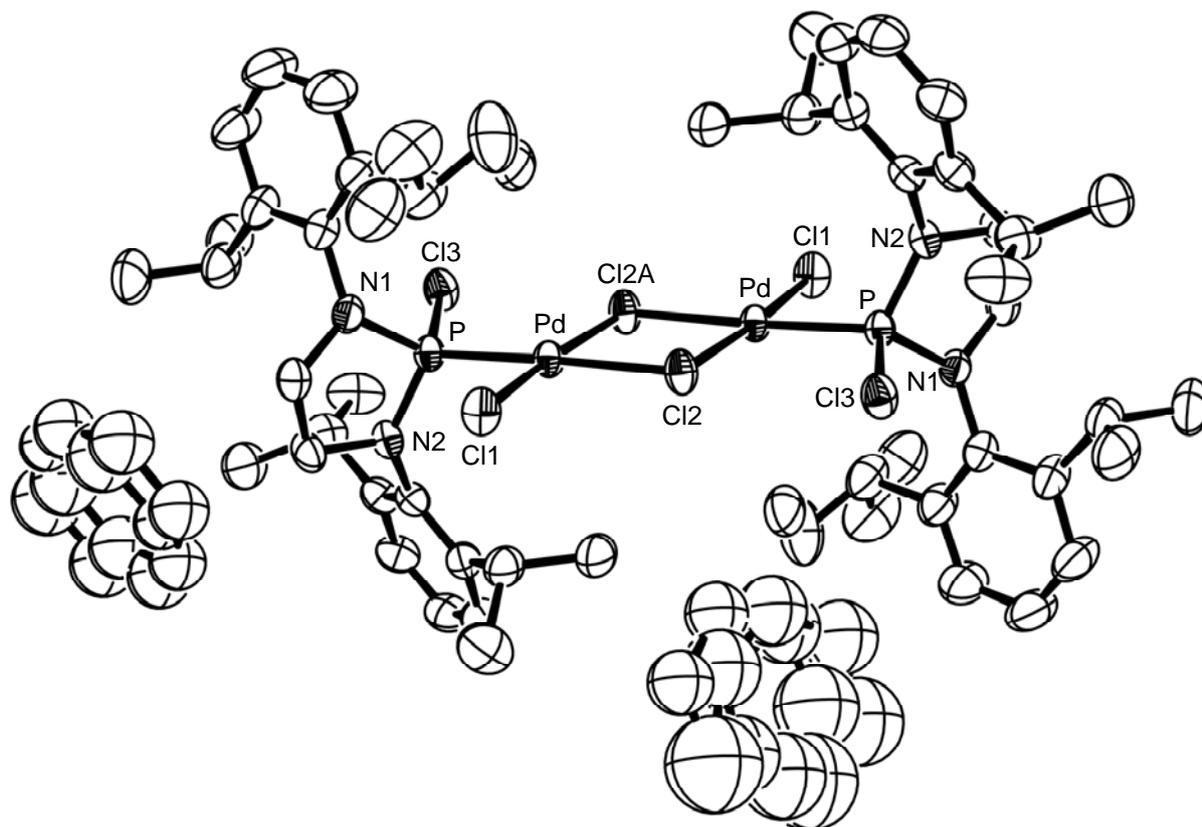
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2957 (m), 2877 (m), 1659 (m), 1093 (m), 1069 (m), 1050 (s), 938 (m), 840 (s), 787 (s), 734 (s), 700 (vs).

MS (70 eV, EI) m/z (relative Intensität): 457 (38) [M⁺], 456 (100) [(M-H)⁺], 428 (2), 326 (18), 282 (4), 253 (2), 239 (2), 163 (5), 87 (2).

HR-MS (EI) für C₂₉H₃₄NO₂Si [(M-H)⁺]: berechnet: 456.2358, gefunden: 456.2336.

8 Kristallographischer Anhang

Kristallstrukturanalyse von 96:



Datensatz: kn328; Summenformel: $C_{52}H_{76}Cl_6N_4P_2Pd_2 \cdot 4 C_7H_8$; Molekulargewicht: 1613.24; 200 K; Strahlung Mo- K_{α} ; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; gemessene Indizes $-14 \leq h \leq 14$, $-23 \leq k \leq 23$, $-25 \leq l \leq 25$; monoklin; Raumgruppe P21/c; $a = 11.3891(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $b = 18.0473(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.5867(10)^\circ$; $c = 19.6602(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $4028.07(11) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $\rho = 1.264 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.729 \text{ mm}^{-1}$; F(000) 1568; Kristallabmessungen $0.10 \times 0.12 \times 0.14 \text{ mm}$; 17725 gesammelte Reflexe, 9195 unabhängige Reflexe; Strukturlösung SHELXS-97; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Θ_{\min} - Θ_{\max} 3.3° , 27.5° ; $F^2 = 1.03$; $[I > 2.0 \sigma(I)]$ 7027; R(int) 0.027; verfeinerte Parameter R = 0.0458, wR2 = 0.1437; Restelektronendichte min = -0.53, max = 1.14 e \AA^3 .

Tabelle 19. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U(\text{eq})$ von **96**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq}) [\text{Å}^2]$
Pd	-0.07027(2)	0.01581(1)	-0.08117(1)	0.0303(1)
Cl1	-0.01401(8)	0.08519(6)	-0.17086(4)	0.0445(3)
Cl2	-0.11053(7)	-0.04981(5)	0.01565(4)	0.0387(3)
Cl3	-0.32156(7)	-0.09316(5)	-0.09927(4)	0.0414(3)
P	-0.23555(7)	-0.01003(5)	-0.14368(4)	0.0301(3)
N1	-0.3244(2)	0.06088(16)	-0.15973(13)	0.0332(8)
N2	-0.2324(2)	-0.03637(17)	-0.22383(14)	0.0357(8)
C1	-0.3417(3)	0.0783(2)	-0.23329(17)	0.0429(11)
C2	-0.2608(3)	0.0268(2)	-0.26994(17)	0.0407(11)
C3	-0.3939(3)	0.10216(19)	-0.11403(17)	0.0350(10)
C4	-0.3470(3)	0.1650(2)	-0.08019(18)	0.0392(11)
C5	-0.4196(4)	0.2062(2)	-0.0407(2)	0.0480(12)
C6	-0.5357(4)	0.1864(2)	-0.0355(2)	0.0527(12)
C7	-0.5810(3)	0.1244(2)	-0.0697(2)	0.0473(11)
C8	-0.5123(3)	0.0809(2)	-0.10889(19)	0.0398(11)
C9	-0.2207(3)	0.1890(2)	-0.0833(2)	0.0485(11)
C10	-0.2125(4)	0.2687(3)	-0.1091(3)	0.0742(19)
C11	-0.1533(4)	0.1808(3)	-0.0126(3)	0.0681(17)
C12	-0.5676(3)	0.0140(2)	-0.1441(2)	0.0479(13)
C13	-0.6191(4)	-0.0402(3)	-0.0949(3)	0.0664(18)
C14	-0.6623(4)	0.0381(3)	-0.2001(3)	0.0716(18)
C15	-0.2213(3)	-0.1109(2)	-0.24981(17)	0.0388(11)
C16	-0.1111(3)	-0.1444(2)	-0.2485(2)	0.0507(14)
C17	-0.1038(4)	-0.2160(3)	-0.2737(3)	0.0674(16)
C18	-0.2023(4)	-0.2530(3)	-0.3006(3)	0.0716(19)
C19	-0.3103(4)	-0.2195(3)	-0.3025(3)	0.0650(17)
C20	-0.3238(3)	-0.1477(2)	-0.27726(19)	0.0476(12)
*C21	0.0007(3)	-0.1047(3)	-0.2223(2)	0.0599(12)
*C22	0.0579(13)	-0.0702(10)	-0.2877(6)	0.084(5)
*C23	0.0887(12)	-0.1485(10)	-0.1828(9)	0.097(5)
C24	-0.4450(3)	-0.1138(3)	-0.2816(2)	0.0522(14)
C25	-0.5328(4)	-0.1609(3)	-0.2463(3)	0.0667(16)
C26	-0.4905(5)	-0.0994(3)	-0.3563(2)	0.0725(19)
*C21	0.0007(3)	-0.1047(3)	-0.2223(2)	0.0599(16)
*C22	0.0985(11)	-0.1199(13)	-0.2673(10)	0.089(7)
*C23	0.0456(14)	-0.1375(8)	-0.1479(8)	0.075(5)
*C27	-0.2214(6)	0.1675(4)	-0.3931(4)	0.090(3)
*C28	-0.3211(7)	0.1977(3)	-0.3674(3)	0.084(3)
*C29	-0.4320(6)	0.1704(4)	-0.3888(4)	0.108(3)
*C30	-0.4433(6)	0.1128(4)	-0.4359(4)	0.125(4)
*C31	-0.3437(8)	0.0827(4)	-0.4616(4)	0.094(3)
*C32	-0.2327(6)	0.1100(4)	-0.4402(4)	0.106(3)
*C27	-0.5163(12)	0.1184(10)	-0.4333(10)	0.137(11)
*C28	-0.4183(15)	0.0860(8)	-0.4590(8)	0.071(5)
*C29	-0.3060(13)	0.1111(9)	-0.4376(8)	0.131(10)
*C30	-0.2917(14)	0.1685(9)	-0.3905(8)	0.073(5)
*C31	-0.3897(18)	0.2008(8)	-0.3648(8)	0.110(8)
*C32	-0.5020(15)	0.1757(11)	-0.3862(10)	0.123(9)
*C33	0.1612(14)	0.2700(7)	0.0409(10)	0.129(8)
*C34	0.1465(14)	0.3248(10)	-0.0087(8)	0.163(8)
*C35	0.1327(18)	0.3983(8)	0.0102(12)	0.165(9)
*C36	0.133(2)	0.4170(8)	0.0788(13)	0.248(15)
*C37	0.1482(18)	0.3622(12)	0.1285(9)	0.214(12)
*C38	0.1620(14)	0.2888(10)	0.1096(9)	0.151(8)
*C33	0.1488(16)	0.2819(10)	0.0574(8)	0.138(10)
*C34	0.1546(13)	0.2767(7)	-0.0128(9)	0.102(6)
*C35	0.1534(13)	0.3406(9)	-0.0523(8)	0.110(6)

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
*C36	0.146(2)	0.4097(7)	-0.0217(12)	0.242(18)
*C37	0.141(2)	0.4149(9)	0.0485(12)	0.197(13)
*C38	0.1418(19)	0.3510(13)	0.0881(8)	0.192(12)

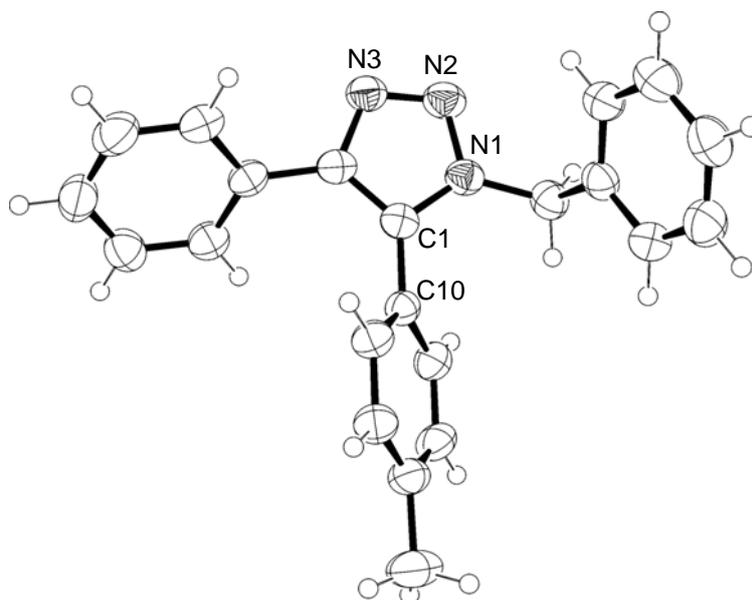
Tabelle 20. Bindungslängen (Å) von **96**.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Pd-Cl1	2.2953(9)	C20-C24	1.506(5)	C14-H14B	0.9798
Pd-Cl2	2.3186(9)	C24-C25	1.522(7)	C14-H14C	0.9800
Pd-P	2.2138(8)	C24-C26	1.540(6)	C17-H17	0.9494
Pd-Cl2A	2.4190(8)	C1-H1A	0.9915	C18-H18	0.9497
Cl3-P	2.0272(12)	C1-H1B	0.9902	C19-H19	0.9506
P-N1	1.646(3)	C21-H21	0.9987	C24-H24	1.0012
P-N2	1.649(3)	C21-H21A	0.9995	C25-H25A	0.9801
N1-C1	1.478(4)	C2-H2B	0.9898	C25-H25B	0.9800
N1-C3	1.450(4)	C2-H2A	0.9900	C25-H25C	0.9799
N2-C2	1.476(5)	C22-H22C	0.9790	C26-H26A	0.9805
N2-C15	1.448(5)	C22-H22B	0.9814	C26-H26B	0.9791
C1-C2	1.529(5)	C22-H22D	0.9801	C26-H26C	0.9798
C21-C16	1.515(5)	C22-H22F	0.9799	C27-C28	1.3905
C21-C23	1.622(16)	C22-H22A	0.9800	C27-C32	1.3899
C21-C16	1.515(5)	C22-H22E	0.9803	C27-C28	1.3904
C21-C22	1.502(16)	C23-H23F	0.9807	C27-C32	1.3890
C21-C22	1.612(14)	C23-H23D	0.9811	C28-C29	1.3893
C21-C23	1.452(17)	C23-H23E	0.9797	C28-C29	1.3900
C3-C8	1.413(5)	C23-H23C	0.9806	C29-C30	1.3913
C3-C4	1.399(5)	C23-H23B	0.9799	C29-C30	1.3903
C4-C9	1.508(5)	C23-H23A	0.9798	C30-C31	1.3888
C4-C5	1.394(5)	C5-H5	0.9497	C30-C31	1.3896
C5-C6	1.381(6)	C6-H6	0.9500	C31-C32	1.3903
C6-C7	1.384(5)	C7-H7	0.9498	C31-C32	1.3900
C7-C8	1.385(5)	C9-H9	1.0002	C33-C34	1.3896
C8-C12	1.505(5)	C10-H10A	0.9812	C33-C38	1.3919
C9-C10	1.531(7)	C10-H10B	0.9807	C33-C34	1.3902
C9-C11	1.540(7)	C10-H10C	0.9808	C33-C38	1.3905
C12-C14	1.541(6)	C11-H11C	0.9808	C34-C35	1.3898
C12-C13	1.526(7)	C11-H11B	0.9803	C34-C35	1.3898
C15-C16	1.391(5)	C11-H11A	0.9790	C35-C36	1.3900
C15-C20	1.412(5)	C12-H12	0.9997	C35-C36	1.3901
C16-C17	1.389(7)	C13-H13C	0.9793	C36-C37	1.3913
C17-C18	1.374(7)	C13-H13B	0.9799	C36-C37	1.3890
C18-C19	1.368(7)	C13-H13A	0.9806	C37-C38	1.3881
C19-C20	1.400(7)	C14-H14A	0.9802	C37-C38	1.3910

Tabelle 21. Bindungswinkel (°) von **96**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl1-Pd-Cl2	174.29(3)	H23D-C23-H23E	109.41
Cl1-Pd-P	88.03(3)	H23D-C23-H23F	109.43
Cl1-Pd-Cl2A	89.58(3)	H23E-C23-H23F	109.55
Cl2-Pd-P	97.64(3)	C21-C23-H23C	109.48
Cl2-Pd-Cl2A	84.73(3)	H23A-C23-H23C	109.35
Cl2A-Pd-P	177.21(3)	H23B-C23-H23C	109.48
Pd-Cl2-PdA	95.27(3)	C21-C23-H23B	109.48
Pd-P-Cl3	109.60(4)	C21-C23-H23E	109.54
Pd-P-N1	115.15(10)	C21-C23-H23A	109.49
Pd-P-N2	120.57(9)	H23A-C23-H23B	109.55
Cl3-P-N1	110.31(10)	C4-C5-H5	119.43
Cl3-P-N2	104.27(11)	C6-C5-H5	119.42
N1-P-N2	95.79(14)	C7-C6-H6	120.23
P-N1-C1	112.6(2)	C5-C6-H6	120.09
P-N1-C3	129.7(2)	C6-C7-H7	119.18
C1-N1-C3	117.4(3)	C8-C7-H7	119.27
P-N2-C2	110.1(2)	C4-C9-H9	108.25
P-N2-C15	127.9(2)	C10-C9-H9	108.16
C2-N2-C15	121.5(3)	C11-C9-H9	108.18
N1-C1-C2	107.1(3)	C9-C10-H10A	109.49
C23-C21-C16	116.7(8)	H10B-C10-H10C	109.37
C22-C21-C16	110.9(8)	C9-C10-H10C	109.53
C22-C21-C16	107.1(6)	H10A-C10-H10B	109.39
C23-C21-C16	109.3(6)	C9-C10-H10B	109.56
C22-C21-C23	109.3(8)	H10A-C10-H10C	109.49
C22-C21-C23	105.6(9)	C9-C11-H11A	109.48
N2-C2-C1	106.9(3)	C9-C11-H11B	109.50
C4-C3-C8	121.1(3)	C9-C11-H11C	109.49
N1-C3-C4	120.3(3)	H11A-C11-H11B	109.46
N1-C3-C8	118.4(3)	H11A-C11-H11C	109.48
C5-C4-C9	118.7(3)	H11B-C11-H11C	109.42
C3-C4-C5	118.5(3)	C13-C12-H12	107.64
C3-C4-C9	122.9(3)	C14-C12-H12	107.60
C4-C5-C6	121.2(3)	C8-C12-H12	107.59
C5-C6-C7	119.7(4)	H13A-C13-H13B	109.46
C6-C7-C8	121.6(3)	C12-C13-H13C	109.56
C7-C8-C12	118.5(3)	C12-C13-H13B	109.39
C3-C8-C7	118.1(3)	C12-C13-H13A	109.47
C3-C8-C12	123.5(3)	H13A-C13-H13C	109.44
C10-C9-C11	110.5(4)	H13B-C13-H13C	109.51
C4-C9-C11	110.1(3)	C12-C14-H14A	109.49
C4-C9-C10	111.5(3)	C12-C14-H14B	109.45
C8-C12-C14	110.2(3)	C12-C14-H14C	109.52
C8-C12-C13	113.0(4)	H14A-C14-H14B	109.51
C13-C12-C14	110.6(3)	H14A-C14-H14C	109.50
N2-C15-C20	118.6(3)	H14B-C14-H14C	109.35
C16-C15-C20	121.3(3)	C16-C17-H17	119.26
N2-C15-C16	120.1(3)	C18-C17-H17	119.48
C21-C16-C15	122.2(3)	C17-C18-H18	119.93
C15-C16-C17	118.5(3)	C19-C18-H18	120.06
C21-C16-C15	122.2(3)	C18-C19-H19	119.19
C21-C16-C17	119.3(4)	C20-C19-H19	119.27
C21-C16-C17	119.3(4)	C20-C24-H24	107.72
C16-C17-C18	121.3(4)	C25-C24-H24	107.58
C17-C18-C19	120.0(5)	C26-C24-H24	107.68
C18-C19-C20	121.5(4)	C24-C25-H25A	109.44
C15-C20-C19	117.4(3)	C24-C25-H25B	109.49
C19-C20-C24	118.8(4)	C24-C25-H25C	109.53

C15-C20-C24	123.8(3)	H25A-C25-H25B	109.45
C20-C24-C25	112.3(4)	H25A-C25-H25C	109.44
C20-C24-C26	111.1(3)	H25B-C25-H25C	109.47
C25-C24-C26	110.2(4)	C24-C26-H26A	109.43
N1-C1-H1A	110.25	C24-C26-H26B	109.56
N1-C1-H1B	110.38	C24-C26-H26C	109.44
C2-C1-H1A	110.32	H26A-C26-H26B	109.52
C2-C1-H1B	110.34	H26A-C26-H26C	109.40
H1A-C1-H1B	108.48	H26B-C26-H26C	109.48
C22-C21-H21A	110.25	C28-C27-C32	120.00
C23-C21-H21A	110.42	C28-C27-C32	120.04
C22-C21-H21	107.72	C27-C28-C29	120.00
C23-C21-H21	107.82	C27-C28-C29	119.93
C16-C21-H21A	110.33	C28-C29-C30	120.00
C16-C21-H21	107.82	C28-C29-C30	120.02
N2-C2-H2A	110.38	C29-C30-C31	119.98
N2-C2-H2B	110.40	C29-C30-C31	120.00
C1-C2-H2B	110.33	C30-C31-C32	120.04
C1-C2-H2A	110.31	C30-C31-C32	119.97
H2A-C2-H2B	108.51	C27-C32-C31	119.98
H22D-C22-H22E	109.46	C27-C32-C31	120.03
H22D-C22-H22F	109.47	C34-C33-C38	119.90
C21-C22-H22A	109.52	C34-C33-C38	120.03
H22E-C22-H22F	109.49	C33-C34-C35	120.10
C21-C22-H22F	109.52	C33-C34-C35	119.97
H22B-C22-H22C	109.38	C34-C35-C36	119.97
C21-C22-H22E	109.41	C34-C35-C36	120.05
H22A-C22-H22C	109.53	C35-C36-C37	119.96
C21-C22-H22D	109.47	C35-C36-C37	119.96
H22A-C22-H22B	109.43	C36-C37-C38	120.05
C21-C22-H22B	109.45	C36-C37-C38	120.08
C21-C22-H22C	109.51	C33-C38-C37	120.02
C21-C23-H23F	109.42	C33-C38-C37	119.91
C21-C23-H23D	109.47		

Kristallstrukturanalyse von 66e:

Datensatz: In163; Summenformel: $C_{22}H_{19}N_3$; Molekulargewicht: 325.41; 200 K; Strahlung Mo- K_{α} ; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; gemessene Indizes $-31 \leq h \leq 31$, $-12 \leq k \leq 12$, $-20 \leq l \leq 20$; monoklin; Raumgruppe $C2/c$; $a = 25.6362(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $b = 10.4138(3) \text{ \AA}$, $\beta = 129.7031(14)^\circ$; $c = 16.8910(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $3469.37(19) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho = 1.246 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.075 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) 1376$; Kristallabmessungen $0.17 \times 0.21 \times 0.25 \text{ mm}$; 6495 gesammelte Reflexe, 3413 unabhängige Reflexe; Strukturlösung SHELXS-97, Strukturverfeinerung SHELXL-97; Θ_{\min} - Θ_{\max} 3.1° , 26.0° ; $F^2 = 1.05$; $[I > 2.0 \sigma(I)] 2362$; $R(\text{int}) 0.031$; verfeinerte Parameter $R = 0.0447$, $wR2 = 0.1317$; Restelektronendichte $\text{min} = -0.19$, $\text{max} = 0.23 \text{ e \AA}^{-3}$.

Tabelle 22. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U(\text{eq})$ von **66e**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq}) [\text{Å}^2]$
N1	0.29883(7)	0.25026(12)	0.14282(10)	0.0407(4)
N2	0.29435(7)	0.12736(13)	0.11259(11)	0.0484(5)
N3	0.33445(7)	0.11681(13)	0.08957(10)	0.0446(5)
C1	0.34249(8)	0.31923(15)	0.14005(11)	0.0374(5)
C2	0.36482(8)	0.23283(15)	0.10566(11)	0.0387(5)
C3	0.26472(8)	0.28621(17)	0.18333(12)	0.0441(5)
C4	0.30328(8)	0.24683(16)	0.29390(12)	0.0414(5)
C5	0.31760(9)	0.33630(17)	0.36646(14)	0.0492(6)
C6	0.35015(10)	0.29818(19)	0.46721(14)	0.0578(7)
C7	0.36848(10)	0.17324(19)	0.49622(14)	0.0569(7)
C8	0.35515(10)	0.0837(2)	0.42495(15)	0.0570(7)
C9	0.32255(9)	0.12067(17)	0.32453(14)	0.0475(6)
C10	0.35947(8)	0.45486(15)	0.17108(11)	0.0355(5)
C11	0.42712(8)	0.49020(16)	0.24633(12)	0.0426(5)
C12	0.44434(9)	0.61606(17)	0.27767(13)	0.0468(6)
C13	0.39561(10)	0.71144(17)	0.23661(13)	0.0476(6)
C14	0.32836(9)	0.67620(16)	0.16038(13)	0.0477(6)
C15	0.31022(8)	0.55053(16)	0.12751(13)	0.0430(5)
C16	0.41447(12)	0.84830(18)	0.27285(17)	0.0674(8)
C17	0.41091(8)	0.25111(15)	0.08247(11)	0.0394(5)
C18	0.46118(9)	0.16166(17)	0.11455(13)	0.0478(6)
C19	0.50327(10)	0.1780(2)	0.09114(16)	0.0595(7)
C20	0.49522(10)	0.2821(2)	0.03364(15)	0.0591(7)
C21	0.44482(9)	0.37043(19)	-0.00040(14)	0.0533(6)
C22	0.40332(9)	0.35615(17)	0.02480(12)	0.0450(5)

Tabelle 23. Bindungslängen (Å) von **66e**.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
N1-N2	1.3554(19)	C10-C15	1.393(3)	C7-H7	0.9497
N1-C1	1.356(3)	C11-C12	1.376(2)	C8-H8	0.9495
N1-C3	1.462(3)	C12-C13	1.386(3)	C9-H9	0.9501
N2-N3	1.316(3)	C13-C14	1.389(3)	C11-H11	0.9505
N3-C2	1.367(2)	C13-C16	1.504(3)	C12-H12	0.9501
C1-C2	1.378(3)	C14-C15	1.381(2)	C14-H14	0.9504
C1-C10	1.472(2)	C17-C18	1.389(3)	C15-H15	0.9492
C2-C17	1.475(3)	C17-C22	1.393(2)	C16-H16A	0.9798
C3-C4	1.508(2)	C18-C19	1.376(4)	C16-H16B	0.9800
C4-C5	1.389(3)	C19-C20	1.380(3)	C16-H16C	0.9791
C4-C9	1.382(2)	C20-C21	1.377(3)	C18-H18	0.9493
C5-C6	1.391(3)	C21-C22	1.383(4)	C19-H19	0.9500
C6-C7	1.364(3)	C3-H3A	0.9900	C20-H20	0.9484
C7-C8	1.382(3)	C3-H3B	0.9904	C21-H21	0.9503
C8-C9	1.383(3)	C5-H5	0.9504	C22-H22	0.9496
C10-C11	1.394(3)	C6-H6	0.9505		

Tabelle 24. Bindungswinkel (°) von **66e**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N2-N1-C1	111.13(18)	C13-C14-C15	121.53(19)
N2-N1-C3	119.08(17)	C10-C15-C14	120.43(19)
C1-N1-C3	129.37(14)	C2-C17-C18	120.70(16)
N1-N2-N3	107.22(16)	C2-C17-C22	120.60(18)
N2-N3-C2	108.71(15)	C18-C17-C22	118.7(2)
N1-C1-C2	104.07(15)	C17-C18-C19	120.47(18)
N1-C1-C10	123.98(19)	C18-C19-C20	120.5(2)
C2-C1-C10	131.9(2)	C19-C20-C21	119.8(3)
N3-C2-C1	108.9(2)	C20-C21-C22	120.0(2)
N3-C2-C17	120.81(16)	C17-C22-C21	120.5(2)
C1-C2-C17	130.26(16)	N1-C3-H3A	108.97
N1-C3-C4	113.27(17)	N1-C3-H3B	108.97
C3-C4-C5	120.32(15)	C4-C3-H3A	108.90
C3-C4-C9	121.11(16)	C4-C3-H3B	108.90
C5-C4-C9	118.51(16)	H3A-C3-H3B	107.68
C4-C5-C6	120.11(17)	C4-C5-H5	120.02
C5-C6-C7	120.76(18)	C6-C5-H5	119.87
C6-C7-C8	119.61(18)	C5-C6-H6	119.64
C7-C8-C9	120.00(19)	C7-C6-H6	119.59
C4-C9-C8	121.00(18)	C6-C7-H7	120.21
C1-C10-C11	119.38(17)	C8-C7-H7	120.18
C1-C10-C15	122.40(17)	C7-C8-H8	120.04
C11-C10-C15	118.21(15)	C9-C8-H8	119.96
C10-C11-C12	120.58(18)	C4-C9-H9	119.53
C11-C12-C13	121.7(2)	C8-C9-H9	119.47
C12-C13-C14	117.57(17)	C10-C11-H11	119.75
C12-C13-C16	121.5(2)	C12-C11-H11	119.67
C14-C13-C16	120.9(2)	C11-C12-H12	119.16
C13-C12-H12	119.19	C17-C18-H18	119.85
C13-C14-H14	119.28	C19-C18-H18	119.67
C15-C14-H14	119.19	C18-C19-H19	119.79
C10-C15-H15	119.79	C20-C19-H19	119.75
C14-C15-H15	119.78	C19-C20-H20	120.07
C13-C16-H16A	109.50	C21-C20-H20	120.13
C13-C16-H16B	109.45	C20-C21-H21	119.92
C13-C16-H16C	109.49	C22-C21-H21	120.05
H16A-C16-H16B	109.55	C17-C22-H22	119.77
H16A-C16-H16C	109.44	C21-C22-H22	119.69
H16B-C16-H16C	109.41		

9 Literaturverzeichnis

- ¹ K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- ² R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144.
- ³ A. de Meijere, F. Diederich (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- ⁴ J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2004**.
- ⁵ M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- ⁶ A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211.
- ⁷ V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.
- ⁸ U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370–378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366–374.
- ⁹ N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- ¹⁰ D. G. Hall (Ed.), *Boronic Acids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ¹¹ Nickelkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplungen von Chlorarenen: a) A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513–3516. b) S. Saito, S. Oh-tani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024–8030.
- ¹² D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723.
- ¹³ a) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570–2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413–2416. b) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550–9561.
- ¹⁴ A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388.
- ¹⁵ A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028.
- ¹⁶ A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155.
- ¹⁷ A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- ¹⁸ W. A. Herrman, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96.
- ¹⁹ C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805.
- ²⁰ V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190.
- ²¹ a) Siehe Ref. 6 und darin zitierte Literatur. b) M. Miura, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2251–2253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2201–2203. c) T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685–4696. d) N. Kudo, M. Perseghini, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1282–1284.
- ²² C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363–1365.

- ²³ J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12051–12052.
- ²⁴ J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162–1163.
- ²⁵ G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195–15201.
- ²⁶ a) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438–4456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302–4320. b) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336.
- ²⁷ R. Martin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3844–3845.
- ²⁸ V. Bonnet, F. Mongin, F. Trécourt, G. Quéguiner, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5717–5719.
- ²⁹ J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889–9890.
- ³⁰ V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1672–1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602–1604.
- ³¹ M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, 1391–1415.
- ³² M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295–4298.
- ³³ G. Y. Li, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1561–1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513–1516.
- ³⁴ G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8677–8681.
- ³⁵ G. Y. Li, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3643–3650.
- ³⁶ G. Y. Li, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 63–68.
- ³⁷ Die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle mittels einer POPd-katalysierten Kumada-Kreuzkupplung bei Umgebungstemperatur wurde erst kürzlich vorgestellt: C. Wolf, H. Xu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 162–167.
- ³⁸ G. Y. Li, W. J. Marshall, *Organometallics* **2002**, *21*, 590–591.
- ³⁹ a) C. Wolf, R. Lerebours, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7077–7084. b) C. Wolf, K. Ekoue-Kovi, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1917–1925.
- ⁴⁰ C. Wolf, R. Lerebours, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7551–7554.
- ⁴¹ Ein Di-(*tert*-butyl)chlorphosphan-Palladium-Komplex in regioselektiven Stille-Kreuzkupplungen von Benzoylchloriden: R. Lerebours, A. C. Soto, C. Wolf, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8601–8604.
- ⁴² a) C. Wolf, R. Lerebours, E. H. Tanzini, *Synthesis* **2003**, 2069–2073. b) C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1147–1150. c) C. Wolf, R. Lerebours, *Synthesis* **2005**, 2287–2292.
- ⁴³ C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2162–2164.
- ⁴⁴ G. Miao, P. Ye, L. Yu, C. M. Baldino, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2332–2334.
- ⁴⁵ L. Ackermann, *Synthesis* **2006**, 1557–1571.
- ⁴⁶ V. J. Blazis, K. J. Koeller, C. D. Spilling, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 931–940.
- ⁴⁷ L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2497–2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2444–2447.
- ⁴⁸ R. Born, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**.

- ⁴⁹ D. Enders, L. Tedeschi, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4774–4776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4605–4607.
- ⁵⁰ Ein Triaminophosphan als Ligand in Aminierungsreaktionen: S. Urgaonkar, J.-H. Xu, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8416–8423.
- ⁵¹ a) É. E. Nifant'ev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, E. I. Smirnova, I. V. Gustova, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 1960. b) L. K. Sal'keeva, M. T. Nurmagambetova, O. S. Kurmanaliev, T. K. Gazizov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 183–186.
- ⁵² J. H. Spatz, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- ⁵³ L. Ackermann, J. H. Spatz, C. J. Gschrei, R. Born, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7789–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7627–7630.
- ⁵⁴ C. Gschrei, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- ⁵⁵ L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, D. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7382–7386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7216–7219.
- ⁵⁶ L. Ackermann, C. J. Gschrei, A. Althammer, M. Riederer, *Chem. Commun.* **2006**, 1419–1421.
- ⁵⁷ L. Ackermann, A. Althammer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3457–3460.
- ⁵⁸ A. Althammer, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- ⁵⁹ A. Gavryushin, C. Kofink, G. Manolikakes, P. Knochel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4871–4874.
- ⁶⁰ W. Mai, G. Lv, L. Gao, *Synlett* **2007**, *14*, 2247–2251.
- ⁶¹ a) T. Nemoto, T. Matsumoto, T. Masuda, T. Hitomi, K. Hatano, Y. Hamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3690–3691. b) T. Nemoto, T. Masuda, T. Matsumoto, Y. Hamada, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7172–7178. c) T. Nemoto, Y. Hamada, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 150–158.
- ⁶² Die Synthese von HASPOs mit chiralem Kohlenstoffrückrad: K. J. Koeller, C. D. Spilling, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6297–6300.
- ⁶³ Eine kurze Übersicht chiraler Phosphanoxide als Ligandvorläufer: N. V. Dubrovina, A. Börner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6007–6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5883–5886.
- ⁶⁴ K. R. Dixon, A. D. Rattray, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3997–4004.
- ⁶⁵ L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, **2000**.
- ⁶⁶ J. Chatt, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2745–2757.
- ⁶⁷ L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 507–526.
- ⁶⁸ a) D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, *26*, 263–279. b) B. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 67–105. c) T. Appleby, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 121–140.
- ⁶⁹ W. Kläui, E. Buchholz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3500–3506.
- ⁷⁰ W. Kläui, E. Buchholz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 603–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 580–581.
- ⁷¹ I. Pryjomka, H. Bartosz-Bechowski, Z. Ciunik, A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *Dalton Trans.* **2006**, 213–220.
- ⁷² H. Werner, T. N. Khac, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 332–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 324–325.
- ⁷³ N. Yoshikai, H. Mashima, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17978–17979.

- ⁷⁴ M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Prentice-Hall, New York, **1992**.
- ⁷⁵ Übersichten: a) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
- ⁷⁶ Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C12–C14.
- ⁷⁷ T. Braun, R. N. Perutz, M. I. Sladek, *Chem. Commun.* **2001**, 2254–2255.
- ⁷⁸ G. Cahiez, F. Lepifre, P. Ramiandrasoa, *Synthesis* **1999**, 2138–2144.
- ⁷⁹ a) D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **1999**, 2211–2212. b) D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 3808–3813.
- ⁸⁰ a) M. Aizenberger, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361. b) R. Y. Young, V.V. Grushin, *Organometallics* **1999**, *18*, 294–296.
- ⁸¹ V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500–3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387–3389.
- ⁸² F. Mongin, L. Mojovic, B. Guillaumet, F. Trecourt, G. Quéguiner, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8991–8994.
- ⁸³ Y. M. Kim, S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1696–1697.
- ⁸⁴ D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2003**, 578–579.
- ⁸⁵ J. W. Dankwardt, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 932–938.
- ⁸⁶ J. Terao, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5646–5647.
- ⁸⁷ T. Saeki, Y. Takashima, K. Tamao, *Synlett* **2005**, 1771–1774.
- ⁸⁸ K. Inamoto, J.-i. Kuroda, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Synthesis* **2007**, 2853–2861.
- ⁸⁹ T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965.
- ⁹⁰ G. Dyker (Ed.), *Handbook of C–H Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ⁹¹ D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238.
- ⁹² Aktuelle Übersichten: a) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67–72. b) R. G. Bergmann, *Nature* **2007**, *446*, 391–393. c) F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077–1101.
- ⁹³ Generelle intramolekulare direkte Arylierungen mit Chlorarenen: a) L.-C. Campeau, P. Thansandote, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1857–1860. b) L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581–590. c) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2002**, 2310–2311.
- ⁹⁴ Intramolekulare direkte C(sp³)-Arylierung mit einem Chloraren: M. Lafrance, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14570–14571.
- ⁹⁵ Übersichten: a) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173–1193. b) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 200–205.
- ⁹⁶ Unselektive direkte Arylierung einfacher Arene: M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496–16497.
- ⁹⁷ Zum Beispiel: S. Oi, S. Fukita, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **1998**, 2439–2440.
- ⁹⁸ a) F. Kakiuchi, S. Kan, K. Igi, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1698–1699. b) F. Kakiuchi, Y. Matsuura, S. Kan, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5936–5945.
- ⁹⁹ C(sp³)-H-Bindungsaktivierung mit Arylboronsäureestern: a) S. J. Pastine, D. V. Gribkov, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14220–14221. b) R. Giri, N. Maugel, J.-J. Li, D.-

- H. Wang, S. P. Breazzano, L. B. Saunders, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3510–3511.
- ¹⁰⁰ K. L. Hull, E. L. Lanni, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14047–14049.
- ¹⁰¹ D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science* **2007**, *316*, 1172–1175.
- ¹⁰² a) T. A. Dwight, N. R. Rue, D. Charyk, R. Josselyn, B. DeBoef, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3137–3139. b) J.-R. Wang, C.-T. Yang, L. Liu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5449–5453.
- ¹⁰³ Dirigierte oxidative Arylierung: K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11904–11906.
- ¹⁰⁴ A. F. Pozharski, A. T. Soldartenko, A. Katritsky, *Heterocycles in Life and Society*, Wiley, New York, **1997**.
- ¹⁰⁵ D. E. Ames, A. Opalko, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1919–1925.
- ¹⁰⁶ Eine Übersicht zu Kreuzkupplungsreaktionen von halogenierten und metallierten Heterocyclen: M. Schnürch, R. Flasiak, A. F. Khan, M. Spina, M. D. Mihovilovic, P. Stanetty, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3283–3307.
- ¹⁰⁷ S. Pivsa-Art, T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 467–473.
- ¹⁰⁸ Tandem-Diarylierungen von Azolen, aufbauend auf *Miuras* Arbeiten: A. Mori, A. Sekiguchi, K. Masui, T. Shimada, M. Horie, K. Osakada, M. Kawamoto, T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1700–1701.
- ¹⁰⁹ H.-Q. Do, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12404–12405.
- ¹¹⁰ Z. Zhang, Z. Hu, Z. Yu, P. Lei, H. Chi, Y. Wang, R. He, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2415–2419.
- ¹¹¹ Rhodiumkatalysierte direkte Arylierungen von Heterocyclen: a) X. Wang, B. S. Lane, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4996–4997. b) S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748–11749. c) J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35–38.
- ¹¹² H. A. Chiong, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1449–1451.
- ¹¹³ D. R. Buckle, C. J. M. Rockell, H. Smith, B. A. Spicer, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 2266–2267.
- ¹¹⁴ M. J. Genin, D. A. Allwine, D. J. Anderson, M. R. Barbachyn, D. E. Emmert, S. A. Garmon, D. R. Graber, K. C. Grega, J. B. Hester, D. K. Hutchinson, J. Morris, R. J. Reischer, C. W. Ford, G. E. Zurenko, J. C. Hamel, R. D. Schaadt, D. Stapert, B. H. Yagi, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 953–970.
- ¹¹⁵ R. Alvarez, S. Velazquez, A. San-Felix, S. Aquaro, E. De Clerq, C.-F. Perno, A. Karlsson, J. Balizarini, M. J. Camarasa, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 4185–4194.
- ¹¹⁶ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–598.
- ¹¹⁷ a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599. b) K. Feldman, B. Colasson, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3897–3899. c) P. Appukkuttan, W. Dehaen, V. V. Fokin, E. Van der Eycken, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4223–4225.
- ¹¹⁸ C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- ¹¹⁹ L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998–15999.

- ¹²⁰ a) M. M. Majireck, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8680–8683. b) S. Díez-González, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7558–7564. b) L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5337–5339.
- ¹²¹ Y.-M. Wu, J. Deng, Y. Li, Q.-Y. Chen, *Synthesis* **2005**, 1314–1318.
- ¹²² A. Krasinski, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1237–1240.
- ¹²³ J. Deng, Y.-M. Wu, Q.-Y. Chen, *Synthesis* **2005**, 2730–2738.
- ¹²⁴ S. Chuprakov, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2333–2336.
- ¹²⁵ Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde unabhängig über mikrowellengestützte direkte Arylierungen von 1,2,3-Triazolen mit Chlorarenen berichtet: M. Iwasaki, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1430–1435.
- ¹²⁶ J. P. Kleinman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544–1545.
- ¹²⁷ S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529–531.
- ¹²⁸ Ein frühes Beispiel einer katalytischen dirigierten C–H-Bindungsaktivierung eines Phenols: L. N. Lewis, J. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2728–2735.
- ¹²⁹ Ein kurzer Überblick über katalytische C–H/Olefin-Kupplungen: F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826–834.
- ¹³⁰ Y. Ie, N. Chatani, T. Ogo, D. R. Marshall, T. Fukuyama, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1475–1488.
- ¹³¹ Amide als dirigierende Gruppe: D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4947–4949.
- ¹³² D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7330–7331.
- ¹³³ D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3657–3659.
- ¹³⁴ S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2579–2581.
- ¹³⁵ S. Oi, Y. Ogino, S. Fukita, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1783–1785.
- ¹³⁶ a) M. Reumann, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 837–860. b) T. G. Gant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2297–2360.
- ¹³⁷ S. Oi, E. Aizawa, Y. Ogino, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3113–3119.
- ¹³⁸ Eine erst kürzlich veröffentlichte palladiumkatalysierte direkte Arylierungsmethodik mit Chlorarenen: H. A. Chiong, Q.-N. Pham, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9879–9884.
- ¹³⁹ L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123–3125.
- ¹⁴⁰ J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jonas, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B.* **1994**, *49*, 801–811.
- ¹⁴¹ S. Oi, K. Sakai, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4009–4011.
- ¹⁴² R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- ¹⁴³ Rutheniumkatalysierte Heck-Reaktionen: a) J. Horniakova, H. Nakamura, R. Kawase, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *233*, 49–54. b) Y. Na, S. Park, S. B. Han, H. Han, S. Ko, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 250–258. c) B. M. Bhanage, F. G. Zhao, M. Shirai, M. Arai, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9509–9512.
- ¹⁴⁴ 2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropyl)-1,3,2-diazaphospholidine (**34a**), kommerziell erhältlich bei Sigma-Aldrich, Bestellnummer: 694207.

- ¹⁴⁵ T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378–3380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241–3244.
- ¹⁴⁶ T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 2749–2757.
- ¹⁴⁷ B. Walther, H. Hartung, M. Maschmeier, U. Baumeister, B. Messbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 121–130.
- ¹⁴⁸ a) D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066–1067. b) D. García-Cuadrado, P. de Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6880–6886.
- ¹⁴⁹ Carbonsäuren als Cokatalysatoren in direkten Arylierungen: L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, DOI: 10.1021/ol800773x.
- ¹⁵⁰ D. S. Clarke, R. Wood, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1335–1340.
- ¹⁵¹ J. C. Antilla, J. M. Baskin, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5578–5587.
- ¹⁵² M. Periasamy, G. Srinivas, P. Bharathi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4204–4205.
- ¹⁵³ Rutheniumkatalysierte direkte Arylierung von 2-Aryloxazolinen mit vielfältig funktionalisierten Aryltsylaten: Ref. 58.
- ¹⁵⁴ L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2681–2685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619–2622.
- ¹⁵⁵ M. Oestreich, *The Mizoroki–Heck Reaction*, Wiley, Chichester, **2008**, *im Druck*.
- ¹⁵⁶ R. H. Grubbs, *Handbook of Olefin Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- ¹⁵⁷ H. L. Lochte, P. F. Kruse, Jr., E. N. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4477–4481.
- ¹⁵⁸ J. L. R. Williams, R. E. Adel, J. M. Carlson, G. A. Reynolds, D. G. Borden, J. A. Ford, Jr., *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 387–390.
- ¹⁵⁹ H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 695–709.
- ¹⁶⁰ A. Beutler, C. D. Davies, M. C. Elliott, N. M. Galea, M. S. Long, D. J. Willock, J. L. Wood, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3791–3800.
- ¹⁶¹ [RuCl₃(H₂O)_n]-katalysierte direkte Arylierungen mit Bromarenen: a) L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Synlett* **2007**, 2833–2836. b) L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Tetrahedron (Symposia in Print)* **2008**, DOI: 10.1016/j.tet.2008.01.050.
- ¹⁶² P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- ¹⁶³ B. Alcaide, P. Almendros, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1258–1262.
- ¹⁶⁴ S. V. Maifeld, R. L. Miller, D. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6363–6366.
- ¹⁶⁵ W. T. Green, P. G. M. Wuts, *Protecting Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., John Wiley and Sons, New York, **1999**.
- ¹⁶⁶ Eine kurze Übersicht in: B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865–1880.
- ¹⁶⁷ J. Louie, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312–11313.
- ¹⁶⁸ S. Beligny, S. Eibauer, S. Maechling, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1933–1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1900–1903.
- ¹⁶⁹ H.-S. Lin, L. A. Paquette, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2503–2506.
- ¹⁷⁰ A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- ¹⁷¹ M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, *19*, 4944–4956.
- ¹⁷² J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturf.*, **1994**, *49b*, 801–811.

- ¹⁷³ G. A. Molander, D. E. Petrillo, N. R. Landzberg, J. C. Rohanna, B. Biolatto, *Synlett* **2005**, 1763–1766.
- ¹⁷⁴ X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, J. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6797–6803.
- ¹⁷⁵ C.-H. Cho, I.-S. Kim, K. Park, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4589–4599.
- ¹⁷⁶ J. Louie, M. S. Driver, B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1268–1273.
- ¹⁷⁷ A. Gavryushin, C. Kofink, G. Manolikakes, P. Knochel, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7521–7533.
- ¹⁷⁸ J.-H. Li, D.-P. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *9*, 2063–2066.
- ¹⁷⁹ I. C. Cerma, M. J. Cawley, F. G. N. Cloke, K. Arentsen, J. S. Scott, S. E. Pearson, J. Hayler, S. Caddick, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5841–5848.
- ¹⁸⁰ A. M. Berman, J. S. Johnson, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 364–366.
- ¹⁸¹ S. T. Abu-Orabi, M. A. Atfah, I. Jibril, F. M. Mari'i, A. A.-S. Ali, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1461–1468.
- ¹⁸² G. A. Molander, B. Biolatto, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4302–4314.
- ¹⁸³ L. N. Pridgen, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4319–4323.
- ¹⁸⁴ M. R. Grimmett, S. R. Hartshorn, K. Schofield and J. B. Weston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1654–1660.
- ¹⁸⁵ T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289–2292.
- ¹⁸⁶ G. A. Molander, C. R. Bernardi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8424–8429.
- ¹⁸⁷ C. E. Aun, T. J. Clarkson, D. A. R. Happer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 635–643.
- ¹⁸⁸ P. Gros, Y. Fort, P. Caubère, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, 3597–3600.

Lebenslauf

Name: Robert Born
Geburtsdatum: 29.08.1978
Geburtsort: Gräfelfing
Familienstand: verheiratet

Schulbildung

09/1985 – 08/1989 Arnoldus-Grundschule Gilching
09/1989 – 06/1998 Christoph-Probst-Gymnasium Gilching, Abschluss: Abitur

Studium und wissenschaftlicher Werdegang

11/1998 – 03/2001 Studium der Chemie an der Technischen Universität München
10/2000 Vordiplom
03/2001 – 11/2004 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Abschluss: Diplom-Chemiker
Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Paul Knochel, unter Anleitung von Dr. Lutz Ackermann, Thema: *Titantetrachlorid-katalysierte Indolsynthese und neue Liganden für Palladium-katalysierte C–C- und C–N-Bindungsknüpfungen*
02/2005 – 06/2008 Promotion bei Prof. Dr. Lutz Ackermann an der Ludwig-Maximilians-Universität München und der Georg-August-Universität Göttingen, Thema: *Nickel-, palladium- und rutheniumkatalysierte Arylierungsreaktionen mit (Pseudo)Halogeniden: Metallorganische Reagenzien versus (Hetero)Arene*
12/2006 Auszeichnung mit dem Römer-Stipendium der Dr. Klaus Römer-Stiftung, München

Lehrerfahrung

06/2004 – 07/2004 Leitung eines Übungsseminars zur Grundvorlesung Organische Chemie als Studentische Hilfskraft
Seit 02/2005 Betreuung und Ausbildung von Chemiestudenten im Rahmen der Lehrverpflichtung der LMU München, Betreuung und Ausbildung von Forschungspraktikanten und Diplomanden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Lutz Ackermann

Sprachkenntnisse

Deutsch: Muttersprache
Englisch: sehr gut in Wort und Schrift
Französisch: Grundkenntnisse

Publikationen

1. Lutz Ackermann, Robert Born, „TiCl₄/t-BuNH₂ as the sole catalyst for a hydroamination-based Fischer indole-based synthesis”, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9541–9544.
2. Lutz Ackermann, Robert Born, „Modular Diamino- and Dioxophosphine Oxides and Chlorides as Ligands for Transition Metal-Catalyzed C–C and C–N Bond Formations Using Aryl Chlorides”, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2497–2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2444–2447.
3. Lutz Ackermann, Robert Born, Julia H. Spatz, Daniel Meyer, „Efficient Aryl-(Hetero)Aryl Coupling via Activation of C–Cl and C–F Bonds Using Nickel Complexes of Air-Stable Phosphine Oxides”, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7382–7386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7216–7219.
4. Lutz Ackermann, Robert Born, Julia H. Spatz, Andreas Althammer, Christian J. Gschrei, „Air-Stable Phosphine Oxides as Preligands for Catalytic Activation Reactions of C–Cl-, C–F- and C–H-Bonds”, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 209–214.
5. Lutz Ackermann, Andreas Althammer, Robert Born, „Catalytic Arylation Reactions by C–H Bond Activation with Aryl Tosylates”, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2681–2685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619–2622.
6. Lutz Ackermann, Julia H. Spatz, Christian J. Gschrei, Robert Born, Andreas Althammer, „A Diaminochlorophosphine for Palladium-Catalyzed Arylations of Ketones and Amines”, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7789–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7627–7630.
7. Lutz Ackermann, Robert Born, Paula Álvarez-Bercedo, „Ruthenium(IV) Alkylidenes as Precatalysts for Direct Arylations of Alkenes with Aryl Chlorides and an Application to Sequential Catalysis”, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6482–6485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6364–6367.
8. Lutz Ackermann, Andreas Althammer, Robert Born, „[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations with Bromides as Electrophiles”, *Synlett* **2007**, 2833–2836.
9. Lutz Ackermann, Andreas Althammer, Robert Born, „[RuCl₃(H₂O)_n]-Catalyzed Direct Arylations”, *Tetrahedron (Symposium in print)* **2008**, DOI: 10.1016/j.tet.2008.01.050.
10. Lutz Ackermann, Rubén Vicente, Robert Born, „Palladium-Catalyzed Direct Arylations of 1,2,3-Triazoles with Aryl Chlorides using Conventional Heating”, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 741–748.
11. Lutz Ackermann, Robert Born, „Heck Reactions with Metals other than Palladium”, in *The Heck Reaction* (Ed.: M. Oestreich), Wiley, Chichester, **2008**, *im Druck*.

Kongressbeiträge

1. Ludwig T. Kaspar, Robert Born, Julia H. Spatz, Andreas Althammer, Lutz Ackermann, „Air-stable Phosphine Oxides as Preligands for Catalytic Activation Reactions of C–Cl, C–F, and C–H Bonds”, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, 8. Juli 2005, BASF AG, Heidelberg.
2. Robert Born, Lutz Ackermann, Julia H. Spatz, „Diaminophosphine Oxides and Chlorides as Preligands for Transition Metal-Catalyzed C–C and C–N Bond Forming Reactions”, ORCHEM, 7. bis 9. September 2006, Bad Nauheim.
3. Robert Born, Lutz Ackermann, Julia H. Spatz, „Diaminophosphine Oxides and Chlorides as Preligands for Transition Metal-Catalyzed C–C and C–N Bond Forming Reactions”, Industrietag, 5. Oktober 2006, LMU München.
4. Robert Born, Paula Álvarez-Bercedo, Andreas Althammer, Rubén Vicente, Lutz Ackermann, „Rutheniumkatalysierte direkte Arylierungen mittels C–H-Bindungsaktivierung”, V. Symposium Hochschule trifft Industrie, 27. bis 29. September 2007, Bayer AG, Zeuthen.

Vorträge

1. „Diaminophosphanoxide und -chloride als Ligandvorläufer in übergangsmetallkatalysierten C–C- und C–N-Bindungsknüpfungsreaktionen”, IV. Symposium Hochschule trifft Industrie, 10. bis 12. November 2005, Bayer AG, Wermelskirchen.
2. „Übergangsmetallkatalysierte C–Cl-, C–F- und C–H-Bindungsaktivierungsreaktionen”, Organisch-chemisches Kolloquium, 18. Dezember 2006, LMU München.
3. „Übergangsmetallkatalysierte Arylierungsreaktionen”, GDCh-Kolloquium, 13. Dezember 2007, Georg-August-Universität Göttingen.