

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (<http://www.ub.tuwien.ac.at>).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (<http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/>).

*"Dinge von großer Bedeutung sollten gelassen angegangen werden.
Dinge von geringer Bedeutung sollten ernsthaft angegangen werden."*

Yamamoto Tsunetomo (1659 - 1719)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Modifizierte EnIn-Systeme als Organic Electronics: Synthese und Funktionalisierung

durchgeführt am

Institut für Angewandte Synthesechemie der TU Wien

unter der Anleitung von

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

Univ.Ass Dipl.-Ing. Dr.techn Ernst Horkel

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Daniel Lumpi

eingereicht von

Viktor Carl

Matr.Nr.: 0425365 / E800

Ybbsstr, 20/39, A-1020 WIEN

Wien, am 20.11.2011

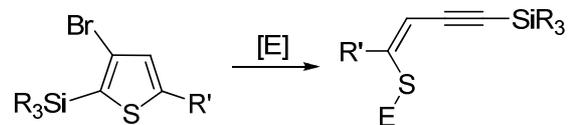
Kurzfassung

Durch die Entdeckung des Transportes von elektrischer Ladung in Polymeren in den späten 1980ern wurde ein Elektronik-Teilgebiet erschlossen, welches unter dem Namen Organic Electronics (OE) bekannt wurde. Die Entwicklung eben solcher organischen Verbindungen und deren Einsatz in elektronischen Bauteilen hat in den letzten Jahren rasant zugenommen. So finden diese Moleküle Verwendung in organischen Leuchtdioden (OLED), Feldeffekttransistoren (OFET) und Solarzellen (OPVC). Vorteile ergeben sich durch die hohe Energieeffizienz, die schnelle Reaktionszeit sowie die kompakte und sehr dünne Bauweise. Probleme stellen die teilweise geringe Lebensdauer mancher organischer Verbindungen sowie deren Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse wie Sauerstoff oder Wasser dar.

Das Ziel der vorliegenden Diplomarbeit ist es neue Strukturelemente für den potentiellen Einsatz als sogenannte „small molecule organic electronics“ zu entwickeln.

Im ersten Teil der Arbeit wird allgemein die Synthese sowie die Funktionalisierungsmöglichkeiten von sogenannten einfach fragmentierten

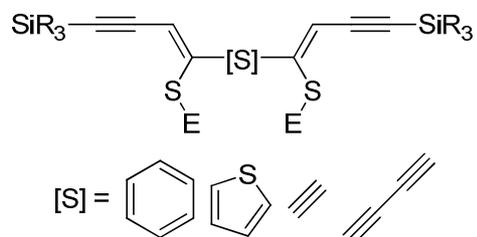
EnIn-Systemen vorgestellt. Diese werden durch eine Organo-Lithium induzierte Ringöffnungsreaktion ausgehend von geeignet substituierten Thiophenderivaten und anschließendem Quenchen mit einem Elektrophil erhalten.



Einfach fragmentiertes EnIn-System

Durch Variation des Elektrophils [E] können z.B. verschiedene Alkylketten eingebaut werden. Zusätzlich kann durch die Verwendung unterschiedlicher Silylschutzgruppen (SiR_3) Selektivität bei der Entschützung erreicht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Synthese von doppelseitig geöffneten EnIn-Systemen vorgestellt, wodurch sich Moleküle mit ausgedehnten π -Systemen ergeben.



Doppelseitig fragmentiertes EnIn-Systeme

Dabei wird vor allem auf die Variationsmöglichkeiten des Spacers [S] eingegangen.

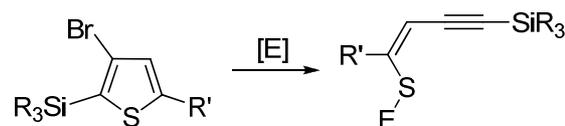
Abstract

Starting with the ground breaking discovery of electrical charge carrier transport in polymers in the 1980s a new branch of electrical engineering called organic electronics (OEs) has been exploited. The development and the use of such compounds in electronic devices have increased vastly. These molecules find application in light emitting diodes (OLEDs), in field effect transistors (OFETs) and in photovoltaic cells (OPVCs). Benefits of organic electronics as opposed to the established semiconductor technology can be found in the high energy efficiency, the short reaction time and the possibility of manufacturing very thin devices. Problems arose in some cases with the decreased durability and possible degradation through oxygen or water.

The aim of this work in hand is to provide new structures for the application as so called "small molecule organic electronics".

The first part of this work shows the synthesis and the functionalization possibilities of so called single fragmented Ene-Yne-systems. For that

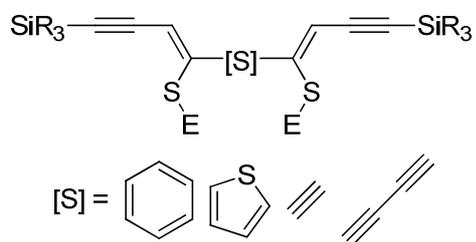
purpose these compounds are obtained through an organo-lithium induced ring opening reaction of thiophene derivatives, followed by quenching with an electrophile.



Single fragmented Ene-Yne-system

Due to the variation of electrophiles [E] different substituents can be introduced. Additionally different silane protecting groups can be used for opening a path to selective deprotection.

Last but not least the second part of this work is dealing with double Ene-Yne-systems. As a result this is a new class of molecules with conjugated π -electrons.



Double fragmented Ene-Yne-system

In addition to the functionalization possibilities shown above, a variation in the spacer [S] is demonstrated.

Danksagungen

Allen voran möchte ich *Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Johannes Fröhlich* für die Möglichkeit eine Diplomarbeit in seiner Forschungsgruppe abzuhandeln sowie dem zugestanden Freiraum bei den Forschungsaktivitäten danken.

Univ. Ass. Dipl.-Ing. Dr. Ernst Horkel danke ich besonders für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Als Betreuer der Diplomarbeit war er stets bei Problemen mit Rat und Tat zur Stelle.

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christian Hametner gebührt Dank für die Messung und Auswertung von NMR-Spektren sowie für die Unterstützung bei der einen oder anderen Problemstellung.

Univ. Ass. Dipl.-Ing. Daniel Lumpi möchte ich ebenfalls für die ausgezeichnete Betreuung danken. Als weiterer Betreuer hatte er stets ein offenes Ohr für alle Probleme.

Ao. Univ. Prof. Robert Liska möchte ich für die Möglichkeit der Gelblicht-Labor Nutzung danken.

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Heinz Wanzenböck danke ich für die Möglichkeit der Cyclovoltammetrie-Messungen.

Bei meinen *Laborkollegen Brigitte Holzer, Philipp Fruhmann, Hannes Mikula, Sebastian Gurtner, Johannes Binting, Barbara Pokorny, Paul Kautny, David Wurm* und *Florian Glöcklhofer* möchte ich mich für das gute Arbeitsklima, die hervorragende Zusammenarbeit und die Unterstützung in vielen Belangen bedanken.

Bei allen Institutsangestellten, ohne die ein Laborbetrieb in dieser Form nicht möglich wäre, möchte ich mich aufrichtig bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei meiner Familie für die Möglichkeit dieses Studium durchzuführen und die entgegengebrachte Unterstützung bedanken.

Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin *Katharina Küronya* für das Verständnis sowie die entgegengebrachte Unterstützung, insbesondere während des Verfassens der Diplomarbeit.

Abkürzungen

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

Butyl-Tos	p-Toluolsulfonsäurebutylester
DCM	Dichlormethan
DIPA	Diisopropylamin
DMDO	Dimethyldioxiran
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
GC-MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
Hexyl-Tos	p-Toluolsulfonsäurehexylester
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Mel	Methyljodid
Me-Tos	p-Toluolsulfonsäuremethylester
MeOH	Methanol
n-BuLi	n-Butyllithium
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Petrolether, Kp = 45 - 60 °C
PEG-Tos	p-Toluolsulfonsäure-2-(2-methoxyethoxy)ethylester
TBDMS-Cl	t-Butyldimethylsilylchlorid
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TIPS-Cl	Triisopropylsilylchlorid
TMS-Cl	Trimethylsilylchlorid
Tos-Cl	p-Toluolsulfonsäurechlorid

Allgemeine Anmerkungen

Kennzeichnung im Text beschriebener Substanzen

Die Kennzeichnung der Substanzen erfolgt durch streng fortlaufende Nummerierung. Strukturell ähnliche Substanzen werden zum Teil unter einer Nummer geführt, unter zusätzlicher Verwendung kleiner arabischer Buchstaben zur Unterscheidung. In der Literatur bereits beschriebene Substanzen sind mit arabischen Ziffern versehen. Im Rahmen der Arbeit synthetisierte, jedoch in der chemischen Literatur unbekannte Verbindungen sind mit römischen Ziffern gekennzeichnet.

Verweise auf Literaturzitate

Diese sind innerhalb des Textes durch arabische Ziffern in eckigen Klammern hervorgehoben.

Nomenklatur

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

Inhaltsverzeichnis

A) FORMELSCHEMATA	1 -
A.1) SYNTHESE VON EINFACH FRAGMENTIERTEN ENIN-SYSTEMEN	2 -
A.1.1) <i>Precursor-Synthese</i>	2 -
A.1.2) <i>Triarylamin-Cap-Synthese</i>	2 -
A.1.3) <i>Kupplung von Thiophenderivaten mit H-Cap-Boronsäureestern</i>	3 -
A.1.4) <i>DMDO-Synthese</i>	3 -
A.1.5) <i>Ringöffnung zu einfach fragmentierten EnIn-Systemen</i>	3 -
A.1.6) <i>Einsatz verschiedener Elektrophile bei einfachen EnIn-Systemen</i>	4 -
A.1.6.1) <i>Tosylat-Synthese</i>	4 -
A.1.6.2) <i>Phenylthiophen-Testsystem</i>	4 -
A.2) SYNTHESE VON DOPPELT FRAGMENTIERTEN ENIN-SYSTEMEN	5 -
A.2.1) <i>Synthese von Alkin- und Dialkin-Linker Systemen</i>	5 -
A.2.2) <i>TMS-Umlagerung an ((5-Brom-2-thienyl)ethinyl)trimethylsilan</i>	6 -
A.2.3) <i>Synthese von Benzol- und Thiophen-Linker Systemen</i>	6 -
A.3) MODIFIKATION UND FUNKTIONALISIERUNG	7 -
A.3.1) <i>Click von Benzol-Linker Systemen mit Aziden</i>	7 -
B) ALLGEMEINER TEIL	8 -
B.1) ORGANIC ELECTRONICS (OE)	9 -
B.1.1) <i>Einführung</i>	9 -
B.1.2) <i>Organic Electronic Devices</i>	10 -
B.2) ENIN-SYSTEME	12 -
B.2.1) <i>Einfach fragmentierte EnIn-Systeme und deren Modifikation</i>	12 -
B.2.2) <i>Doppelte EnIn-Systeme und deren Modifikation</i>	13 -
C) SPEZIELLER TEIL	14 -
C.1) ALLGEMEINES	15 -
C.2.) ALLGEMEINE SYNTHESE VON EINFACH BZW. DOPPELT FRAGMENTIERTEN ENIN-SYSTEMEN	15 -
C.3) SYNTHESE VON EINFACH FRAGMENTIERTEN ENIN-SYSTEMEN	18 -

<i>C.3.1) Precursor-Synthesen</i> -----	18 -
C.3.1.1) Iodierung von Thiophenen -----	18 -
C.3.1.2) Bromierung von 2-Methylthiophen -----	19 -
C.3.1.3) Halogen-Dance-Reaktionen an Thiophenderivaten -----	20 -
C.3.1.3.1) Allgemein -----	20 -
C.3.1.3.2) Synthese der geeignet substituierten Thiophen-Derivate -----	21 -
C.3.1.4) Synthese von Organozinn-Thiophenderivaten-----	21 -
<i>C.3.2) Einfache Ringfragmentierung</i> -----	22 -
C.3.2.1) Methylthiophenderivate -----	23 -
C.3.2.1.1) Ringöffnung -----	23 -
C.3.2.1.2) Unerwünschte <i>E/Z</i> -Isomerisierung-----	24 -
C.3.2.2) Das Phenylthiophen-Testsystem -----	29 -
C.3.2.2.1) Synthese des richtig substituierten Phenylthiophenderivates --	29 -
C.3.2.2.2) Tosylat-Synthese -----	32 -
C.3.2.2.3) Fragmentierung unter Einsatz verschiedener Elektrophile -----	33 -
C.3.2.2.4) NMR-Versuche zur Ringöffnung -----	36 -
C.3.2.3) Fragmentierung zum konjugierten Dialkin -----	39 -
<i>C.3.3) Triarylamin-Cap-Systeme</i> -----	39 -
C.3.3.1) Allgemein -----	39 -
C.3.3.2) Kupplung vor Fragmentierung-----	42 -
C.3.3.2.1) Kupplung eines Thiophenderivates mit H-Cap-Boronsäureester -----	42 -
C.3.3.2.2) Fragmentierung des Cap-Thiophen-Systems-----	42 -
C.3.3.3) Syntheseversuch von H-Cap-Iod-----	43 -
C.3.3.3.1) Metall-Halogen-Tausch -----	43 -
C.3.3.3.2) Nukleophile Substitution, Reduktion und Iodierung -----	44 -
C.3.3.4) Direkte Iodierung zum Methyl-Cap-Iod -----	46 -
C.4) SYNTHESE VON DOPPELT FRAGMENTIERTEN ENIN-SYSTEMEN -----	47 -
<i>C.4.1) Synthese der Alkin- und Dialkin-Spacer Vorstufen</i> -----	48 -
C.4.1.1) TMS-Acetylen -----	49 -
C.4.1.2) Sonogashira-Kupplung-----	49 -
C.4.1.2.1) Allgemein -----	49 -
<i>C.4.1.2.2) Kupplung von TMS-Acetylen mit diversen Thiophenderivaten</i> ----	51 -
C.4.1.2.3) sila-Sonogashira-Kupplungsversuche -----	52 -

C.4.1.2.4) Entschützung und anschließende Sonogashira-Kupplung	53 -
C.4.1.3) Homo-Kupplung zur Dialkin-Spacer Vorstufe	54 -
C.4.1.3.1) Allgemein	54 -
C.4.1.3.2) Kupplung zu der bromierten Dialkin-Spacer Vorstufe	55 -
C.4.1.4) TMS-Umlagerungsreaktion und Bromierung	55 -
C.4.1.5) Brom-TMS-Austausch bei den Alkin- und Dialkin-Vorstufen	56 -
C.4.2) <i>Synthese der Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen</i>	57 -
C.4.2.1) Stille-Kupplung	58 -
C.4.2.2) Kupplung zu den richtig substituierten Vorstufen	59 -
C.4.3) <i>Doppelte Ringfragmentierung</i>	61 -
C.4.4) <i>Isomerisierung von doppelseitigen EnIn-Systemen</i>	62 -
C.5) MODIFIKATION UND FUNKTIONALISIERUNG DES ENIN-SYSTEMS	66 -
C.5.1) <i>Oxidation der Methylthio-Gruppe</i>	66 -
C.5.1.1) Synthese von DMDO	66 -
C.5.1.2) Oxidation am Beispiel des einfach fragmentierten EnIn-Systems	67 -
C.5.1.3) Doppelt fragmentierte EnIn-Systeme	68 -
C.5.2) <i>Click-Reaktion von doppelt fragmentierten EnIn-Systemen</i>	70 -
C.5.2.1) Huisgen-Cycloaddition: Allgemein	70 -
C.5.2.2) Reaktion der doppelt fragmentierten EnIn-Systeme mit Arylaziden	71 -
C.6) ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	74 -
D) CYCLOVOLTAMMETRIE	76 -
D.1) ALLGEMEINES	77 -
D.2) CYCLOVOLTAMMETRIE	77 -
D.2.1) <i>Einleitung</i>	77 -
D.2.2) <i>Experimentelle Grundlagen</i>	77 -
D.2.3) <i>Messaufbau</i>	80 -
D.3) MESSUNG DER SUBSTANZEN	81 -
D.4) ERGEBNIS & DISKUSSION	83 -

E) EXPERIMENTELLER TEIL	88
E.1) ALLGEMEINES	89
E.2) CHROMATOGRAPHISCHE METHODEN	89
E.3) PHYSIKALISCHE ANALYSEMETHODEN	89
E.3.1) GC-MS Messungen	89
E.3.2) NMR-Spektroskopie	90
E.4) SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER SUBSTANZEN	90
E.4.1) Synthese der einfach fragmentierten EnIn-Systeme	91
E.4.1.1) Precursor Synthesen	91
E.4.1.1.1) Iodierung von Thiophenen	91
2,3-Dibrom-5-iodthiophen (2)	91
3-Brom-2-iodthiophen (7)	92
2-Brom-5-iodthiophen (11)	93
E.4.1.1.2) Bromierung von 2-Methylthiophen	93
2-Brom-5-methylthiophen (4)	93
E.4.1.1.3) Halogen-Dance-Reaktionen an Thiophenderivaten	94
(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)trimethylsilan (Va)	94
(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan (Vb)	95
3-Brom-2-iod-5-methylthiophen (Vc)	96
(3-Brom-5-iod-2-thienyl)trimethylsilan (VIIIa)	97
(3-Brom-5-iod-2-thienyl)-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan (VIIIb)	97
(3-Brom-5-iod-2-thienyl)-tris(1-methylethyl)silan (VIIIc)	98
E.4.1.1.4) Synthese von Organozinn-Thiophenderivaten	99
(3-Brom-5-tributylstannyl-2-thienyl)trimethylsilan (VIIIa)	99
(3-Brom-5-tributylstannyl-2-thienyl)-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan (VIIIb)	100
(3-Brom-5-tributylstannyl-2-thienyl)-tris(1-methylethyl)silan (VIIIc)	101
E.4.1.2) Triarylamin-Cap-Systeme	102
4-Nitro-N,N-diphenylanilin (16)	102
4-Amin-N,N-diphenylanilin (17)	103
4-Iod-N,N-di(4'-methylphenyl)anilin (XIX)	104
E.4.1.3) Kupplung von Thiophen-Derivaten mit Cap-Boronsäureestern	105
4-(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N,N-diphenylanilin (XXI)	105
E.4.1.4) Thiophenfragmentierungen zu einfachen EnIn-Systemen	106
E.4.1.4.1) Ringöffnung von Methylthiophen-Derivaten	106
(Z)-Trimethyl[4-(methylthio)pent-3-en-1-ynyl]silan (XXII)	106
(Z)-(1,1-Dimethylethyl)dimethyl[4-(methylthio)pent-3-en-1-ynyl]silan (XXV)	107
E.4.1.4.2) Tosylat-Synthese	108
p-Toluolsulfonsäurebutylester (27a)	108
p-Toluolsulfonsäurehexylester (27b)	109
p-Toluolsulfonsäure-2-(2-methoxyethoxy)ethylester (27c)	110

E.4.1.4.3) Synthese des Phenylthiophen-Testsystems -----	110 -
2-Phenylthiophen (30)-----	110 -
2-Brom-5-phenylthiophen (31) -----	111 -
(3-Brom-5-phenyl-2-thienyl)trimethylsilan (32) -----	112 -
E.4.1.4.4) Ringöffnung des Phenylthiophen-Testsystems-----	113 -
(Z)-Trimethyl[4-phenyl-4-(methylthio)but-3-en-1-ynyl]silan (XXXIII) -----	114 -
(Z)-[4-(Butylthio)-4-phenylbut-3-en-1-ynyl]trimethylsilan (XXXIV) -----	114 -
(Z)-[4-(2-(2-methoxyethoxy)ethylthio)-4-phenyl-but-3-en-1-ynyl] trimethylsilan (XXXV)-----	115 -
<i>E.4.2) Synthese der doppelt fragmentierten EnIn-Systeme -----</i>	<i>116 -</i>
E.4.2.1) Synthese der Alkin- und Dialkin-Spacer Vorstufen -----	116 -
E.4.2.1.1) Synthese der TMS-Acetylen-Grundbausteine -----	116 -
Ethinyltrimethylsilan (37) -----	116 -
E.4.2.1.2) Sonogashira-Kupplungen mit Ethinyltrimethylsilan-----	117 -
[(4,5-DiBrom-2-thienyl)ethinyl]trimethylsilan (XXXVIII) -----	117 -
[(5-Brom-2-thienyl)ethinyl]trimethylsilan (XLVIII)-----	118 -
[(3-Brom-5-(trimethylsilylethinyl)-2-thienyl]trimethylsilan (L) -----	119 -
E.4.2.1.3) TMS-Umlagerungsreaktion -----	119 -
2,3-Dibrom-5-ethinylthiophen (XXXIX) -----	119 -
E.4.2.1.4) Synthese der Bis(4,5-dibromthiophen)-Alkin und –Dialkin Vorstufen-----	120 -
2,3-Dibrom-5-ethinylthiophen (XXXIX) -----	120 -
2,2'-(1,2-Ethindiy)bis(4,5-dibromthiophen) (XL) -----	121 -
2,2'-(Buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(4,5-dibromthiophen) (XLIV) -----	122 -
E.4.2.1.5) Synthese der Bis(3-brom-2-thiophenyl)bis(trimethylsilan)- Alkin und –Dialkin Vorstufen-----	122 -
1,2-Ethindiybis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis(trimethylsilan) (XLI) -----	123 -
Buta-1,3-diin-1,4-diylbis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis(trimethylsilan) (XLV) ---	123 -
E.4.2.2) Synthese der Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen via Stille- Kupplung -----	124 -
1,4-Phenylenbis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis(trimethylsilan) (LIIa)-----	124 -
1,4-Phenylenbis(3-brom-5,2-thiophendiyl) bis[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan] (LIIb) -----	125 -
1,4-Phenylenbis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis[tris(1-methylethyl)silan] (LIIc)--	126 -
(4,4''-Dibrom-2,2':5',2''-terthiophen-5,5''-diyl)bis(trimethylsilan) (LV) -----	126 -
E.4.2.3) Ringöffnung von konjugierten Thiophenen-----	128 -
E.4.2.3.1) Thiophenfragmentierung zum konjugierten Dialkin-----	128 -
(Z)-(3-Methylthiohex-3-en-1,5-diin-1,6-diyl)bis(trimethylsilan) (LI)-----	128 -
E.4.2.3.2) Ringöffnung zu doppelt fragmentierten EnIn-Systemen -----	129 -
(Z,Z)-[4,7-Bis(methylthio)deca-3,7-dien-1,5,9-triin-1,10-diyl] bis(trimethylsilan) (XLII)-----	129 -

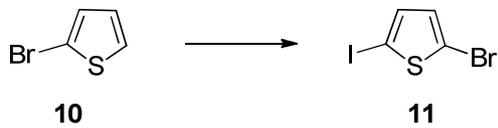
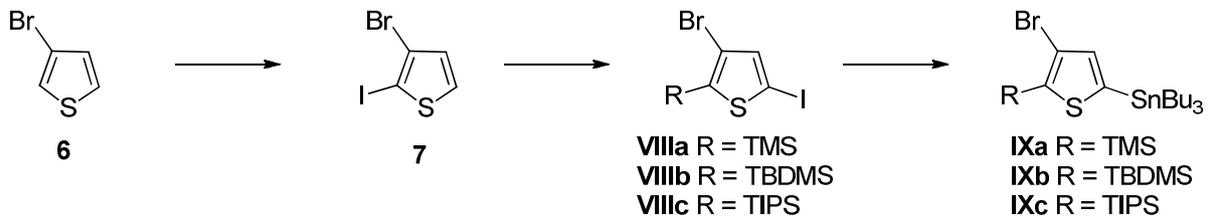
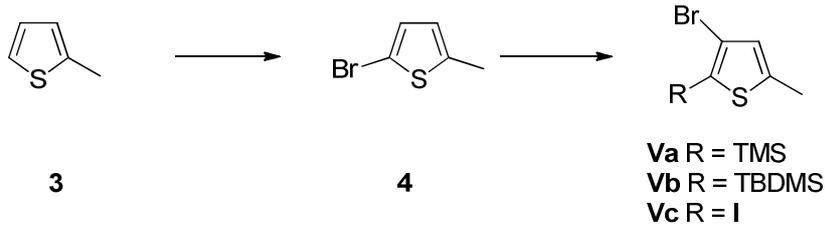
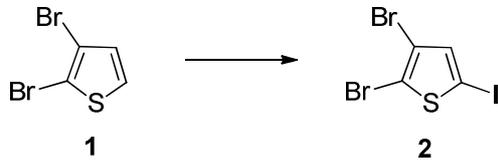
(Z,Z)-[4,9-Bis(methylthio)dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetraen-1,12-diyl] bis(trimethylsilan) (XVLI)-----	130 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diyl] bis(trimethylsilan) (LIIIa) -----	131 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diyl] bis[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan] (LIIIb) -----	131 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diyl] bis[tris(1-methylethyl)silan] (LIIIc) -----	132 -
(Z,Z)-2,5-Thiophendiylbis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diyl] bis(trimethylsilan) (LVI) -----	133 -
E.4.3) MODIFIKATION UND FUNKTIONALISIERUNG -----	134 -
<i>E.4.3.1) Oxidation der Methylthio-Gruppe -----</i>	<i>134 -</i>
E.4.3.1.1) Herstellung von DMDO -----	134 -
Dimethyldioxiran (13)-----	134 -
E.4.3.1.2) Oxidation bei einfach fragmentierten EnIn-Systemen -----	135 -
(Z)-Trimethyl[4-(methylsulfonyl)pent-3-en-1-ynyl]silan (XXIV) -----	135 -
E.4.3.1.3) Oxidation bei doppelt fragmentierten EnIn-Systemen -----	135 -
(Z,Z)-[4,7-Bis(methylsulfonyl)deca-3,7-dien-1,5,9-trien-1,10-diyl] bis(trimethylsilan) (XLIII)-----	136 -
(Z,Z)-[4,9-Bis(methylsulfonyl)dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetraen-1,12-diyl] bis(trimethylsilan) (XVLI)-----	136 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-in-4,1-diyl]bis(trimethylsilan) (LIVa)-----	137 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-in-4,1-diyl] bis[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan] (LIVb) -----	138 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-in-4,1-diyl] bis[tris(1-methylethyl)silan] (LIVc) -----	138 -
(Z,Z)-2,5-Thiophendiylbis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-in-4,1-diyl] bis(trimethylsilan) (LVII)-----	139 -
E.4.3.2) Click von doppelt fragmentierten EnIn-Systemen mit Aziden -----	139 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(2-methylthio)ethen-2,1-diyl] bis(N ¹ -phenyltriazol) (LVIII) -----	140 -
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(2-methylthio)ethen-2,1-diyl] bis[N ¹ -(4-methoxyphenyl)triazol] (LIX)-----	141 -
(Z,Z)-1,4-Phenylen-bis[(2-methylsulfonyl)ethen-2,1-diyl] bis(N ¹ -phenyltriazol) (LX)-----	142 -
(Z,Z)-1,4-Phenylen-bis[(2-methylsulfonyl)ethen-2,1-diyl] bis[N ¹ -(4-methoxyphenyl)triazol] (LXI) -----	143 -

F) LITERATURVERZEICHNIS----- 144 -

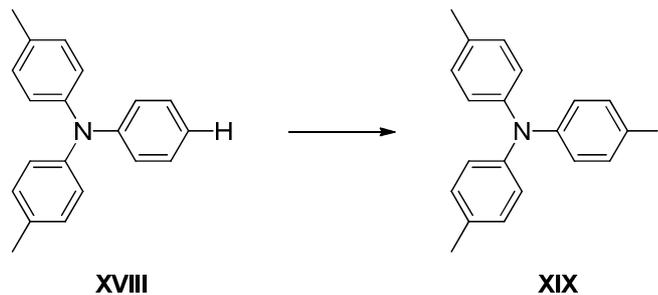
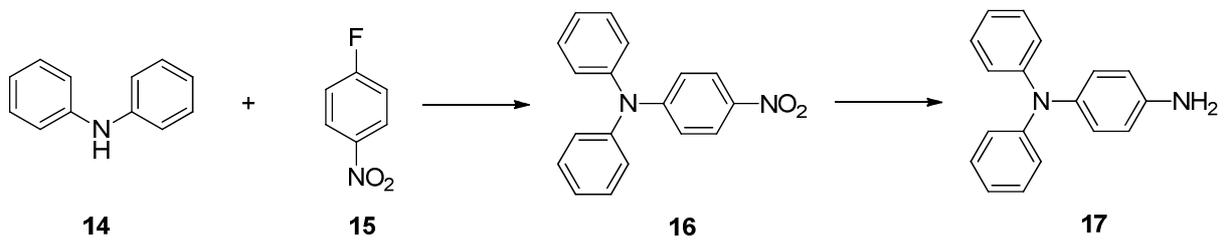
A) Formelschemata

A.1) Synthese von einfach fragmentierten EnIn-Systemen

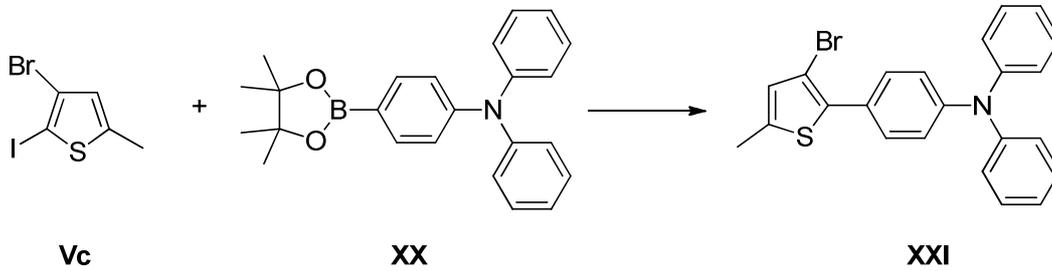
A.1.1) Precursor-Synthese



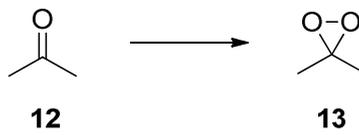
A.1.2) Triarylamin-Cap-Synthese



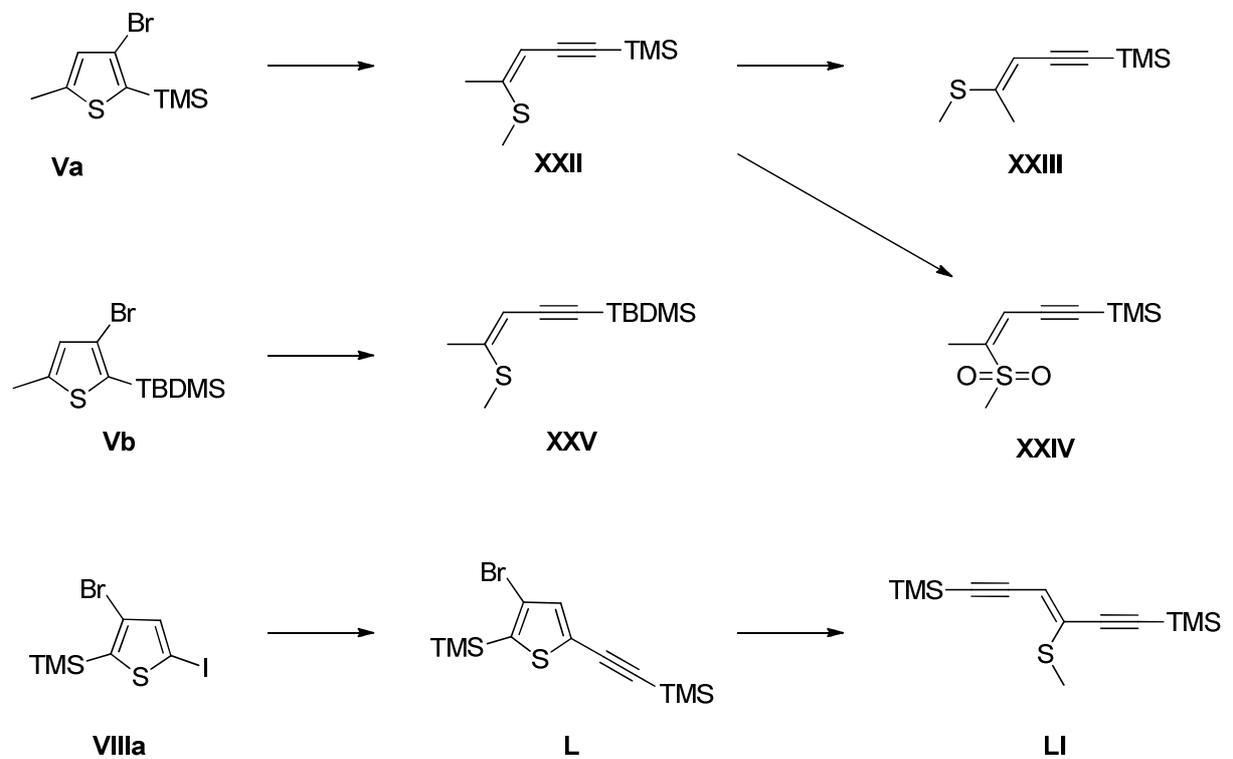
A.1.3) Kupplung von Thiophenderivaten mit H-Cap-Boronsäureestern



A.1.4) DMDO-Synthese

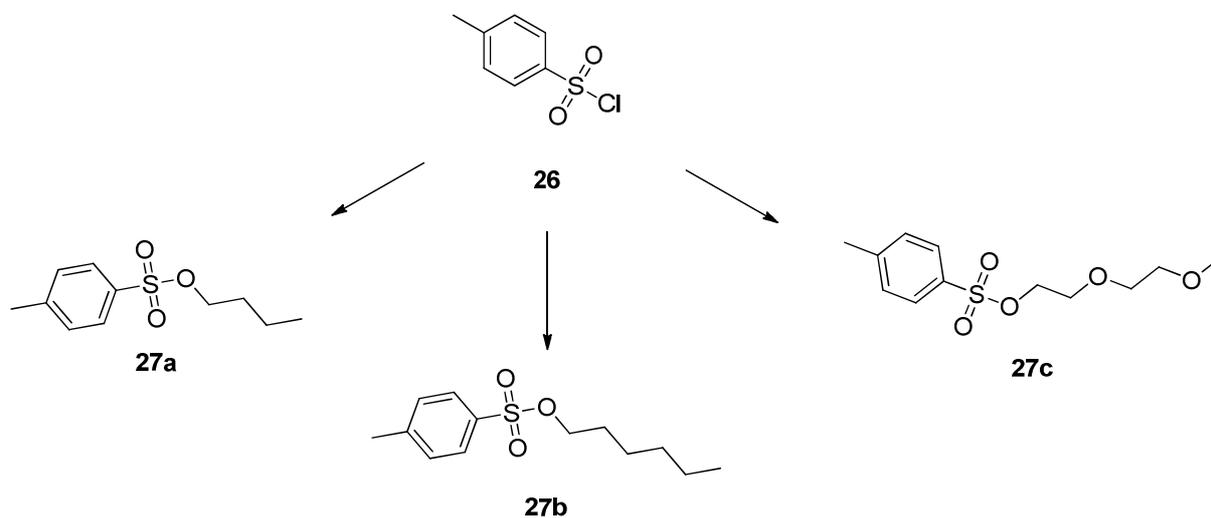


A.1.5) Ringöffnung zu einfach fragmentierten EnIn-Systemen

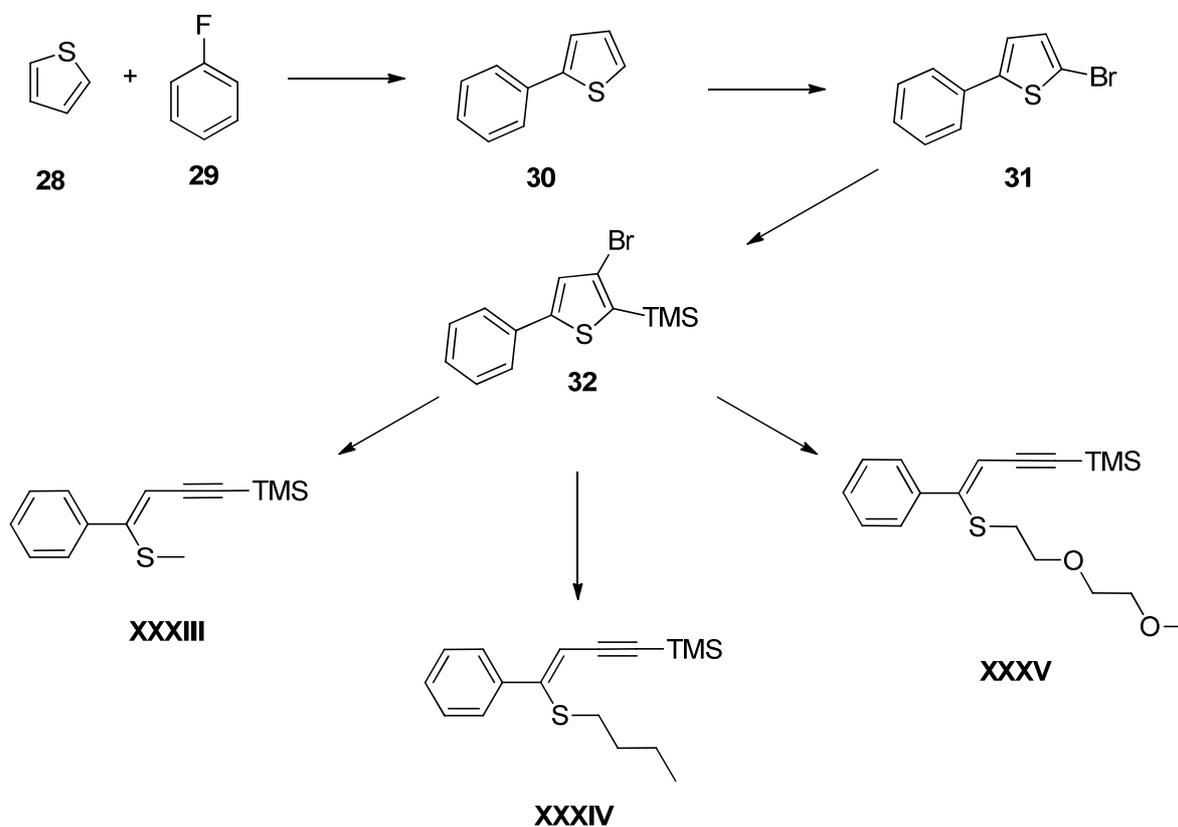


A.1.6) Einsatz verschiedener Elektrophile bei einfachen EnIn-Systemen

A.1.6.1) Tosylat-Synthese

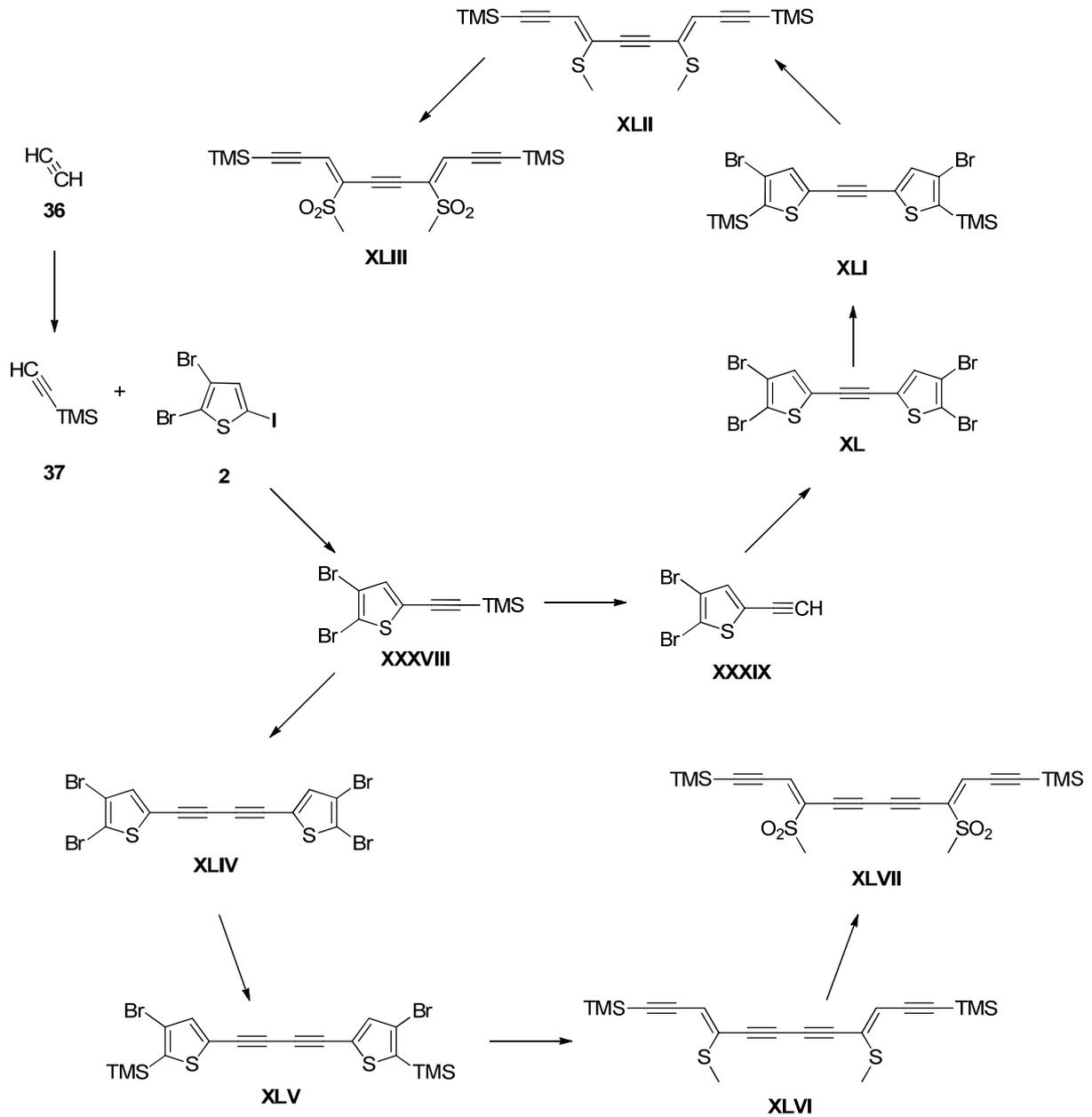


A.1.6.2) Phenylthiophen-Testsystem

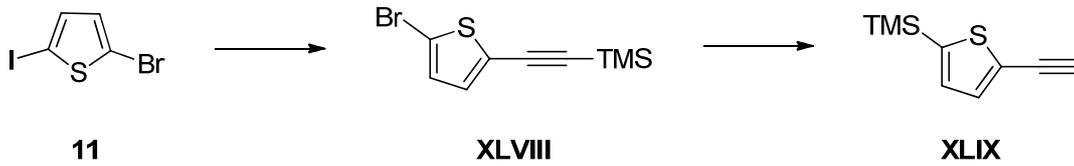


A.2) Synthese von doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

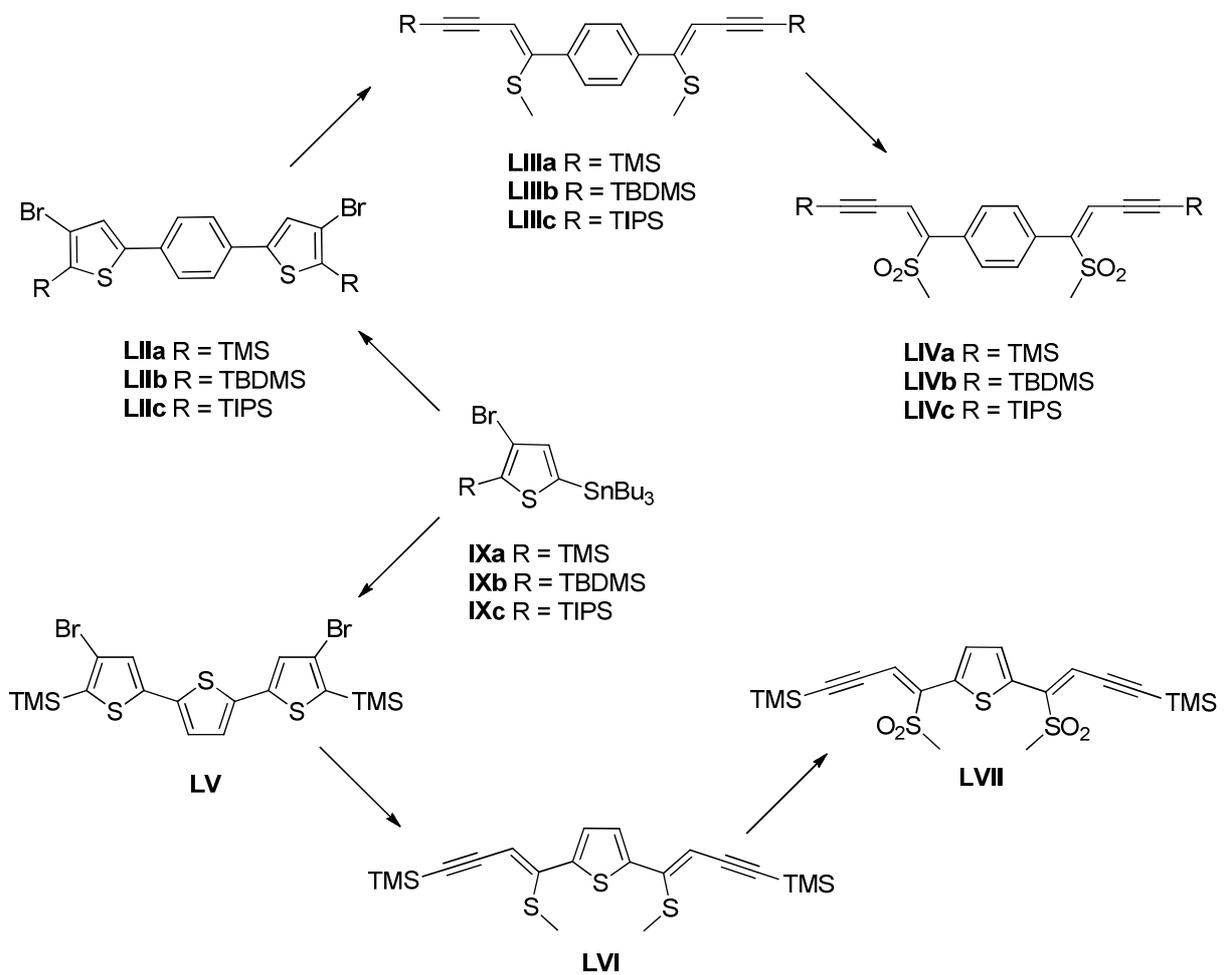
A.2.1) Synthese von Alkin- und Dialkin-Linker Systemen



A.2.2) TMS-Umlagerung an ((5-Brom-2-thienyl)ethinyl)trimethylsilan

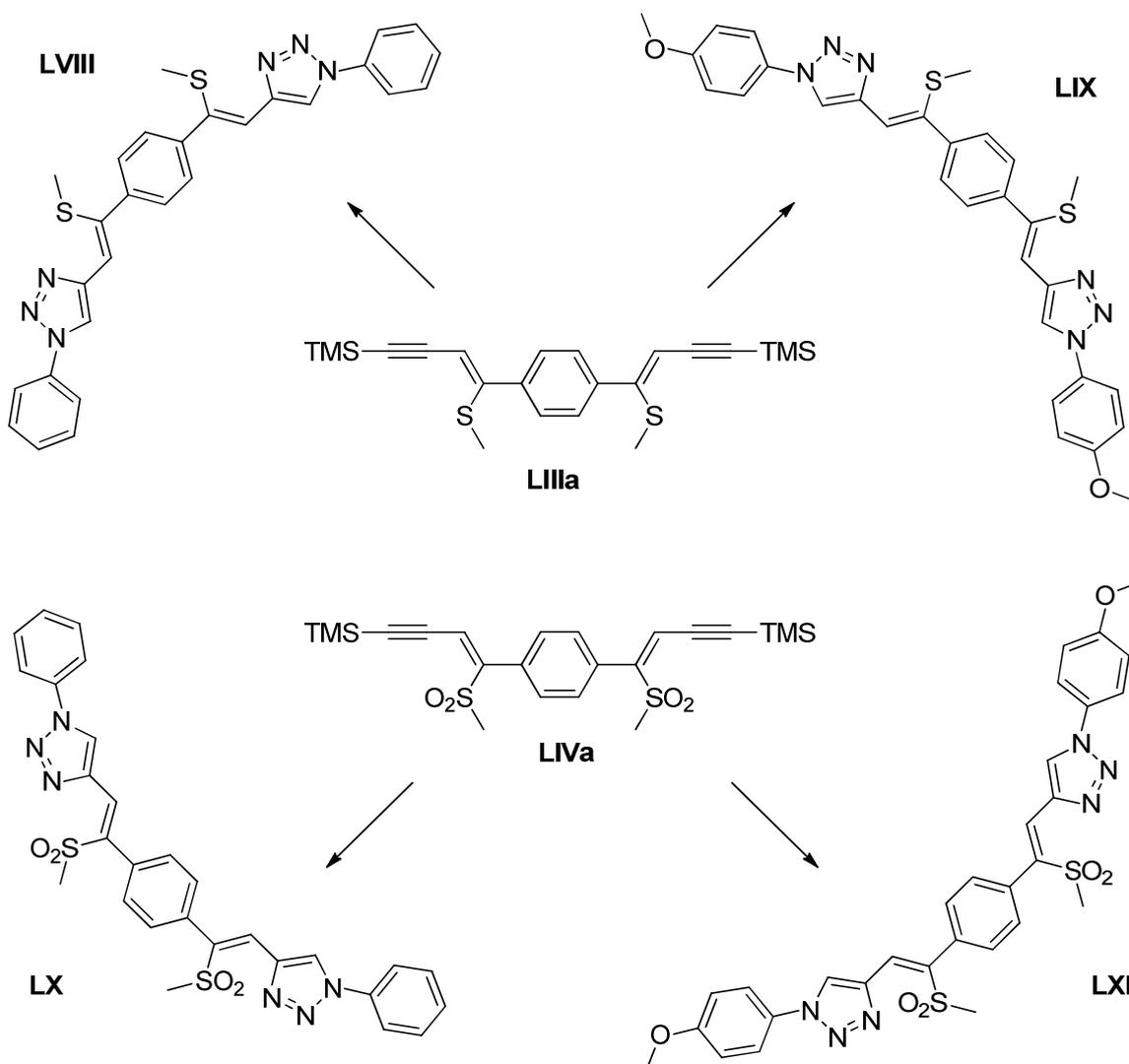


A.2.3) Synthese von Benzol- und Thiophen-Linker Systemen



A.3) Modifikation und Funktionalisierung

A.3.1) Click von Benzol-Linker Systemen mit Aziden



B) Allgemeiner Teil

B.1) Organic Electronics (OE)

B.1.1) Einführung

Die Entdeckung vom Ladungstransport in Polymeren in den 1980ern durch Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa, welche dafür im Jahr 2000 den Chemienobelpreis erhielten, führte zu dem interdisziplinären Gebiet der so genannten organic electronics [1-3]. Dieser Teilbereich der Chemie erregte durch die Präsentation des ersten organic light emitting device (OLED) im Jahr 1987 durch Tang und Van Slyke [4] große Aufmerksamkeit. Seitdem hat sich das Gebiet der organic electronics und der organischen Halbleitertechnik zu einem stark aufstrebenden Forschungsbereich entwickelt[5].

Die Einteilung in organic electronics erfolgt allgemeine zwischen der organischen Polymeroptik (POE) und den so genannten small molecules (SMOE).

Heutzutage gibt es eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten für organische Halbleitertechnologie. Dabei können insgesamt 3 Haupteinsatzbereiche unterschieden werden: organic light emitting devices (OLEDs), organic field effect transistors (OFETs) und organic photovoltaic cells (OPVCs).

In den letzten Jahrzehnten hatten vor allem OLEDs den wichtigsten Anteil an der OE-Forschung, wobei diese auch schon für den Endverbraucher in Form von Displays zugänglich sind. Vorteile dieser potentiellen OLED-Verbindungen liegen vor allem in der kompakten, dünnen Bauweise der Devices (vgl. Abb.B.1.1), in der hohen Energieeffizienz, in der hohen Helligkeit bei starkem Kontrast und in den niedrigen Herstellungskosten [7]. Probleme ergeben sich allerdings durch die geringe Lebensdauer mancher organischer Verbindungen und ihre Sensibilität gegenüber äußeren Einflüssen wie Sauerstoff und Wasser.



Abb.B.1.1: Flexibles OLED-Display, © Sony

Gegenüber OLEDs steckt die Entwicklung von marktfähigen OFETs und OPVCs noch in den Kinderschuhen. Vor allem bei OFETs stellt die nötige Ladungsmobilität ein Problem dar, da diese ein hohes Maß an Ordnung mit möglichst geringen Fehlstellen im Material erfordert [5].

B.1.2) Organic Electronic Devices

Wie schon erwähnt handelt es sich bei organic electronics um leitfähige organische Polymere (POE) oder organische „small molecules“ (SMOE) (siehe Abb.B.1.2) [6]. Der weitere Verlauf der Arbeit beschäftigt sich vor allem mit SMOEs und deren Einsatz als potentielle OE Materialien.

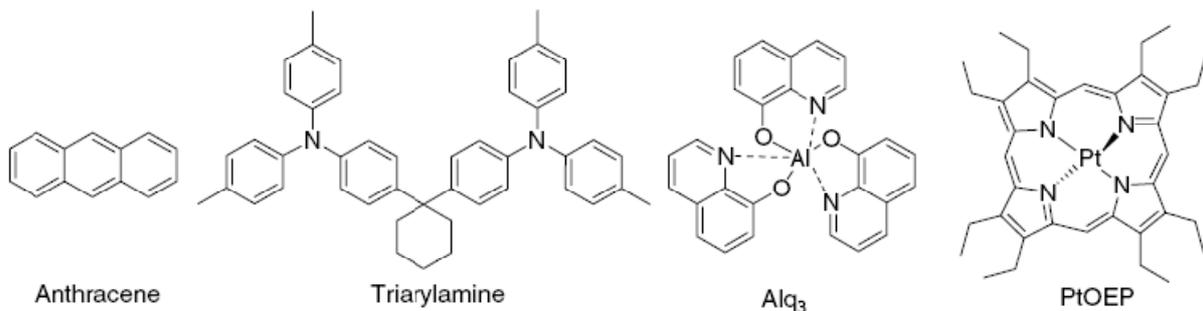


Abb.B.1.2: Häufig verwendete organische „small molecules“ [6]

Der Aufbau eines OLED-Devices besteht im einfachsten Fall aus einer Monolayer-Konfiguration wobei zwischen einer lichtdurchlässigen Anode, meist Indium-Zinnoxid (ITO) auf transparentem Träger und einer Kathode, meist Aluminium, ein organischer Film eingebracht ist. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung werden von der Kathode Elektronen und von der Anode so genannte Löcher in das organische Material eingebracht. Die beiden Ladungsträger wandern aufgrund des elektrischen Feldes durch den organischen Film, wobei sich bei der Rekombination angeregte Zustände (Excitone) bilden. Diese Excitone können unter Lichtemission Relaxieren. Im Gegensatz dazu ist auch ein strahlungsloser „Rückfall“ in den Grundzustand möglich wodurch es zu einer Erwärmung des Materials kommt [5].

Heutzutage finden vor allem Multilayer-Aufbauten Verwendung (vgl. Abb.B.1.3). Diese führen zu einer deutlich höheren Energieeffizienz, da es durch die Grenzschichten zu einer fokussierten Wanderung der Ladungsträger kommt.

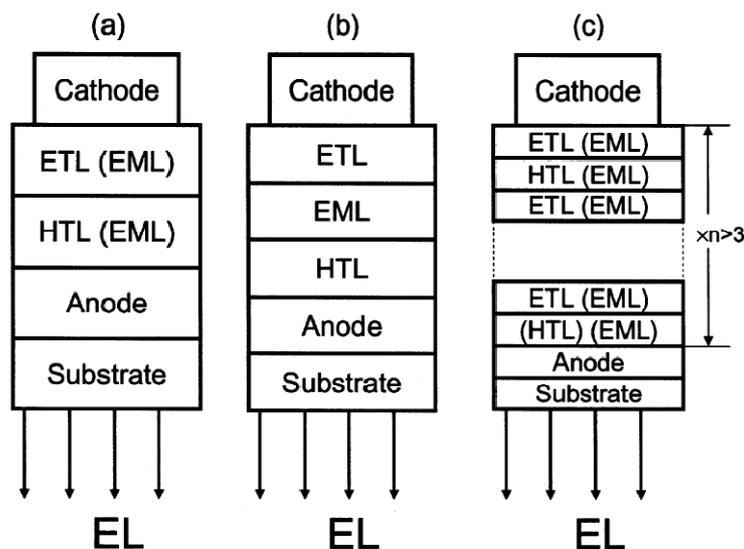


Abb.B.1.3: (a) Double-layer, (b) Triple-layer, (c) Multilayer ETL (electron-transporting layer), HTL (hole-transporting layer), EML (emitting layer), EL (electro luminescence)

Die Fertigung der Devices erfolgt bei Polymeren vor allem durch so genannte „spin-coating“ bzw. „print-on“ Techniken, im Bereich der „small molecules“ v.a. durch „organic phase vapor deposition“ [13].

B.2) EnIn-Systeme

B.2.1) Einfach fragmentierte EnIn-Systeme und deren Modifikation

Wie schon in Abschnitt B.1 erwähnt, wird bei organische electronic materials zwischen Polymeren und „small molecules“ bei der Verwendung unterschieden. Gemeinsames Merkmal all dieser Verbindungen ist, dass sie über konjugierte und delokalisierte π -Elektronen verfügen. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Entwicklung neuer organischer „small molecules“, den so genannten EnIn-Verbindungen, eingegangen. Diese Molekülklasse ist am einfachsten durch Organo-Lithium induzierte Ringfragmentierung von geeignet substituierten Thiophenderivaten zugänglich (siehe Abb.B.2.1).

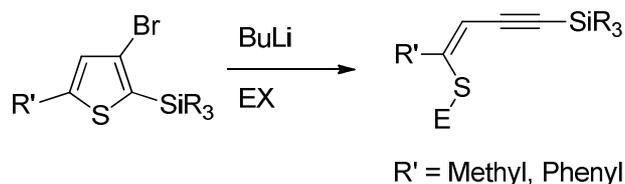


Abb.B.2.1: Thiophenfragmentierung zum einfachen EnIn-System

Dabei wird die reaktive, geöffnete Spezies durch Zugabe eines Elektrophils (E) gequencht. Durch dessen Variation lassen sich verschiedene Reste (z.B Alkyl) in das System einbringen, wodurch sich Eigenschaften wie z.B. die Löslichkeit oder das self-assembly in Kristallen verändern lassen.

Des Weiteren ergeben sich durch den Einsatz verschiedener Silyl-Schutzgruppen (TMS, TBDMS) selektiv entschützbare Moleküle.

Zusätzlich kann das ganze EnIn-System durch stufenweise Oxidation der Methylthio-Gruppe (-SCH₃) in eine Sulfoxid- und anschließend in eine Sulfon-Gruppe elektronisch Modifiziert werden. Der genaue Effekt dieser Funktionalisierung lässt sich mit Hilfe von Cyclovoltammetrie-Messungen abklären.

B.2.2) Doppelte EnIn-Systeme und deren Modifikation

Durch Verdoppelung dieses einfachen EnIn-Systems sind größere konjugierte EnIn-Moleküle zugänglich (vgl. Abb.B.2.2).

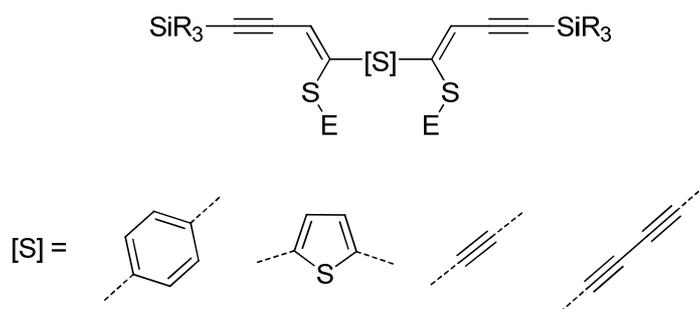


Abb.B.2.2: Doppelseitig fragmentierte EnIn-Systeme mit unterschiedlichen Spacern [S]

Dabei können ebenfalls alle oben erwähnten Modifikationen durchgeführt werden.

Zusätzlich werden diese doppelten EnIn-Moleküle durch einen Spacer [S] getrennt. Dieser kann aus verschiedenen Verbindungen bestehen, wobei allen gemeinsam ist, dass sie über konjugierte π -Elektronen verfügen. Anwendung finden daher Benzol-, Thiophen-, Ethin- und 1,3-Butadiin-Gruppen, wobei sich durch deren Einsatz die elektronischen Eigenschaften des Moleküls selektiv beeinflussen lassen.

C) Spezieller Teil

C.1) Allgemeines

Zunächst wird im speziellen Teil auf die synthetischen Strategien zur Darstellung der einfachen bzw. doppelten EnIn-Systeme eingegangen. Im Anschluss daran erfolgen die Präsentation der Cyclovoltammetrie-Messungen sowie die Diskussion der Resultate. Die genaue synthetische Durchführung der Experimente sowie die Charakterisierungen der Substanzen sind im „Experimentellen Teil“ angeführt.

C.2.) Allgemeine Synthese von einfach bzw. doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

Wie bereits in Abschnitt B erwähnt stellen EnIn-Verbindungen eine Substanzklasse dar, welche über konjugierte π -Elektronen verfügen und somit für die potentielle Anwendung als Bausteine für organic electronics interessant sind.

Im Folgenden wird auf die Synthese und Modifikationsmöglichkeiten von einfach und doppelt fragmentierten EnIn-Systemen eingegangen. Die hier verwendete Synthesestrategie lässt sich in zwei Stufen aufschlüsseln (vgl. Abb.C.2.1). Beim ersten Teil der Synthese gilt es zunächst ein geeignet substituiertes Thiophen herzustellen. Dabei muss zunächst in Schritt A ein mit R' und Brom substituiertes Thiophen erzeugt werden, welches dann in einem Schritt B über eine so genannte Halogen-Dance-Reaktion [8] zu einem geeignet substituierten Thiophen umgewandelt wird. Im darauffolgenden Schritt C kann dieses Thiophen durch eine Organo-Lithium induzierte Ringöffnungsreaktion zur EnIn-Verbindung weiter umgesetzt werden [9]. Zunächst werden einfache EnIn-Systeme genauer untersucht (R' = Methyl, Phenyl).

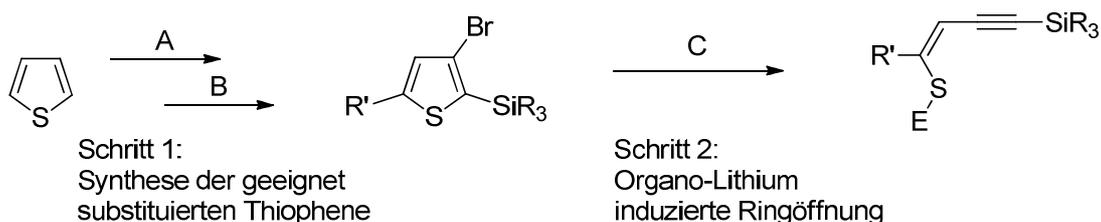


Abb.C.2.1: Synthesestufen zu einfach fragmentierten EnIn-Systemen

Eine Variation des EnIn-Systems ist durch die Wahl von R' sowie der Silyl-Gruppe (z.B. TMS, TBDMS, TIPS) bei den Syntheseschritten A und B möglich. Zusätzlich können durch den Einsatz verschiedener Elektrophile [E] (z.B. Methyl, Butyl) Moleküle mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Löslichkeit) hergestellt werden.

Allgemein sind für organic electronics größere π -Systeme von Bedeutung wodurch sich doppelseitig fragmentierte EnIn-Systeme als sehr interessant darstellen. Sie bestehen aus einem Mittelteil, dem so genannten Spacer und haben auf beiden Seiten endständige EnIn-Einheiten (vgl. Abb. C.2.2).

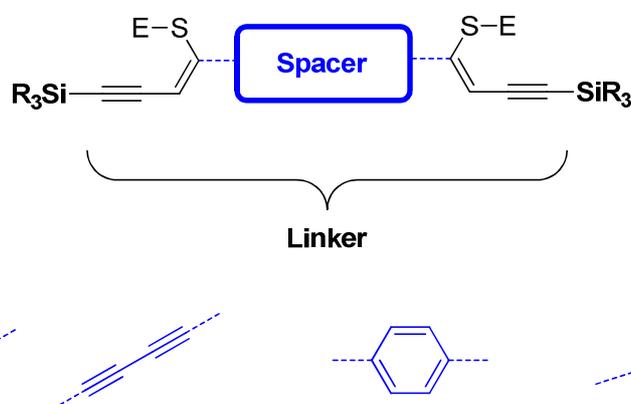


Abb.C.2.2: Linker-System bestehend aus dem Spacer mit 2 endständigen EnIn-Einheiten

Das Gesamtsystem wird oft gemeinhin als Linker bezeichnet, da weitere Modifikationen an der Dreifachbindung z.B. mittels sila-Sonogashira-Kupplung zugänglich sind. Eine Möglichkeit der Modifikation stellen Triarylaminsysteme („Caps“), welche an diese Verbindungen gekuppelt werden dar, um organischen Lochleiter zu erzeugen (vgl. Abb.C.2.3) [10].

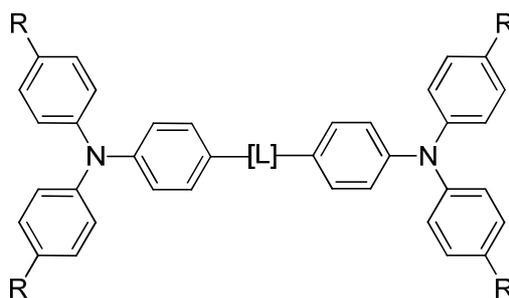


Abb.C.2.3: Cap-Linker-Cap-System

Variationsmöglichkeiten ergeben sich bei diesem Linker-System sowohl bei der Wahl des Spacers, dem Elektrophil [E] und den Silyl-Schutzgruppen. Als Spacer wurde versucht Benzol, Thiophen, Ethin und 1,3-Butadiin einzusetzen um sowohl aromatisch-, heteroaromatisch- und Alkin-basierte Spacer als potentielle Fragmente für die doppelseitig fragmentierten EnIn-Systeme zu testen. Bei den Silyl-Gruppen wurde TMS, TBDMS und TIPS verwendet. Als Elektrophil wurde in diesem Fall lediglich Methyl eingebracht.

Eine weitere elektronische Modifikation wurde durch Oxidation der Methylthio-Gruppen zu Sulfonen durchgeführt (vgl. Abb.C.2.4). Dadurch konnte die Methylthio-Gruppe von einem [+M]-Substituenten in einen [-M]-Substituenten umgewandelt werden. Dieser Effekt wurde mit Hilfe der Cyclovoltammetrie genauer untersucht.

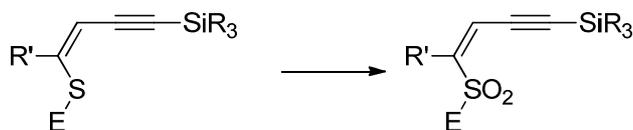


Abb.C.2.4: Oxidation des Schwefels

Ziel im Zuge der Diplomarbeit war es verschiedene EnIn-Systeme zu Synthetisieren sowie alle oben genannten Modifikationen durchzuführen.

C.3) Synthese von einfach fragmentierten EnIn-Systemen

C.3.1) Precursor-Synthesen

C.3.1.1) Iodierung von Thiophenen

Die Iodierung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift von Gronowitz [11]. Dabei wurde das entsprechende Thiophen mit 0.4 eq. Iod und 0.2 eq. Iodsäure in einem Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure für geeignete Zeit auf 60 °C erhitzt (Abb.C.3.1.1). Die Reaktion verlief erwartungsgemäß mit akzeptablen Ausbeuten.

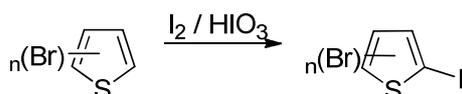
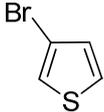
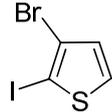
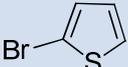
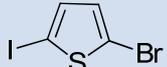


Abb.C.3.1.1: Iodierung von Thiophenderivaten

Die durch Umkristallisation (**2**) bzw. Vakuumdestillation (**7**, **11**) erhaltenen Produkte sind in Tab.C.3.1 ersichtlich.

Edukt	Produkt	Ausbeute
 1	 2	78%
 6	 7	89%
 10	 11	78%

Tab.C.3.1.1: Ausbeuten der Thiopheniodierungen

C.3.1.2) Bromierung von 2-Methylthiophen

Der allgemeinen Vorschrift [12] entsprechend erfolgte die Bromierung mit NBS in Petrolether, wobei eine katalytische Menge von Perchlorsäure zugesetzt wurde. Dabei wurden 82% von 2-Brom-5-methylthiophen **4** erhalten (vgl. Abb.C.3.2).

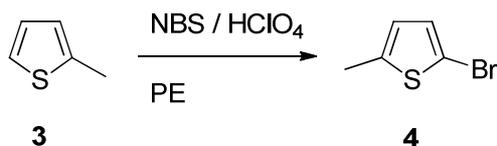


Abb.C.3.1.2: Bromierung von Methylthiophen

C.3.1.3) Halogen-Dance-Reaktionen an Thiophenderivaten

C.3.1.3.1) Allgemein

Eine elegante und effiziente Synthese von mehrfach substituierten 3-Bromthiophenen stellt der von Fröhlich [8] beschriebene „Aryl Bromide Catalyzed Dance“ dar, welcher auch kurz als „Halogen-Dance“ Reaktion bezeichnet wird. Der genaue Reaktionsmechanismus ist in Abb. C.3.1.3 ersichtlich.

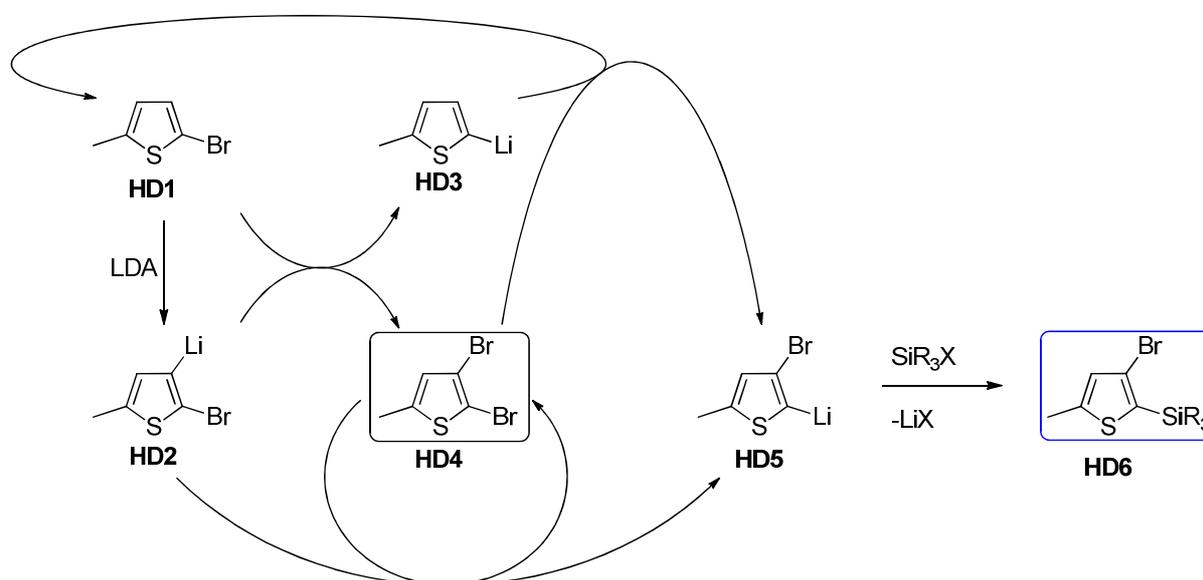


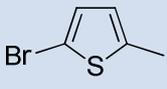
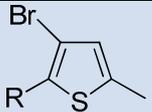
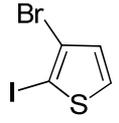
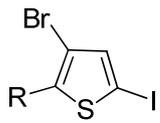
Abb.C.3.1.3: Halogen-Dance-Reaktionsmechanismus

Diese Halogen-Dance-Reaktion verläuft nach erfolgter Metallierung (z.B. mit LDA) in Position 3 des 2-Bromthiophenderivates **HD1** und anschließendem Metall-Halogentausch hin zu der thermodynamisch stabilsten Form **HD5**. Voraussetzung für den Ablauf ist, dass der Rest in Position 5 des Thiophens **HD1** (in diesem Fall Methyl) keine stärker aktivierende Wirkung oder koordinativen Effekte aufweist als Brom, sodass die primäre Metallierung selektiv in o-Position zu Brom erfolgt. Gut ersichtlich bei dem Mechanismus ist außerdem, dass für einen Ablauf der Reaktion sowohl Edukt **HD1** als auch Metallierungsprodukt **HD3** vorliegen müssen. Von ebenfalls großer Wichtigkeit ist das intermediär gebildete 2,3-Dibromthiophenderivat **HD4**, welches katalytische Wirkung auf den Prozess aufweist. Nach vollständig

erfolgreicher Reaktion wird im Anschluss durch Zugabe eines Elektrophils (zB. TMS-Cl) gequenchet.

C.3.1.3.2) Synthese der geeignet substituierten Thiophen-Derivate

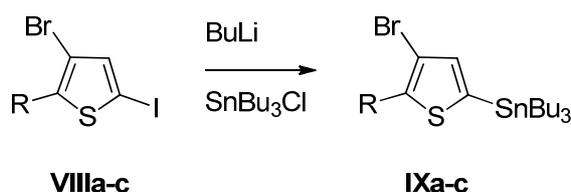
In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift [14] wurden 1.35 eq. DIPA in absolutem THF vorgelegt 1.2 eq.n-BuLi (2.5 M in Hexan) zugetropft und für 40 min gerührt. Zu dieser Lösung wurde 1.0 eq. des entsprechenden Bromthiophenderivates gelöst in etwas abs. THF bei -80 °C zugetropft und das Gemisch für 2 Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt. Im Anschluss daran wurde 1.2 eq. des entsprechenden Elektrophils verdünnt in etwas abs. THF zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch Destillation aufgereinigt. Die jeweiligen Ausbeuten sind in Tab.C.3.1.3 ersichtlich.

Edukt	Produkt	Rest R	Ausbeute
 4	 Va-c	Va R = TMS	74%
		Vb R = TBDMS	73%
		Vc R = I	76%
 7	 VIIIa-c	VIIIa R = TMS	97%
		VIIIb R = TBDMS	96%
		VIIIc R = TIPS	99%

Tab.C.3.1.3: Ausbeuten der Halogen-Dance-Reaktion

C.3.1.4) Synthese von Organozinn-Thiophenderivaten

Um die *via* Halogen-Dance-Reaktion erzeugten 3-Bromthiophenderivate in weiterer Folge mit den Spacer-Einheiten über eine Stille-Kupplungs-Reaktion verknüpfen zu können wurden aus den (3-Brom-5-iod-2-thienyl)silanen **VIIIa**, **VIIIb**, **VIIIc** die entsprechenden Zinnorganyle hergestellt (vgl. Abb.C.3.1.4) [15].



R(a,b,c) = TMS, TBDMS, TIPS

Abb.C.3.1.4: Verschiedene Organozinn-Thiophenderivate

Dabei wurden die Silane unter Argon in absolutem Et₂O bei -80 °C vorgelegt. Durch Zugabe von 1.05 eq. n-BuLi (2.5 M in Hexan) erfolgt ein Metall-Halogen austausch, welcher selektiv an Position 5 erfolgt (hohe Reaktivität des I und der α- gegenüber der β-Position). Das Reaktionsgemisch wurde mit Tributylzinnchlorid gequench und das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Die genauen Ausbeuten sind in Tab.C.3.1.4 ersichtlich.

Edukt	Produkt	Rest R	Ausbeute
 VIIIa-c	 IXa-c	IXa R = TMS IXb R = TBDMS IXc R = TIPS	97% 92% 75%

Tab.C.3.1.4: Ausbeuten der Organozinn-Thiophenderivate

C.3.2) Einfache Ringfragmentierung

Die Organo-Lithium induzierte Fragmentierung von geeigneten Thiophenderivaten erfolgt allgemein in 2 Schritten (vgl. Abb.C.3.2) [9]. Dabei ist gut ersichtlich, dass es zuerst bei tiefen Temperaturen (< -40 °C) zu einem Metall-Halogen austausch kommt und anschließend durch Erwärmung eine Ringöffnung eingeleitet wird. Nach Zugabe von einem Elektrophil [E] als Quenchreagenz kann das gewünschte Produkt selektiv als (Z)-Isomer erhalten werden.

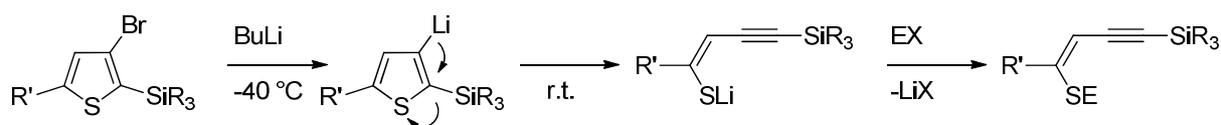


Abb.C.3.2: Allgemeine EnIn-Synthese durch Thiophenfragmentierung

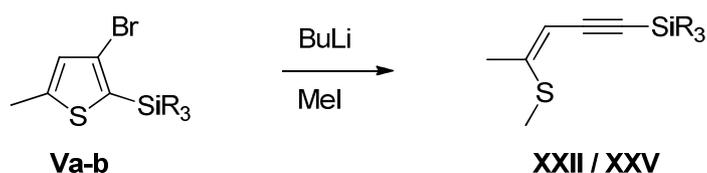
Wie schon Lumpi [16] durch NOE-Experimente und kristalline Strukturen von Derivaten gezeigt, liegt das Produkt als (*Z*)-Isomer vor.

C.3.2.1) Methylthiophenderivate

C.3.2.1.1) Ringöffnung

Als einfachste Modellverbindungen für einfach fragmentierte EnIn-Systeme wurden Methylthiophenderivate herangezogen.

Wie in Abb.C.3.2.1.1 gezeigt, konnten Ringöffnungen sowohl bei Derivaten mit Trimethylsilyl- als auch mit *t*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppen erzielt werden.

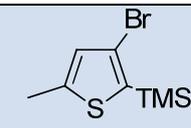
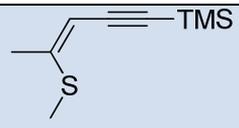
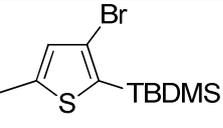
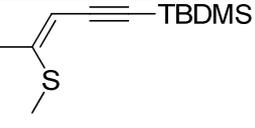


Va, XXII SiR₃ = TMS
Vb, XXV SiR₃ = TBDMS

Abb.C.3.2.1.1: Organo-Lithium induzierte Thiophenfragmentierung

Wie schon in C.3.2 allgemein beschrieben wurde zwecks Ringöffnung das Thiophen **Va** bzw **Vb** in abs. Et₂O vorgelegt und bei -40 °C 1.10 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) zugesetzt. Das Gemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, für 30 min gerührt und danach wieder abgekühlt. Bei -40 °C wurde anschließend 2.1 eq. Methylodid zugesetzt und wieder bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Die

Reaktionslösung wurde auf Wasser gegossen, mit Et₂O extrahiert und das Produkt durch Destillation sowie Säulenchromatographie (PE) gereinigt. Die genauen Ausbeuten sind in Tabelle Tab.C.3.2.1.1 ersichtlich.

Edukt	Produkt	Ausbeute
 Va	 XXII	76%
 Vb	 XXV	57%

Tab.C.3.2.1.1: Ausbeuten der Fragmentierungen von Methylthiophenderivaten

C.3.2.1.2) Unerwünschte *E/Z*-Isomerisierung

Da die Reaktion zu **XXII** einmal entgegen der Vorschrift nach der Methyljodid-Zugabe über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, kam es zum Auftreten des (*E*)-Isomers (vgl. Abb.C.3.2.1.2a). Es konnten beide Isomere durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden.

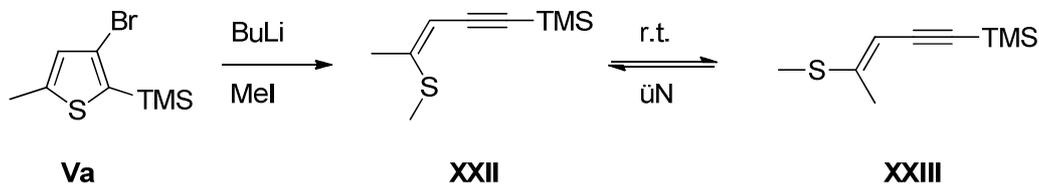


Abb.C.3.2.1.2a: Isomerisierung des TMS-EnIn-Systems

Zusätzlich wurden sowohl Roh- als auch Produkt-NMR-Messungen durchgeführt. Das Verhältnis von (*Z*) : (*E*) lag laut NMR bei etwa 1 : 0.04. Auch sind im Vergleich der NMR-Spektren deutliche Unterschiede festzustellen (vgl. Abb.C.3.2.1.2b). So

wird das Signal für das olefinische H zu geringen δ -Werten verschoben. Auch nähern sich die beiden Singuletts der Methylgruppen beim (*E*)-Isomer an.

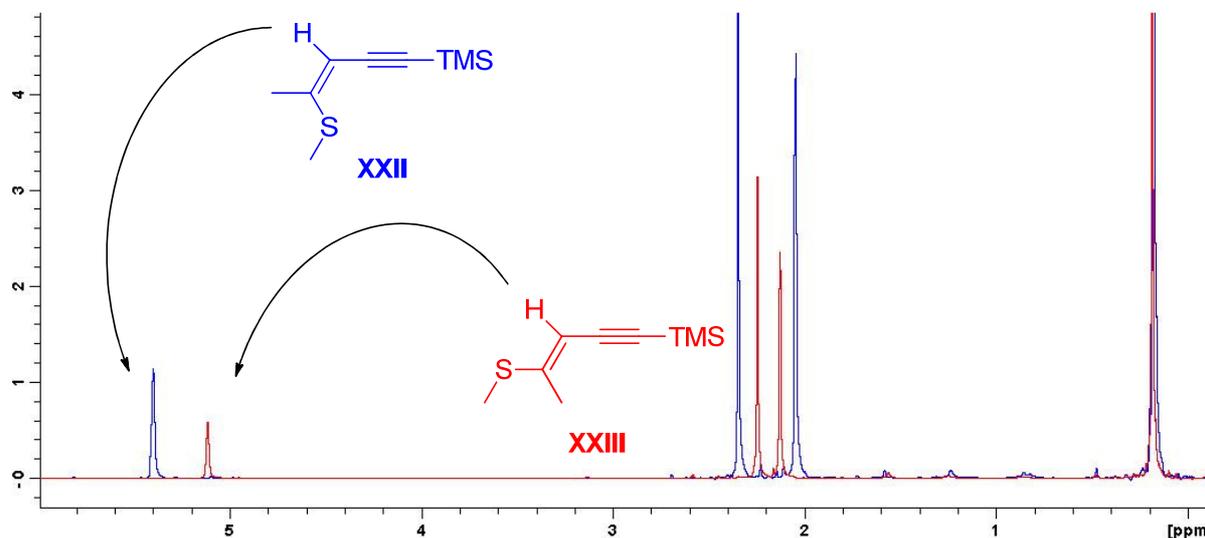


Abb.C.3.2.1.2b: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Substanzen **XXII** (*Z*) und **XXIII** (*E*)

Um nun die Ursache für diese Isomerisierung herauszufinden wurden zunächst alle in dem Reaktionsgemisch vorkommenden Reagenzien separat mit dem Produkt **XXII** in den Reaktionsbedingungen entsprechenden Molverhältnissen in abs. Et_2O unter Argon bei Raumtemperatur über Nacht gerührt (vgl. Tab.C.3.2.1.2a).

Reagenz	eq. (zu XXII)	Isomerisierung
Methyliodid	2.10	-
Butylbromid	1.10	-
Lithiumiodid	1.10	ja / (<i>Z</i>) : (<i>E</i>) = 1.00 : 0.04
Ether (Blindprobe)	-	-

Tab.C.3.2.1.2a: Isomerisierungsversuche aller auftretender Reagenzien an **XXII**

Wie in obiger Tabelle Tab.C.3.2.1.2a ersichtlich kommt es ausschließlich bei dem zwängsläufig während der Reaktion gebildetem Lithiumiodid zu einer Isomerisierung. Um die Nebenproduktbildung zu unterbinden wurden daher versucht alternative Methylquellen einzusetzen(vgl. Tab.C.3.2.1.2b).

Methylquellen	eq. (zu XXII)	Isomerisierung
Methyliodid	2.0	ja
Methyltosylat	2.0	nein (beim Erhitzen: ja)
Methyltriflat	2.0	ja
Dimethylsulfat	2.0	nein (beim Erwärmen: ja)

Tab.C.3.2.1.2b: Fragmentierung unter Einsatz alternativer Methylquellen

Wie sich zeigt, kommt es bei allen eingesetzten Methylquellen spätestens bei der Destillation zur Isomerisierung. So wäre der Einsatz von Methyltosylat bei einfachen Fragmentierungen prinzipiell möglich, wenn man statt der Destillation die Reinigung durch Säulenchromatographie anwenden würde. Bei doppelseitig fragmentierten EnIn-Systemen kommt es, wie in späteren Abschnitten gezeigt, durch die Verwendung von Methyltosylat ebenfalls zu Isomerisierungen. Auch ist in der Literatur [17, 18] bekannt, dass sich Tosylate beim Erhitzen zu Säuren zersetzen. Dies könnte auch ein Grund dafür sein, warum Methyltriflat, eine Lewissäure, schon bei der Reaktion zur Isomerisierung des Produkts führt. In weiteren Arbeiten der Forschungsgruppe konnte die saure katalytische Isomerisierung bestätigt werden.

Da keine der oben genannten Variationen des Quenchreagenz zu dem gewünschten Ergebnis der Isomerenreinheit führten, wurde weiterhin Methyliodid eingesetzt. Zusätzlich wurde untersucht ob die Isomerisierung vom Lithium-Kation bzw vom Iodid-Anion oder von einem Zusammenspiel beider abhängig ist. Zu diesem Zweck wurden Isomerisierungsversuche unternommen, bei denen **XXII** mit diversen Li⁺ bzw. I⁻ basierenden Salzen in Et₂O zum einen unter striktem O₂-Ausschluss als auch ohne Schutzgasatmosphäre eingesetzt wurde (vgl. Tab.C.3.2.1.2c).

Salz	eq. (zu XXII)	Isomerisierung	
		Argon	Luftsauerstoff
LiBF ₄	1.10	ja	ja
LiCl	1.10	-	-
LiBr	1.10	-	-
LiOH	1.10	-	-
LiI	1.10	-	ja
NaI	1.10	-	-
KI	1.10	-	-
Bu ₄ NI	1.10	-	ja

Tab.C.3.2.1.2c: Einsatz verschiedener Salze

Wie sich zeigte kommt es bei Lithiumtetrafluoroborat (LiBF₄), Lithiumiodid (LiI) und Tetrabutylammoniumiodid (Bu₄NI). Da LiBF₄ allerdings nicht für die weiteren Ringfragmentierungen von Interesse ist, wurde dieses Ergebnis nicht weiter beachtet. Die erfolgte Isomerisierung bei LiI und Bu₄NI unter Luftsauerstoff lässt den Schluss nahe, dass es durch Sauerstoff zu einer Oxidation des Iodids zu Iod kommen kann. Das Ergebnis würde auch erklären warum es unter Argon keinerlei Isomerisierungen gab. Zusätzlich zeigten Moussebois und Dale [19] erstmals, dass es zur (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung bei Olefinen durch den Einsatz von Iod und Licht kommt. Die Inaktivität der anderen Iod-Salze (NaI, KI) ist durch ihre geringe Löslichkeit erklärbar. So ist in der Literatur [20] bekannt, dass die Salze (LiF, NaI, KI) über abnehmende Löslichkeit in Ethanol verfügen, womit sich auch eine Tendenz auf Et₂O vermuten lässt.

Um die Isomerisierungsrate zu erforschen wurden verschiedene einfache EnIn-Systeme (vgl. Abb. C.3.2.1.2c) mit Iod in Et₂O versetzt und einer bestimmten Zeit Licht ausgesetzt.

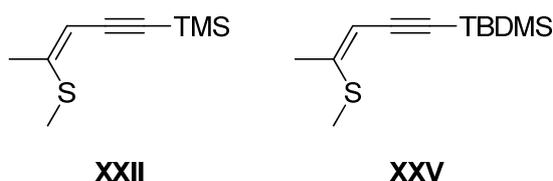


Abb.C.3.2.1.2c: *EnIn-Testsysteme für Isomerisierungsversuche*

Die genauen Messwerte sind in der Literatur [21] zugänglich. Dabei zeigte sich, dass die Isomerisierungsrate stark von der Iodkonzentration abhängig ist (vgl. Abb. C.3.2.1.2d). Auch ist gut ersichtlich, dass es sich dabei um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wobei sich das Equilibrium nach einer bestimmten Belichtungszeit einstellt. Zusätzlich wurde auch eine Blindprobe vermessen, bei welcher sich das Verhältnis nach vorzeitig beendeter Lichteinstrahlung nicht mehr veränderte.

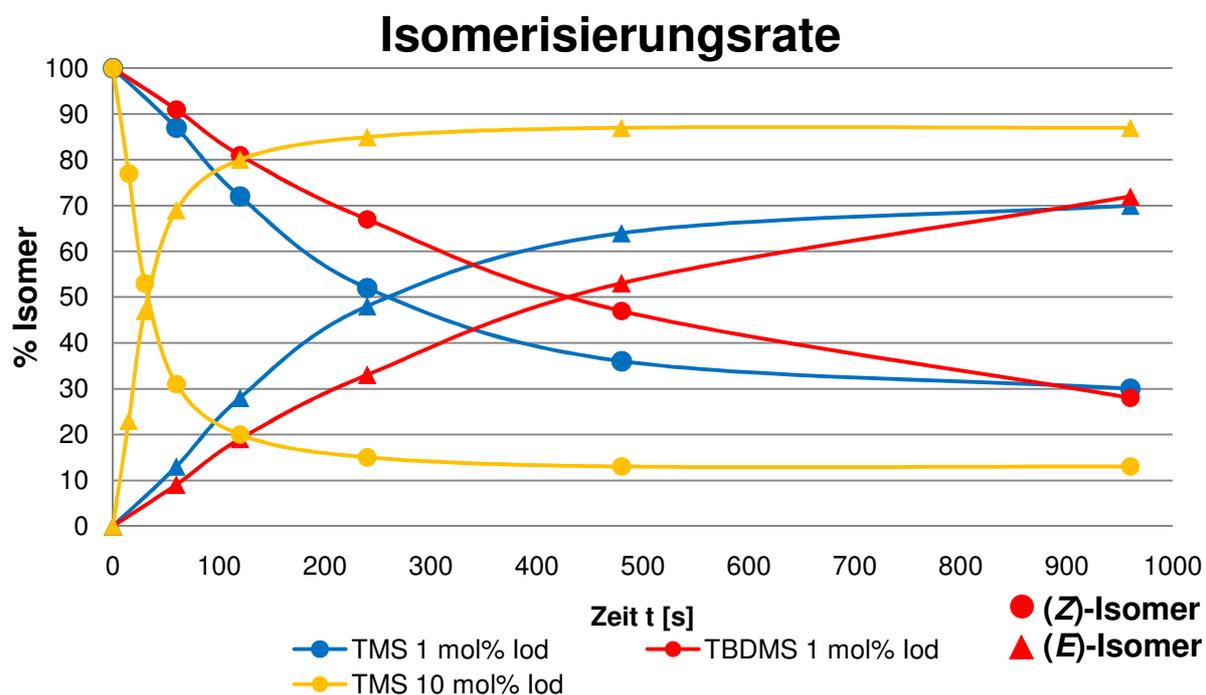


Abb.C.3.2.1.2d: *Isomerisierungsraten der verschiedenen EnIn-Testsystemen [27]*

Im weiteren Verlauf wurde daher versucht die Bildung von Iod während der Reaktion zu unterbinden. Da ein vollkommener Sauerstoffausschluss sich v.a. bei der Aufarbeitung als zu heikel herausstellte, wurde diese Option verworfen. Es gab daher

prinzipiell 2 Möglichkeiten um die Iod-Entstehung zu verhindern: Zum Einen durch Zugabe eines Fällungsreagenz zum Entfernen von I^- aus der Reaktionslösung wie z.B. Silbercarbonat oder zum Anderen durch Addition eines Reduktionsmittels zur Reaktionslösung um die Oxidation des I^- zu verhindern wie z.B. Natriumsulfit. Da sich die Fällung bei Vorversuchen durch Bildung einer Suspension als, bei der Aufarbeitung, nicht gut handhabbar erwies, wurde die Reduktionsmittelzugabe angewandt. Natriumsulfit bietet neben der reduktiven Wirkung auch noch die Vorteile der einfachen Entfernung während der extraktiven Aufarbeitung so wie der basischen Pufferwirkung (Säure katalysiert die Isomerisierung; s.o.).

Es wurden daher in weiterer Folge bei allen Thiophenfragmentierungen wo Methyljodid als Elektrophil Einsatz fand, vor dessen Zugabe der Reaktionslösung 1.5 eq. Natriumsulfit der Reaktionslösung zugesetzt.

Damit konnte letztendlich nach erfolgter Aufklärung der Gründe für die Isomerisierung diese verlässlich unterdrückt werden.

C.3.2.2) Das Phenylthiophen-Testsystem

C.3.2.2.1) Synthese des richtig substituierten Phenylthiophenderivates

Um nun den Einsatz unterschiedlicher Elektrophile und das Einführen verschiedener Gruppen am Schwefel-Atom zu untersuchen, wurde zunächst ein richtig substituiertes Phenylthiophen-Testsystem als Ausgangsmolekül herangezogen. Auch wurde damit schon eine Modellverbindung in Richtung doppelt fragmentierte EnIn-Systeme mit Benzol-Spacer hergestellt. Die Synthese von Phenylthiophen **30** erschien zunächst über Kupplungsstrategien einfach zugänglich zu sein. Dabei wurde versucht 2-Bromthiophen mit Phenylboronsäure über eine Suzuki-Kupplung klassisch [22, 23] mit Palladiumacetat / Triphenylphosphin als auch mit einem Nickel(dppf)-Katalysator zu realisieren (vgl. Abb.C.3.2.2.1a).

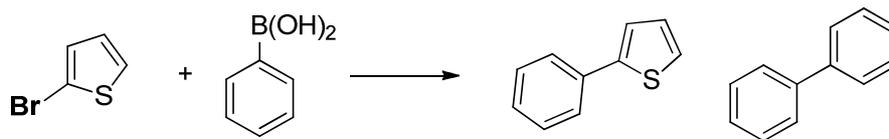


Abb.C.3.2.2.1a: Phenylthiophen-Synthese über Kupplungsstrategie

Es zeigte sich jedoch in beiden Fällen, dass sich Biphenyl als Homokupplungs-Produkt bildete. Dieses ist weder säulenchromatographisch noch destillativ vom gewünschten 2-Phenylthiophen abtrennbar, wodurch nach einem neuen Syntheseweg gesucht wurde. Die Verwendung von Thiophen, Fluorbenzol und BuLi, welche von Becht und Gissot [24] als aromatische nukleophile Substitution vorgeschlagen wurde, erzielte das gewünschte Produkt (vgl. Abb.C.3.2.2.1b). Die angegebene Ausbeute von 69% wurde jedoch nie reproduziert.

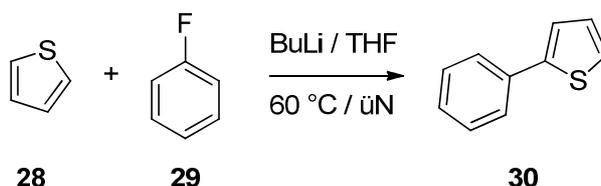


Abb.C.3.2.2.1b: Phenylthiophen-Synthese über Organo-Lithium-Strategie

Dabei wurde zunächst Thiophen **28** in abs. THF unter Argon vorgelegt, mit BuLi lithiert und anschließend über Nacht bei 60°C gerührt. Nach erfolgter Ether-Extraktion wurde das Produkt durch Flash-Chromatographie aufgereinigt. Die Ausbeute belief sich auf 40% der Theorie.

Im nächsten Schritt wurde das 2-Phenylthiophen in Position 5 am Thiophen bromiert (vgl. Abb.C.3.2.2.1c). Dazu wurde einerseits eine direkte Bromierung gemäß Vorschrift [25] mittels Brom, als auch der Einsatz von N-Bromsuccinimid [13] angewandt.

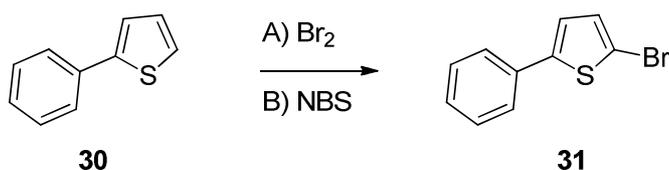


Abb.C.3.2.2.1c: Bromierung von 2-Phenylthiophen

Bei Variante A wurden 1.0 eq. Phenylthiophen **30** mit 2.0 eq. Natriumacetat in Eisessig gelöst und 1.0 eq. Brom langsam zugetropft. Nach 3 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf 2 M NaOH gegossen und mit EE extrahiert. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus MeOH mit 49% Ausbeute erhalten.

Bei Variante B wurde 1.0 eq. NBS in PE suspendiert und 1.0 eq. vom Phenylthiophen **30** zugegeben. Durch Zugabe von Perchlorsäure wurde die Reaktion gestartet und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert, das Filtrat eingeeengt und das Produkt mit 84% Ausbeute durch Umkristallisation aus MeOH erhalten.

In weiterer Folge wurde, um das erwünschte Substitutionsmuster am Thiophen zu erhalten, eine wie in Abschnitt C.3.1.3 beschriebene und in der Literatur [26] bekannte Halogen-Dance-Reaktion durchgeführt (siehe Abb.C.3.2.2.1d).

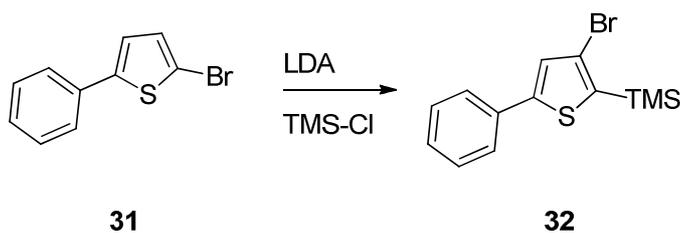


Abb.C.3.2.2.1d: Halogen-Dance Reaktion am Phenylthiophen-Testsystem

Dazu wurde aus DIPA und n-BuLi LDA erzeugt zu welchem dann langsam Phenylthiophen **31** bei -70 °C zugetropft und 2 Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt wurde. Danach wurden TMS-Cl zugegeben und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der extraktiven Aufarbeitung wurde das

Produkt **32** durch Kugelrohrdestillation gereinigt und mit einer Ausbeute von 94% erhalten.

C.3.2.2.2) Tosylat-Synthese

Bei dem Phenylthiophen-Testsystem sollte hauptsächlich der Einsatz von p-Toluolsulfonsäureestern (Tosylate) als Elektrophil bei der Thiophenfragmentierung untersucht werden. Da, wie schon in Abschnitt C.3.2.1.2 die Isomerisierung bei der Verwendung von Tosylaten erst bei erhöhten Temperaturen einsetzt ist eine säulenchromatographische Reinigung der Produkte möglich. Einen großen Vorteil der Tosylate bietet vor allem die relativ einfache Synthese so wie die im Vergleich zu Methyljodid geringere Flüchtigkeit und Toxizität. Dabei wird in der Regel ein Alkohol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid) im basischen Milieu umgesetzt. Somit lassen sich beliebige Tosylate aus vielen zugänglichen Alkoholen herstellen, wodurch in weiterer Folge auch viele verschiedene Gruppen am Schwefelatom bei der Ringöffnung einführbar sind. Bei der Tosylat-Synthese wurden 2 Varianten durchgeführt. Bei der von Drahowzal und Klamann [18] vorgeschlagenen Synthese kommt Natronlauge als Base zum Einsatz. Die von Asano und Matsubara [17] aufgezeigte Möglichkeit Tosylate herzustellen bedient sich Pyridin als Base (vgl. Abb.C.3.2.2.2).

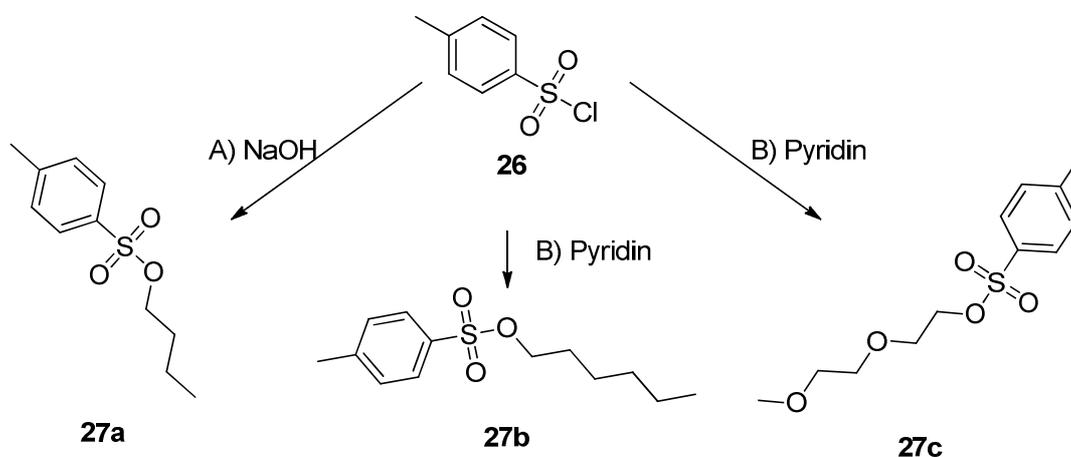
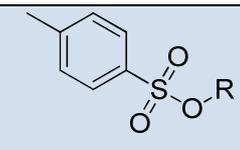


Abb.C.3.2.2.2: Synthese der verschiedenen Tosylate

Bei Variante A wurde 1.0 eq. Tosylchlorid **26** in 2.0 eq. Butanol vorgelegt und über 2 Stunden bei Raumtemperatur 4.0 eq. 40%iger NaOH zugegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden weiter gerührt, das erhaltene Öl mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel entfernt.

Im Vergleich dazu wurden bei Variante B 1.1 eq. Tosylchlorid **26** sowie 1.0 eq. des entsprechenden Alkohols vorgelegt und anschließend 3.0 eq. Pyridin innerhalb von 1 Stunde bei einer Temperatur $T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Die Reaktionslösung wurde weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und danach auf Wasser gegossen. Das Produkt wurde durch Chloroform-Extraktion und anschließender Entfernung des Lösungsmittels gereinigt.

Die genauen Ausbeuten sind in Tabelle Tab.C.3.2.2.2 ersichtlich.

Produkt	Rest R	Ausbeute
	27a R = Butyl	60%
	27b R = Hexyl	64%
	27c R = PEG	34%

Tab.C.3.2.2.2: Ausbeuten der verschiedenen Tosylate

C.3.2.2.3) Fragmentierung unter Einsatz verschiedener Elektrophile

Die Ringöffnung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift von Abschnitt C.3.2 (vgl. Abb.C.3.2.2.3a). Da Tosylate als Elektrophile eingesetzt werden, ist keine Natriumsulfit-Zugabe nötig um etwaigen Isomerisierungen vorzubeugen.

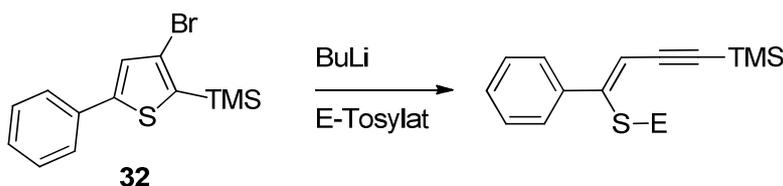
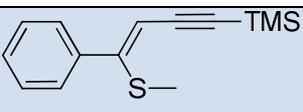
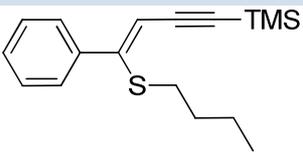
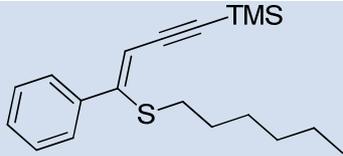
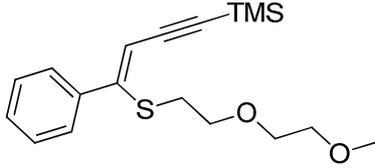


Abb.C.3.2.2.3a: Ringöffnung und Quenchen des Phenylthiophen-Testsystems

Zunächst wurde 1.0 eq. des richtig substituierten Phenylthiophens **32** in abs. Et₂O unter Argon vorgelegt und 1.1 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) bei -40 °C zugetropft. Das Gemisch wurde sodann auf 10 °C erwärmt, für 30 min gerührt, erneut abgekühlt und 1.5 eq. des jeweiligen Tosylates zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde abermals auf 10 °C erwärmt, für 30 min gerührt und das Produkt durch Ether-Extraktion sowie Säulenchromatographie erhalten. Die genauen Ausbeuten sind in Tab.C.3.2.2.3 ersichtlich.

Tosylat	Produkt	Ausbeute
Methyl-Tosylat	 XXXIII	90%
Butyl-Tosylat	 XXXIV	90%
Hexyl-Tosylat		88% (crude)
PEG-Tosylat	 XXXV	50%

Tab.C.3.2.2.3: Ausbeuten beim Einsatz verschiedener Tosylate

Wie in obiger Tabelle gut ersichtlich ist, konnte beim Einsatz von Hexyl-Tosylat das Produkt nicht vollkommen reiner Form erhalten werden. Als Nebenprodukt wurde mit 14% das EnIn-System mit einer Butyl-Gruppe am Schwefel (**XXXIV**) charakterisiert. Das Gemisch aus Hexyl- und Butyl-Produkt konnte leider durch keine gängige Methode voneinander getrennt werden.

Nun stellte sich die Frage wie dieses Butyl-Nebenprodukt überhaupt zustande kam. Daher wurden wie schon im obigen Abschnitt alle in der Reaktionslösung auftretenden Reagenzien genauer betrachtet. Dabei kam man zu dem Schluss, dass

das durch Metall-Halogen-Tausch entstandene Butylbromid ebenfalls als Elektrophil wirken kann (vgl. Abb.C.3.2.2.3b).

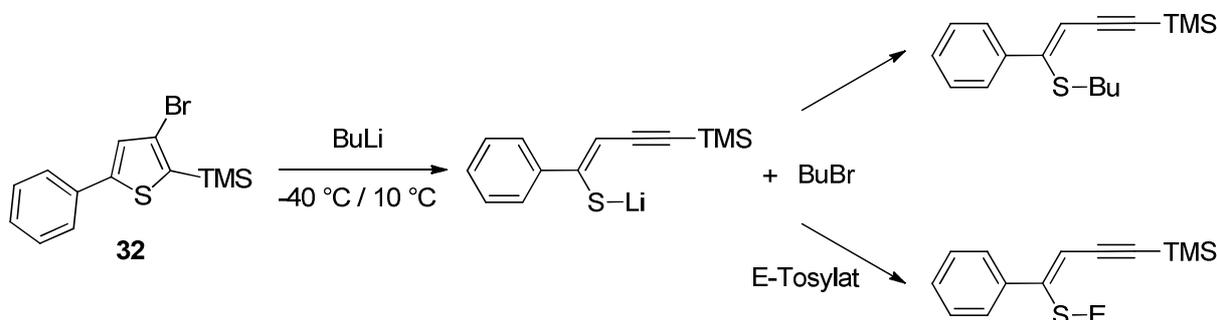


Abb.C.3.2.2.3b: Entstehung des Butyl-Nebenproduktes

Daher wurde ein Versuch unternommen statt dem Tosylat 1.5 eq. Butylbromid zusätzlich einzusetzen (vgl. Abb.C.3.2.2.3c). Allerdings gelang es bei gleichen Reaktionsbedingungen nur zu 14% das Butyl-Produkt zu erhalten. Als Nebenprodukt wurde zum Großteil (>60%) ein Gemisch aus 2-Phenylthiophen **30** als auch (5-Phenyl-2-thienyl)trimethylsilan im Verhältnis von 3:2 (GC-MS) erhalten.

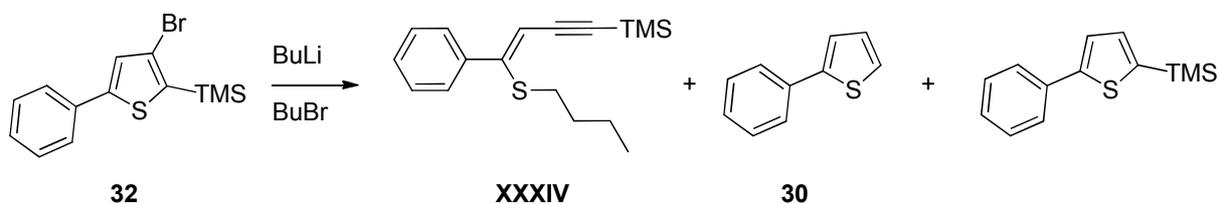


Abb.C.3.2.2.3c: Quenchungsversuch mit Butylbromid

Zwecks genauere Untersuchung dieser Ergebnisse wurden in situ NMR-Versuche der Thiophenfragmentierungen durchgeführt. Die detaillierte Durchführung ist im nächsten Abschnitt ersichtlich.

C.3.2.2.4) NMR-Versuche zur Ringöffnung

Wie schon in Abschnitt C.3.2.2.3 erwähnt kam es bei der Fragmentierung von Phenylthiophen **32** und anschließendem Quenchen mit Butylbromid zu einem ziemlich hohen Anteil an Nebenprodukten. Vor allem das Auftreten des intakten Thiophen-Nebenproduktes trotz Lithiierung musste geklärt werden. Zu diesem Aus diesem Grund wurden 2 Ringöffnungen mit BuLi in d_{10} -Ether durchgeführt, wobei zwischen den einzelnen Reaktionsschritten NMR-Messungen durchgeführt wurden (vgl. Abb.C.3.2.2.4a).

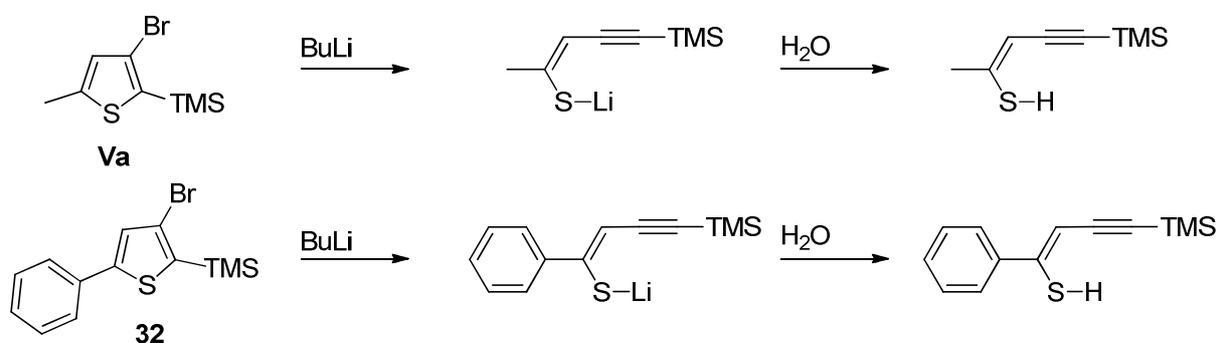


Abb.C.3.2.2.4a: Ringöffnungsversuche mit 5-Methylthiophen- und 5-Phenylthiophen-Derivaten

Das bei der Ringöffnung von 5-Methylthiophen-Derivat **Va** durch Lithiierung entstandene Lithium-EnIn-System ist durch die NMR-Messung am olefinischen Proton (^1H NMR $\delta = 5.34$ ppm), gut ersichtlich (vgl. Abb.C.3.2.2.4b). So kommt es schon direkt bei der Zugabe des Butyllithiums bei 0 °C zu einer vollkommenen Ringfragmentierung.

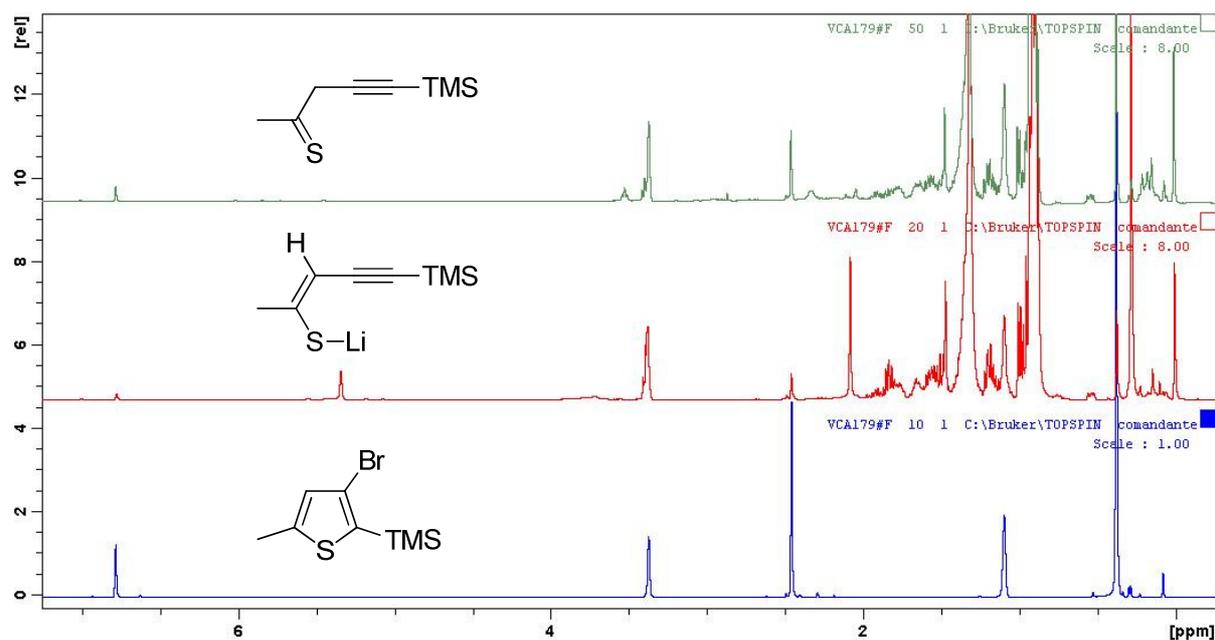


Abb.C.3.2.2.4b: NMR-Spektren der verschiedenen Reaktionsschritte von Thiophen Va

Allerdings zeigte sich, dass es bei der Reaktion mit Wasser zum vollkommenen Verschwinden dieses Signals kommt. Stattdessen ergeben sich wieder geringe, typische Thiophen-Signale (¹H NMR δ = 6.6 – 7.2 ppm). Zusätzlich dürfte das durch Wasser entstandene Thiol in einer Art Keto-Enol-Tautomerie vorliegen wodurch hauptsächlich nur noch das Thioketon (¹H NMR δ = 3.53 ppm) vorhanden ist (vgl. Abb.C.3.2.2.4c).

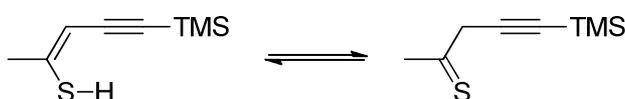


Abb.C.3.2.2.4c: Keto-Enol-Tautomerie am entstandenen Thiol

Bei den NMR-Messungen der Thiophenfragmentierung von 5-Phenylthiophen **32** wurden ebenfalls interessante Ergebnisse erzielt (vgl. Abb.C.3.2.2.4d). Wie sich zeigte, kam es bei der BuLi-Zugabe wie oben gezeigt auch zu einer sofort einsetzenden Ringöffnung.

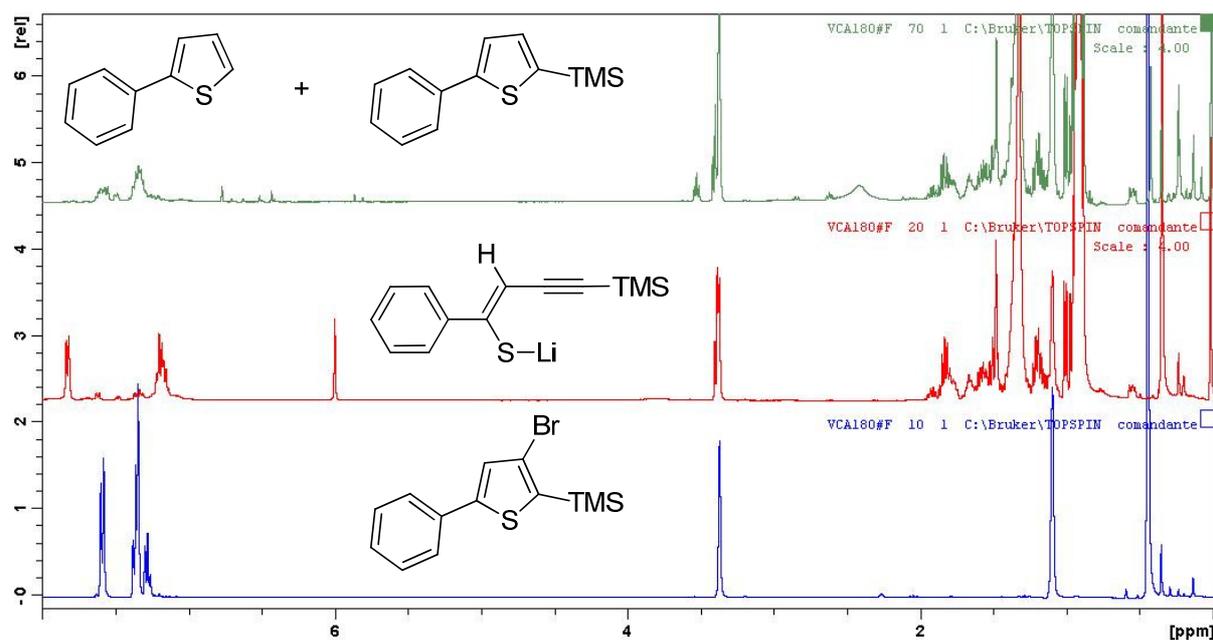


Abb.C.3.2.2.4d: Ringöffnungsversuche mit 5-Methylthiophen- und 5-Phenylthiophen-Derivaten

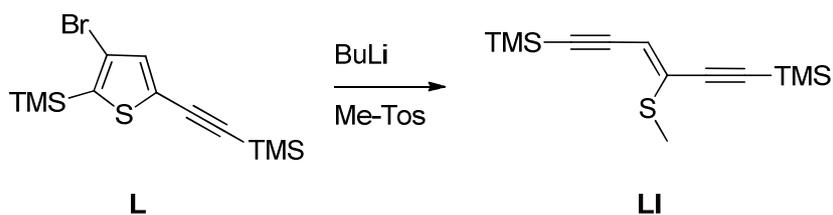
Interessanter Weise verschwand das Signal des olefinischen Proton (^1H NMR $\delta = 6.0$) beim Quenchen mit Wasser wie schon bei dem obigen System. Diesmal wurde allerdings keinerlei Thioketon-Signal festgestellt. Stattdessen zeigte sich eindeutig, dass sich das Thiophen wieder ausbildete (^1H NMR $\delta = 7.0 - 8.0$ ppm). Eine derartige Ringschlussreaktion eines Thiols mit einer Dreifachbindung wurde schon von Montecvecchi und Navacchia [27] als radikale Cyclisierung beschrieben. Durch das so erhaltene Ergebnis ist die Nebenproduktbildung in Form von Phenylthiophen beim Quenchen mit Butylbromid (vgl. Abschnitt C.3.2.2.3) erklärbar. Das teilweise Fehlen der TMS-Schutzgruppe lässt sich durch die Bildung von basischem Lithiumhydroxid erklären.

Durch diese Versuche konnte die Thiophenfragmentierung durch schrittweise NMR-Messungen genauer verfolgt werden, wodurch sich neue Einsichten in den Reaktionsverlauf ergaben.

C.3.2.3) Fragmentierung zum konjugierten Dialkin

-Die genaue Synthese des Edukts **L** ist in Abschnitt C.4.2 ersichtlich-

Die einfachste konjugierte Thiophen-Verbindung stellt das Acetylen-Thiophen-Derivat **L** dar. Die Reaktion wurde entgegen der Vorschrift von Skranc [14] nicht mit MeI sondern mit Methyltosylat als Quenchmittel durchgeführt, um die Isomerisierung zu unterbinden (vgl. Abb.C.3.2.3). Dabei wurde Thiophen **L** in abs. Ether vorgelegt und bei -40 °C 1.2 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) zugetropft. Das Gemisch wurde sodann auf 10 °C erwärmt und 45 min gerührt. Nach neuerlichem Abkühlen wurden 1.5 eq. Methyltosylat zugegeben und sofort erneut erwärmt. Nach erneutem Rühren für 45 min bei 10 °C wurde die Reaktionslösung auf Wasser gegossen und das Produkt durch Ether-Extraktion sowie Säulenchromatographie gereinigt. Dabei wurden 56% der Theorie von EnIn **LI** erhalten.



*Abb.C.9.1: Ringfragmentierung von **L** zum konjugierten Dialkin*

C.3.3) Triarylamin-Cap-Systeme

C.3.3.1) Allgemein

Gemeinhin wird in der Literatur [28] von sogenannten Cap-Verbindungen gesprochen, wenn es sich um Triarylamin-derivate handelt. Diese Verbindungen ermöglichen die Herstellung von Materialien mit Lochleitereigenschaften, wodurch sie in dem Gebiet der organic electronics von großer Bedeutung sind [10]. Der allgemeine Aufbau eines Cap-Linker-Cap-Systems ist in Abb.C.3.3.1a ersichtlich.

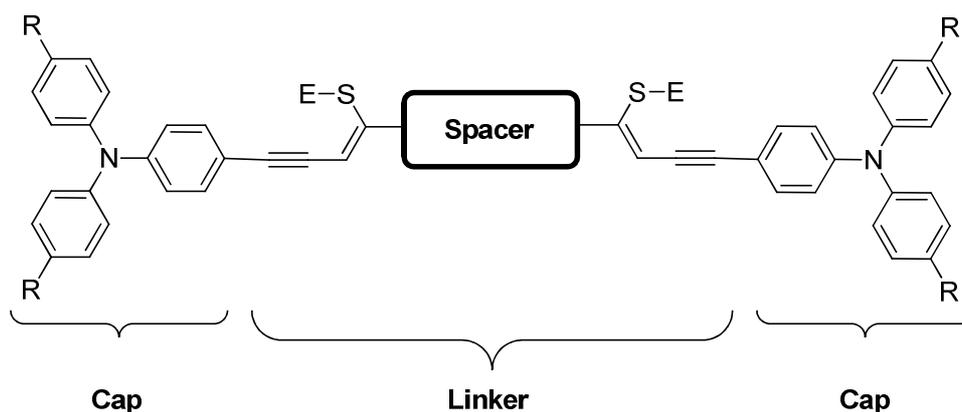


Abb.C.3.3.1a: Cap-Linker-Cap-System

Dabei wird veranschaulicht, dass durch Variation der Reste R großer Einfluss auf die Elektronendichte des Triarylsystems ausgeübt werden kann. Als Linker L sind so gut wie alle Moleküle mit konjugierten π -Elektronen geeignet. Hier wird in weitere Folge vor allem auf den Einbau von doppelseitig fragmentierten EnIn-Systemen eingegangen.

Um nun diese Cap-Verbindungen nutzen zu können müssen zuerst ihre Vorstufen synthetisiert werden. Wie Holzer [29] und Lumpi [13] zeigten werden Caps üblicherweise durch Kupplungsreaktionen mit dem Linker verbunden. Dazu müssen also die Vorstufen aus z.B. Halogeniden bzw. Boronsäureestern hergestellt werden.

Um in weitere Folge die abgekürzte Schreibweise der substituierten Triarylamine zu ermöglichen wurde folgende Nomenklatur definiert:

H-Cap-Iod ergibt ein Triarylaminsystem mit den Resten $R = H$ und dem Rest $R' = I$ (vgl. Abb.C.3.3.1b).

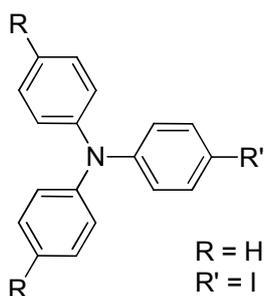


Abb.C.3.3.1b: H-Cap-Iod

Die darauffolgende Kupplung des synthetisierten Caps mit dem EnIn-System kann theoretisch (A) vor oder (B) nach der Thiophenfragmentierung erfolgen (vgl. Abb. C.3.3.1c).

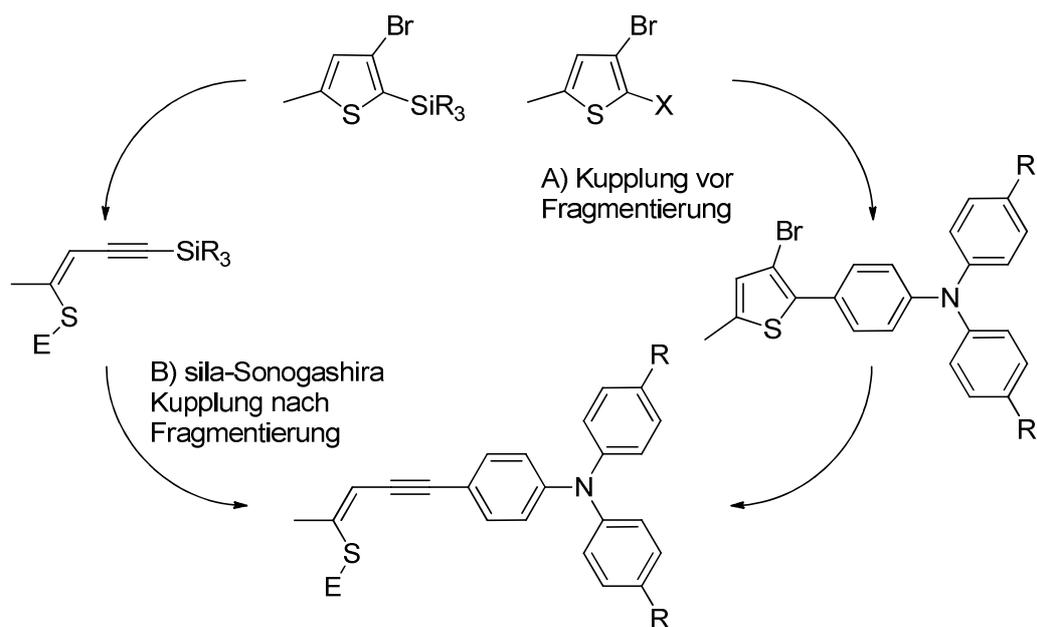


Abb.C.3.3.1c: Kupplung (A) vor oder (B) nach der Fragmentierung

Wie schon Lumpi [13] zeigte, ist eine Kupplung eines Cap-Iod-Derivates mit dem EnIn-System über eine sila-Sonogashira-Reaktion möglich (A).

Daher wurde in weiterer Folge untersucht ob eine Fragmentierung auch nach einer erfolgten Kupplung mit einem Cap möglich ist.

C.3.3.2) Kupplung vor Fragmentierung

C.3.3.2.1) Kupplung eines Thiophenderivates mit H-Cap-Boronsäureester

Um, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, die Variante A) (Kupplung mit dem Cap vor der Fragmentierung) zu untersuchen wurde eine Kupplungsreaktion durchgeführt. Wie Lumpi [13] und Holzer [29] beschrieben haben erfolgt die Kupplung am effektivsten über eine so genannte Suzuki-Miyaura Kupplung von Iod- bzw. Brom-Arylen mit den Boronsäureestern der Caps (vgl. Abb.C.3.3.2.1).

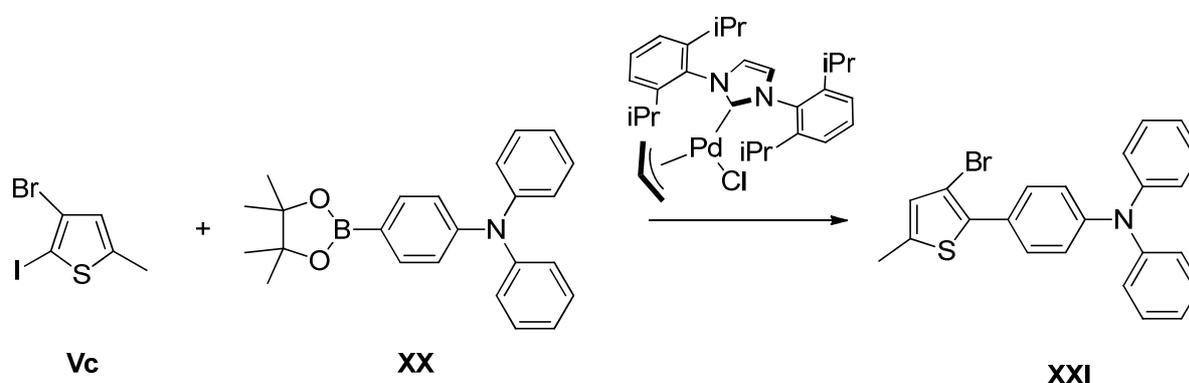


Abb.C.3.3.2.1: Kupplung des Thiophenderivates mit H-Cap-Boron

Zu diesem Zweck wurde 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen **Vc** sowie, in der Forschungsgruppe hergestelltes, H-Cap-Boron **XX** und KO^tBu in entgastem *i*-Propanol / Wasser unter Argon vorgelegt. Anschließend wurde, der von Nolan [30] entwickelte und von Lumpi [13] hergestellte, Allyl-NHC-Palladium Katalysator zugegeben und das Gemisch bei 80 °C für 2 Stunden gerührt. Das Produkt wurde mittels Chloroform-Extraktion und Säulenchromatographie (PE) mit einer Ausbeute von 16% erhalten.

C.3.3.2.2) Fragmentierung des Cap-Thiophen-Systems

Wie schon in Abschnitt C.3.3.2.1 beschrieben, wurde das geeignet substituierte Thiophen mit einem Cap gekuppelt. Dies hatte den Sinn um die Möglichkeit einer Ringöffnung von bereits mit Caps gekuppelten Thiophenen zu untersuchen (siehe Abb.C.3.3.2.2).

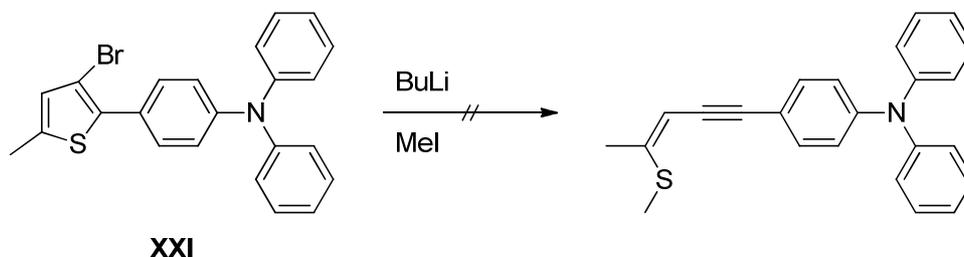


Abb.C.3.3.2.2: Versuchte Ringöffnung des Cap-Thiophen-Systems

Es zeigte sich, dass vermutlich die Elektronendichte im Thiophen nicht hoch genug für eine erfolgreiche Fragmentierung ist - es konnte lediglich der Austausch von Brom mit Wasserstoff durch GC-MS Messung beobachtet werden, wodurch sich eine erfolgreiche Lithiierung aufzeigen lässt. Aus diesem Grunde wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt, da die andere Variante mit der Öffnung und anschließender sila-Sonogashira Kupplung bereits erfolgreich eingesetzt wurde.

C.3.3.3) Syntheseversuch von H-Cap-Iod

Da Iod eine höhere Aktivität bezüglich Kupplungsreaktionen aufweist, wurde versucht die H-Cap-Iod Verbindung herzustellen um in weiterer Folge sila-Sonogashira-Kupplungen des Caps mit den EnIn-Verbindungen zugänglich zu machen.

C.3.3.3.1) Metall-Halogen-Tausch

Der von Lumpi [13] beschriebene Metall-Halogen-Tausch des Methyl-Cap-Broms mit BuLi und anschließendem Quenchen mit Iod führte zu guten Ausbeuten (75%) des Methyl-Cap-Iods. Daher wurde dieser Syntheseweg ebenfalls für H-Cap-Iod **Z1** verwendet (vgl. Abb.C.3.3.3.1).

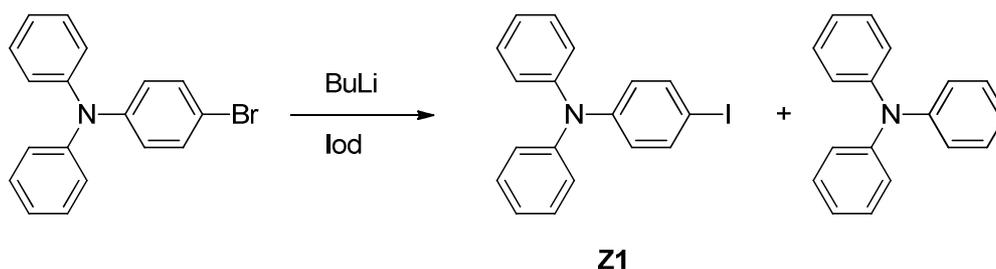


Abb.C.3.3.3.1: Metall-Halogen-Tausch zum H-Cap-Iod

Dabei wurde H-Cap-Brom in abs. THF unter Argon vorgelegt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.20 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) zugetropft. Nach 2 stündigem Rühren wurde 1.50 eq. Iod zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde durch Et₂O-Extraktion sowie Kugelrohrdestillation und Umkristallisation aus EtOH gereinigt. Es wurde 32% Ausbeute in Form von farblosen Kristallen erhalten, allerdings zeigte sich in der GC-MS Analyse, dass sich auch H-Cap-H, sprich Triphenylamin gebildet hatte, welches auch chromatographisch nicht vom Produkt getrennt werden konnte.

C.3.3.3.2) Nukleophile Substitution, Reduktion und Iodierung

Da der oben beschriebene Metall-Halogen-Tausch zu keinem brauchbaren Ergebnis führte wurde ein anderer Syntheseweg eingeschlagen. Anstatt, wie oben gezeigt, den aromatischen Ring mit einem zusätzlichen Elektron negativ zu polarisieren, wurde versucht eine positive Ladung durch eine Sandmeyer-Reaktion einzubringen.

Dabei wurde zunächst mittels nukleophiler Substitution [31] ein H-Cap-Nitro System hergestellt (vgl. Abb. C.3.3.3.2a). Dabei wurde 1.0 eq. Diphenylamin **14**, 2.0 eq. 1-Fluor-4-nitrobenzol **15** und 1.50 eq. K-t-BuO in DMF vorgelegt und anschließend über Nacht bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss daran wurde das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert und das Produkt durch Umkristallisation aus MeOH : EE = 1 : 1 erhalten. Die Ausbeute belief sich auf 66%.

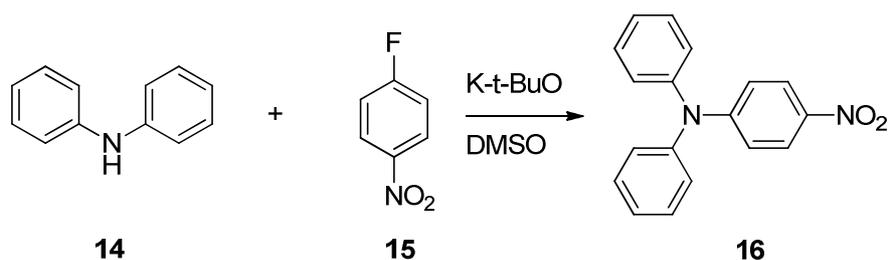


Abb.C.3.3.3.2a: Nukleophile Substitution zum H-Cap-Nitro

Im nächsten Schritt wurde eine Reduktion der Nitrogruppe gemäß der Vorschrift [32] durchgeführt (siehe Abb.C.3.3.3.2b). Zu diesem Zweck wurde 1.0 eq. H-Cap-Nitro **16** in Ethanol vorgelegt und 3.46 eq. Zinnchlorid zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht auf Rückfluss erhitzt und danach mit 40%iger NaOH basisch gestellt. Das Produkt wurde durch Chloroform-Extraktion sowie Umkristallisation aus EtOH zu 53% erhalten.

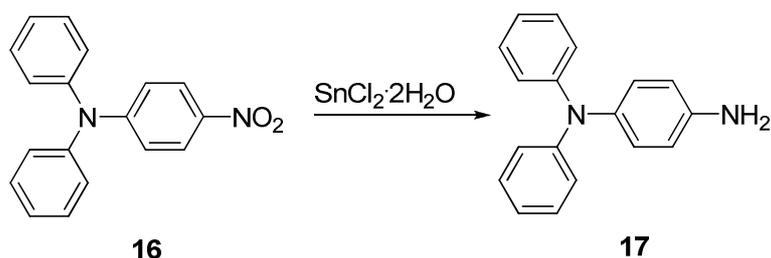


Abb.C.3.3.3.2b: Reduktion der Nitro-Gruppe zum Amin

Der letzte Schritt der Synthese stellte eine Sandmeyer-Reaktion dar, wobei das Amin **17** mittels Nitrit, Säure und anschließender Zugabe von Kaliumiodid zum Iodderivat **Z1** umgewandelt wird (vgl. Abb.C.3.3.3.2c). Allerdings zeigte sich, dass die Reaktion sowohl beim Einsatz von HCl / H_2O , NaNO_2 und KI nach Cho [34] als auch bei der Verwendung von p-Toluolsulfonsäure / Acetonitril, NaNO_2 und KI nach Knochel [33] es zur Bildung des Triphenylamin-Nebenproduktes gekommen ist. Die Auftrennung beider Substanzen zeigte sich als überaus schwierig, wodurch auch dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt wurde.

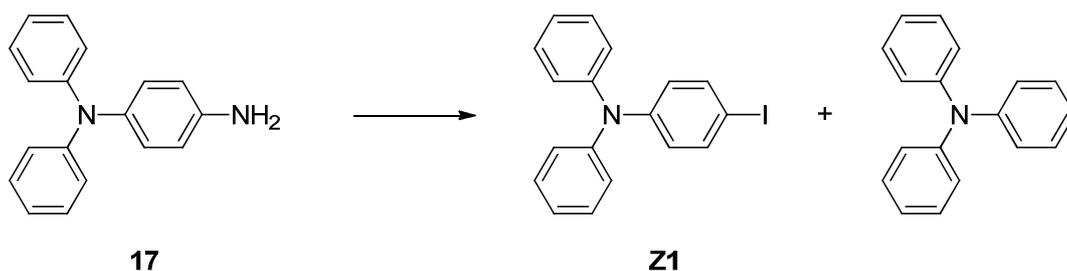


Abb.C.3.3.3.2c: Iodierung nach Sandmeyer mit Triphenyl-Amin Nebenprodukt

C.3.3.4) Direkte Iodierung zum Methyl-Cap-Iod

Da sich keiner der oben genannten Synthesewege als erfolgreich erwies, wurde versucht ein Cap mit elektronenschiebendem Substituenten zu Iodieren.

Allgemein stellt sich die direkte Iodierung von aromatischen Verbindungen als überaus schwierig dar. Meist ist ein starkes Oxidationsmittel wie z.B. Quecksilberoxid nötig [35] um das Iodoniumion zu erhalten. Nachteilig wirkt sich allerdings die hohe Toxizität der Quecksilberverbindung auf den Syntheseweg aus.

Eine weitaus elegantere und vielseitig einsetzbare Methode um ein aromatisches System zu Iodieren wurde von Suresh Kumar Reddy und Narender [36] aufgezeigt. Die Reaktionsvorschrift wurde daher zur direkten Iodierung von, in der Forschungsgruppe hergestelltem, Methyl-Cap-H angewandt (vgl. Abb. C.3.3.4).

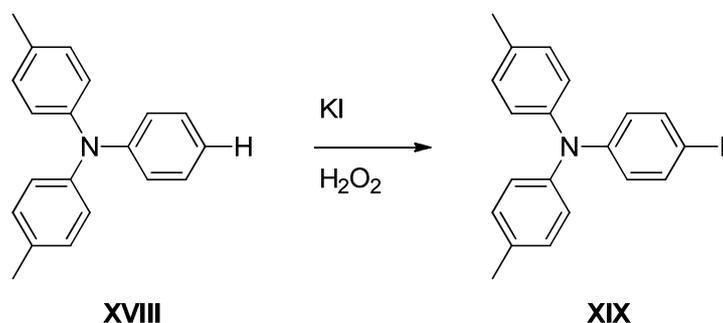


Abb.C.3.3.4: Direkte Iodierung des Methyl-Cap-H

Im ersten Schritt wurde 1.0 eq. Methyl-Cap-H **XVIII** mit 1.10 eq. KI in Eisessig vorgelegt und langsam 1.11 eq. einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung bei Raumtemperatur zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit 2 M Natriumpyrosulfit-Lösung versetzt und anschließend mit Et₂O extrahiert. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (PE) mit 84% Ausbeute erhalten.

Da die Synthese von H-Cap-Iod nicht erfolgreich war und die Synthese von Methyl-Cap-Iod für diese Arbeit nicht von weiterem Interesse war, wurden keinerlei weitere Caps hergestellt bzw. diese auch nicht mehr für die doppelt fragmentierten EnIn-Systeme herangezogen.

C.4) Synthese von doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

Im Folgenden wird auf die Synthese der geeignet substituierten Spacer-Vorstufen eingegangen. Dabei wurden aromatisch-, heteroaromatisch- und Alkin-basierende Spacer eingesetzt (vgl. Abb.C.4).

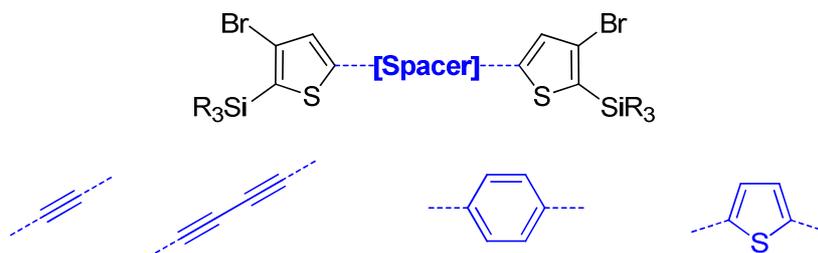


Abb.C.4: *Verschiedene geeignet substituierte Spacer-Vorstufen*

C.4.1) Synthese der Alkin- und Dialkin-Spacer Vorstufen

Um die gewünschten Ethin- bzw. 1,3- Butadiin-Spacer Vorstufen zu erhalten mussten zunächst einmal die Produkte retrosynthetisch zerlegt werden (vgl. Abb.C.4.1a).

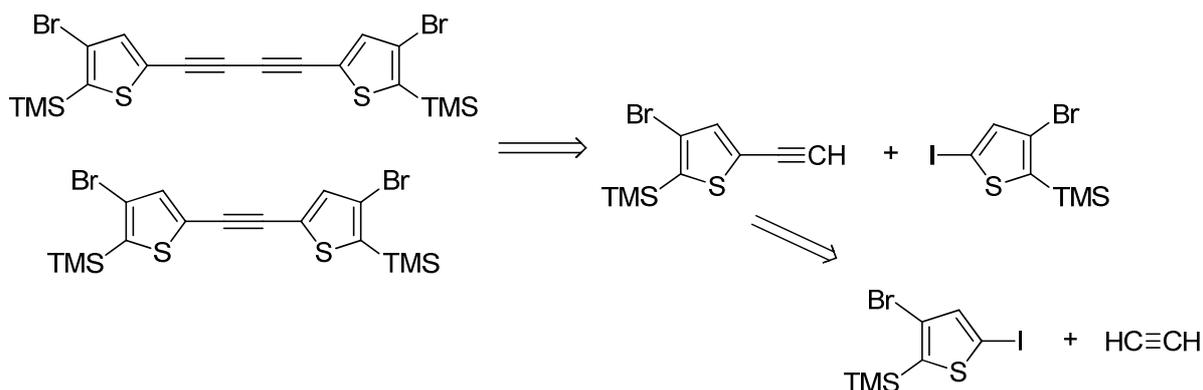


Abb.C.4.1a: Retrosynthese der Alkin- und Dialkin-Spacer Vorstufen

Gut ersichtlich ist, dass sich eine Sonogashira-Kupplung bzw. eine Homo-Kupplung anbieten würde. Dafür müsste aber zunächst die Ethinyl-Funktionalität in das Thiophen-Molekül eingebracht werden. Da Ethin unter Normalbedingungen gasförmig vorliegt, könnte das flüssige TMS-Acetylen-Derivat eingesetzt werden.

Eine weitere retrosynthetische Möglichkeit stellt die bereits erwähnte Halogen-Dance Reaktion dar (vgl. Abb.C.4.1b).

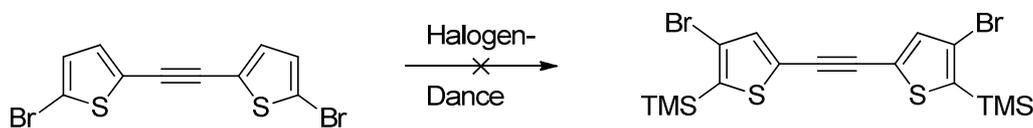


Abb.C.4.1b: Theoretisch mögliche Halogen-Dance Reaktion

Allerdings wurde schon von Skranz [15] beschrieben, dass die Ausbeute der Reaktion zu gering ist. Daher wurde der Syntheseweg über die TMS-Acetylen-Derivate weiter verfolgt.

C.4.1.1) TMS-Acetylen

Um die gewünschten Alkin- und Dialkin-Spacer zu erhalten mussten die Ethin-Bausteine in gewünschter Form in die Verbindung eingebunden werden. Zu diesem Zweck wurde das durch eine TMS-Gruppe geschützte TMS-Acetylen (Ethinyltrimethylsilan) benötigt. Da dieses relativ teuer ist, wurde nach einem Syntheseweg gesucht. Die von Sünemann und Banwell [37] vorgeschlagene Reaktion stellte eine Möglichkeit dar (vgl. Abb.C.4.1.1).

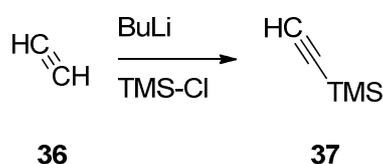


Abb.C.4.1.1: TMS-Acetylen Synthese

Dazu wurde abs THF mit trockenem Acetylen **36** gesättigt und bei -80 °C 1.2 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) langsam zugetropft. Das Gemisch wurde für 1 Stunde bei -80 °C gerührt und anschließend 1.0 eq. TMS-Cl zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt durch Vakuumdestillation angereichert. Es wurden 87% der Theorie an TMS-Acetylen **37** (0.56 M in THF) erhalten. Im weiteren Verlauf wurde TMS-Acetylen allerdings kommerziell erworben da sich diese Synthese als relativ aufwendig erwies.

C.4.1.2) Sonogashira-Kupplung

C.4.1.2.1) Allgemein

Die nach Sonogashira benannte Kupplungsreaktion wurde 1975 entwickelt und geht auf die Arbeiten von Heck und Cassar zurück in denen, analog zur Mizoroki-Heck-Reaktion [38], Palladium als Katalysator eingesetzt wurde [39] (vgl. Abb.C.4.1.2.1a).

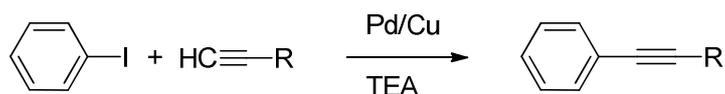


Abb.C.4.1.2.1: Sonogashira-Kupplung – allgemeine Synthese

Die benötigten hohen Reaktionstemperaturen waren allerdings für viele organische Synthesen nachteilig, weshalb Sonogashira und Hagihara ein System entwickelten wobei Cu(I)-Salze als Cokatalysator diente [40]. Mit diesem neuen Katalysatorsystem konnten gute Umsätze schon bei Raumtemperatur erzielt werden.

Der allgemeine Mechanismus ist in Abb.C.4.1.2.1b ersichtlich.

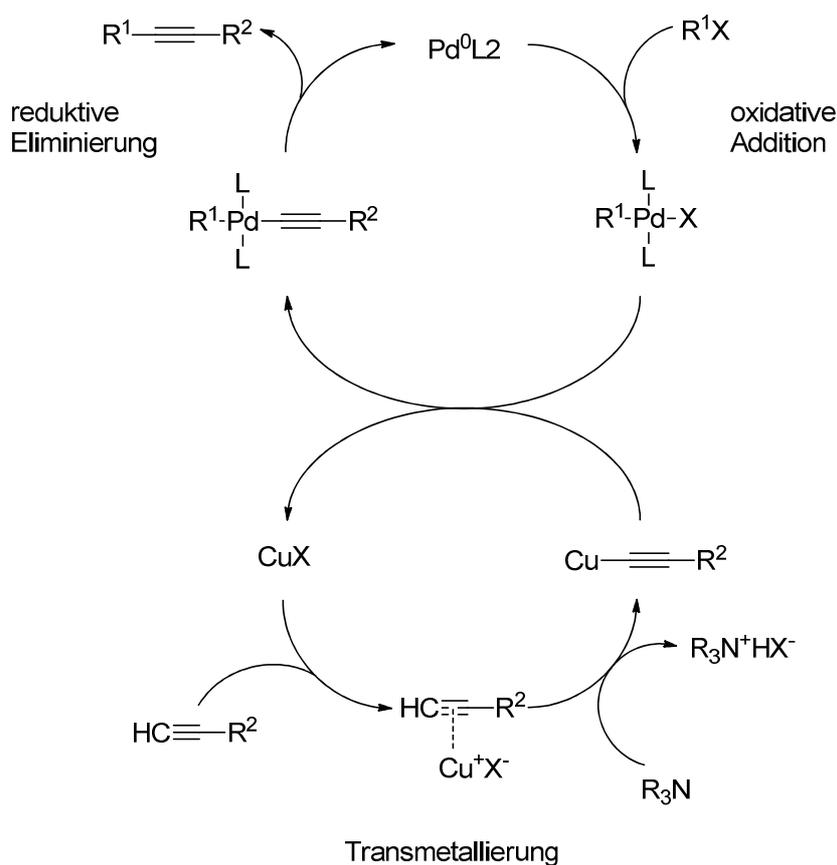


Abb.C.4.1.2.1b: Allgemeiner Mechanismus der Sonogashira-Kupplung

Dabei werden insgesamt 3 entscheidende Schritte unterschieden: die oxidative Addition, bei welcher die katalytisch aktive Pd(0) in die Pd(II)-Spezies übergeht, die

Transmetallierung sowie die reduktive Eliminierung, bei welcher der Katalysator regeneriert wird. Erwähnenswert ist, dass der Transmetallierungsschritt über Kupferacetylide verläuft, welche in einem Cokatalyse-Zyklus durch Zusatz von Base generiert werden. Allgemein wird angenommen, dass das Kupfer durch koordinative Wirkung auf die π -Orbitale zu einer Polarisierung der endständigen C-H Bindung führt, wodurch eine basenerzeugte Deprotonierung erleichtert wird.

C.4.1.2.2) Kupplung von TMS-Acetylen mit diversen Thiophenderivaten

Um die gewünschten Alkin- bzw. Diallkin-Vorstufen zu erhalten, wurden Kupplungen von Ethynyltrimethylsilan mit Iodthiophenderivaten durchgeführt (vgl. Abb.C.4.1.2.2).

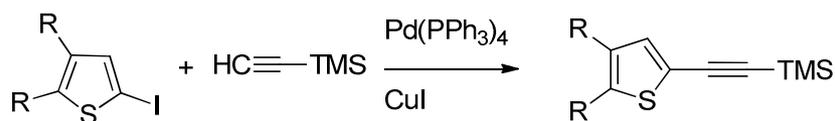
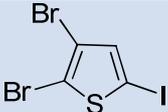
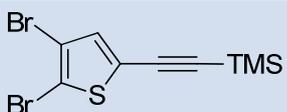
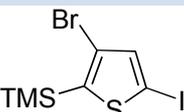
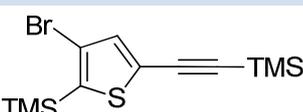
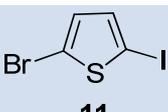
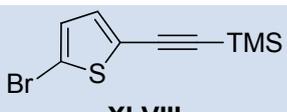


Abb.C.4.1.2.2: Sonogashira-Kupplung von TMS-Acetylen mit Iodthiophenderivaten

In Anlehnung an die Literatur [41] wurde 1.0 eq. Iodthiophen-Derivat mit 1.0 eq. Ethynyltrimethylsilan, 0.01 eq. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (Pd(Ph₃)₄) sowie 0.02 eq. Kupfer(I)iodid (CuI) in entgastem Triethylamin (TEA) unter Argon vorgelegt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Gemisch mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Das Produkt wurde durch Ether-Extraktion sowie durch Kugelrohrdestillation erhalten. Die erhaltenen Ausbeuten sind Tab.C.4.1.2.2 zu entnehmen.

Edukt	Produkt	Ausbeute
 2	 XXXVIII	88%
 VIIIa	 L	99%
 11	 XLVIII	96%

Tab.C.4.1.2.2: Ausbeuten der Kupplungen

C.4.1.2.3) sila-Sonogashira-Kupplungsversuche

Da wie bereits bei der Retrosynthese (vgl. C.4.1) erwähnt können die Alkin- und Dialkin-Spacer Vorstufen durch neuerliche Sonogashira-Kupplung bzw. durch eine Homokupplung erhalten werden. Um einen zusätzlichen Syntheseschritt einsparen zu können, wurde versucht eine insitu Entschützung der TMS-Acetylen-Gruppe während einer Sonogashira-Kupplung durchzuführen um ein Alkin-Spacer-Derivat zu erhalten. Der Einsatz einer bereits richtig substituierten Thiophenspezies wie z.B. **VIIIa** würde unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls zu einem Verlust der TMS-Gruppe am Thiophen führen, wodurch nur die Dibromthiophenspezies **2** sowie **XXXVIII** herangezogen werden konnten.

Im nächsten Schritt wurde in Variante A die von Nishihara [42] vorgeschlagene, durch Kupfer(I)salze vermittelte, sila-Sonogashira Kupplung ausprobiert (vgl. Abb.C.4.1.2.3). Dies führte allerdings zu einem Gemisch aus bromierter Alkin-Vorstufe **XL** und Dialkin-Vorstufe **XLIV**, wobei die Homokupplung den Hauptteil (>60% ausmachte).

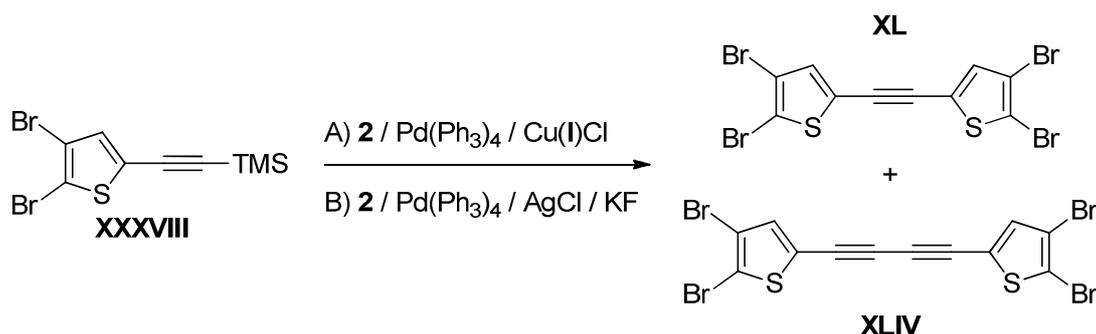


Abb.C.4.1.2.3: sila-Sonogashira Kupplungsversuche von **XXXVIII** und **2**

Auch wurde einer von Lumpi vorgeschlagener Syntheseweg als Variante B durchgeführt. Da sich hier ebenfalls das Homokupplungsprodukt bildete und die Alkin- und Dialkinvorstufen über sehr schlechte Löslichkeiten verfügen war eine weitere Auftrennung nicht möglich.

C.4.1.2.4) Entschützung und anschließende Sonogashira-Kupplung

Da sich die bromierte Alkin-Vorstufe **XL** auf dem in Abschnitt C.4.1.2.3 gezeigtem Syntheseweg über die sila-Sonogashira Kupplung nicht herstellen ließ wurde ein alternativer Syntheseweg gesucht. Dabei zeigte sich der von Skranc [15] aufgezeigte Weg der Entschützung und anschließender Kupplung als erfolgsversprechend (vgl. Abb.C.4.1.2.4).

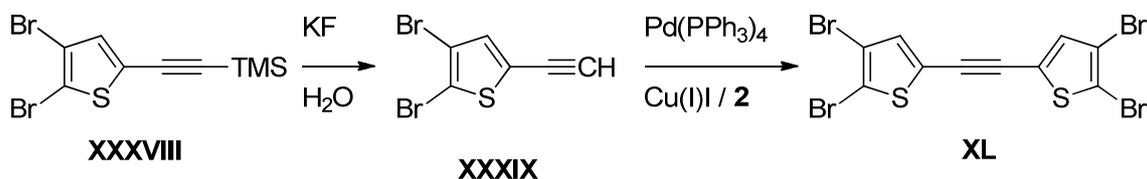


Abb.C.4.1.2.4: Entschützung und Kupplung zur bromierten Alkin-Spacer Vorstufe

Zu diesem Zweck wurde zunächst 1.0 eq. des Thiophens **XXXVIII** mit 2.0 eq. Kaliumfluorid und 4.0 eq. Wasser in DMF vorgelegt und für 3 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss auf Eiswasser gegossen und das Produkt **XXXIX** durch PE-Extraktion sowie durch Kugelrohrdestillation mit einer Ausbeute von 90% erhalten.

Im zweiten Schritt wurden 0.95 eq. des entschützten Thiophens **XXXIX** und 1.0 eq. Thiophen **2** sowie 0.01 eq. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium und 0.02 eq. Kupfer(I)iodid in entgastem TEA für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und das Gemisch mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Das Produkt wurde danach abfiltriert und durch Digerieren in Ether gereinigt. Es konnten 93% der bromierten Alkin-Vorstufe **XL** erhalten werden.

C.4.1.3) Homo-Kupplung zur Dialkin-Spacer Vorstufe

C.4.1.3.1) Allgemein

Die von Ikegashira und Nishihara [43] vorgestellte Kupplungsreaktionen von Organosilanen durch Kupfer(I)salze ist eine vielseitig anwendbare Methode. So kommt es unter aeroben Bedingungen zur Bildung des Homoproduktes währenddessen es unter Argon und Zusatz von Iod zu einem Silyl-Iod-Tausch kommt (vgl. Abb.C.4.1.3.1). All diese Reaktionen laufen über einen Organo-Kupfer Übergangszustand ab.

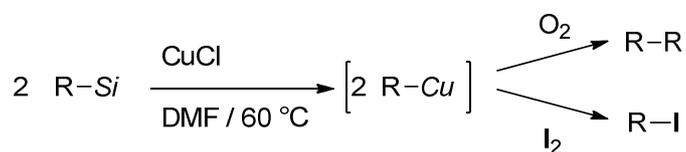


Abb.C.4.1.3.1: Kupfer(I)salz vermittelte Homokupplungsreaktion von Organosilanen

C.4.1.3.2) Kupplung zu der bromierten Dialkin-Spacer Vorstufe

Um die bromierte Dialkin-Vorstufe zu erhalten wurde die obige Vorschrift (C.4.1.3.1) angewandt (siehe Abb.C.4.1.3.2). Dazu wurde 2.0 eq. des Silans **XXXVIII** mit 1.0 eq. CuCl in, mit Druckluft gesättigtem, DMF vorgelegt und über Nacht bei 60 °C – 80 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 2 M HCl gewaschen und das Produkt durch Digerieren in Ether gereinigt. Es konnten 72% an **XLIV** erhalten werden.

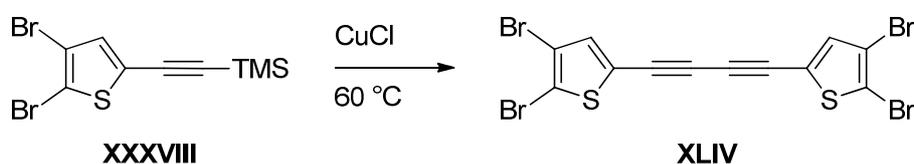


Abb.C.4.1.3.2: Homokupplung zur bromierten Dialkin-Spacer Vorstufe

C.4.1.4) TMS-Umlagerungsreaktion und Bromierung

Um weitere Alkin-Vorstufen zugänglich zu machen wurde ein alternativer Syntheseweg in Erwägung gezogen. Dabei wurde TMS-Umlagerungsreaktion als mögliche Option gewählt. Bei dieser von Skranc [15] aufgezeigten und dem Halogen-Dance ähnlichen Reaktion kommt es zu einer Umlagerung der TMS-Gruppe vom Ethinyl zum Thienyl (vgl. Abb.C.4.1.4a). Wird im Anschluss mit Wasser gequencht erhält man das entschützte Ethinyl.

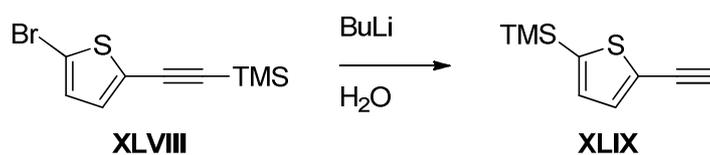


Abb.C.4.1.4a: TMS-Umlagerungsreaktion

Zur Durchführung der Reaktion wurde das Acetylen-Thiophen **XLVIII** in abs. THF vorgelegt und bei -80 °C 1.02 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) zugegeben. Nach 10 min

Rühren wurde das Gemisch auf 0 °C erwärmt und auf eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen. Das Produkt **XLIX** wurde durch Ether-Extraktion sowie Vakkumdestillation gereinigt und mit einer Ausbeute von 65% erhalten.

Um ein für Fragmentierungen zugängliches Substrat zu erhalten, musste das Thiophen **XLIX** noch in Position 3 bromiert werden (vgl. Abb. C.4.1.4b). Es zeigte sich allerdings beim Einsatz von Brom bzw. NBS nach der allgemeinen Vorschrift [13], dass es zu einem Gemisch von mehrfach bromierten Spezies kam. Auch eine von Morrison und Hanthorn [44] beschriebene Bromierung mit NBS bei -80 °C in THF erzielte kein erwünschtes Ergebnis.

Dadurch war es nicht möglich diese Synthesestrategie für alternative Alkin-Vorstufen zu nutzen.

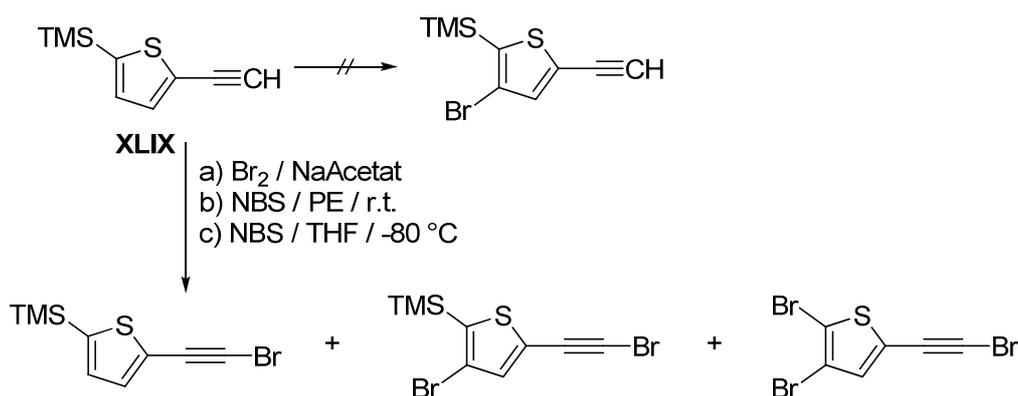
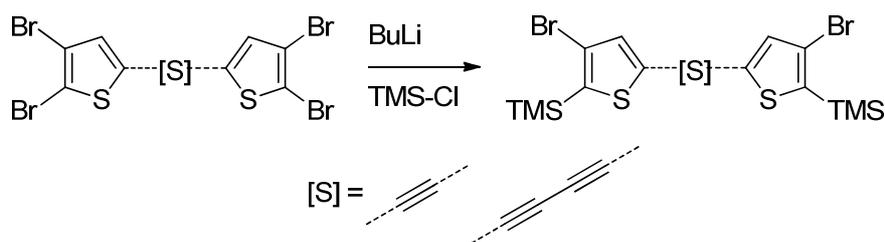


Abb.C.4.1.4b: Bromierungsversuche in 3er Position des Thiophens

C.4.1.5) Brom-TMS-Austausch bei den Alkin- und Dialkin-Vorstufen

Im nächsten Schritt wurde, um die geeignet substituierten Alkin- und Dialkin Vorstufen zu erhalten, ein wie schon von Skranc [15] beschriebener Halogen-Metall-Tausch mit anschließendem Quenchen mit TMS-Cl durchgeführt (vgl. Abb.C.4.1.5).

**Abb.C.4.1.5:** Brom-TMS-Austausch

Dazu wurden die jeweiligen bromierten Alkin- und Dialkinspacer Vorstufen **XL** bzw. **XLIV** in abs. THF vorgelegt und 2.1 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) bei -70 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde gerührt, anschließend bei -70 °C 2.2 eq. TMS-Cl zugetropft und noch 30 min gerührt. Das Gemisch wurde auf 0 °C erwärmt und auf Wasser gegossen. Das Produkt wurde durch Ether-Extraktion sowie Säulenchromatographie (PE) gereinigt. Die genauen Ausbeuten sind in Tab.C.4.1.5 ersichtlich.

Edukt	Produkt	Ausbeute
<p style="text-align: center;">XL</p>	<p style="text-align: center;">XLI</p>	58%
<p style="text-align: center;">XLIV</p>	<p style="text-align: center;">XLV</p>	52%

Tab.C.4.1.5: Ausbeuten der geeignet substituierten Alkin- und Dialkin-Spacer Vorstufen

C.4.2) Synthese der Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen

Um die gewünschten Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen zu erhalten mussten zunächst einmal die Produkte retrosynthetisch zerlegt werden (vgl. Abb.C.4.2).

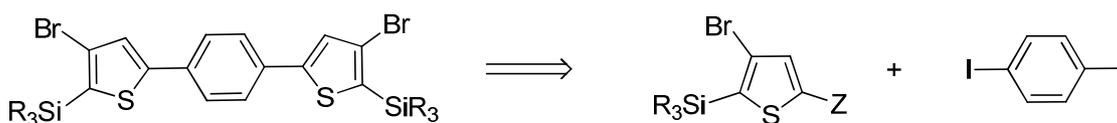


Abb.C.4.2: Retrosynthese der Benzol-Spacer Vorstufe

Wie sich zeigt wären theoretisch verschiedene Kupplungsstrategien möglich. Da allerdings die Reaktionsbedingungen z.B. bei der Suzuki-Kupplung zu aggressiv (basisch) sind würden die Silyl-Schutzgruppen diese Reaktionsbedingungen nicht überstehen. Dadurch kann in weiterer Folge nur die Stille-Kupplung in betracht gezogen werden.

C.4.2.1) Stille-Kupplung

Bei der so genannten Stille-Kupplung handelt es sich ähnlich wie bei der oben bereits erwähnten Sonogashira-Kupplung um eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion.

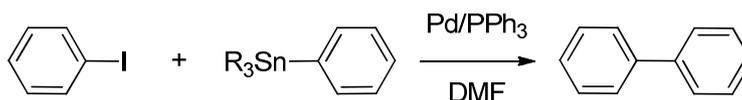


Abb.C.4.2.1a: Stille-Kupplung – allgemeine Reaktion

Die von J.K. Stille 1978 [45] vorgestellte Reaktion bedient sich der Kupplung von Zinnorganyleen mit Organohalogeniden. Der Mechanismus ist weitgehend aufgeklärt [46] und verläuft ähnlich der Sonogashira-Kupplung über 3 Stufen: oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung (vgl. Abb.C.4.2.1a).

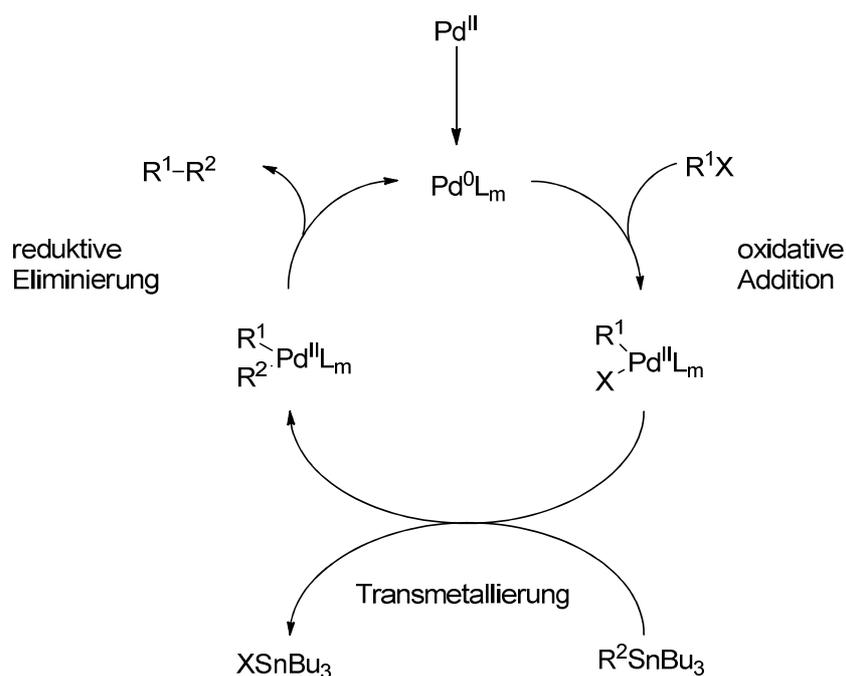


Abb.C.4.2.1a: Allgemeiner Mechanismus der Stille-Kupplung

Interessanterweise ist bei der Stille-Kupplung keinerlei Cokatalysator oder starke Base notwendig, wodurch sich auch basensensitive Verbindungen mit z.B. Silylschutzgruppen einsetzen lassen. Aus diesem Grunde wurden die geeignet substituierten Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen auf diesem Weg hergestellt.

C.4.2.2) Kupplung zu den richtig substituierten Vorstufen

Die Kupplung wurde in Anlehnung an Skranc [15] durchgeführt (vgl. Abb.C.4.2.2). Zu diesem Zweck wurde 1.0 eq. Diiodaryl, 2.1 eq. Stannylothiophen sowie 0.1 eq. Palladium(II)acetat und 0.2 eq. Triphenylphosphin in entgastem DMF unter Argon vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden bei 80 °C – 90 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Überschüssiges Zinnorganyl wurde mittels Kugelrohrdestillation entfernt und der Rückstand mit Ether extrahiert.

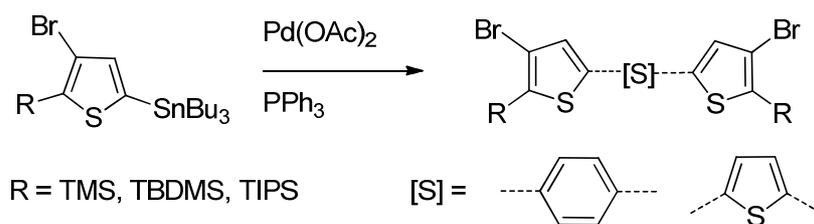


Abb.C.4.2.2: Kupplung zu den geeignet substituierten Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen

Die Rohprodukte wurde durch Säulenchromatographie gereinigt, wobei die genauen Ausbeuten in Tab.C.4.2.2 ersichtlich sind.

Zinnorganyl	Diiodaryl	Produkt	Ausbeute
<p>IXa</p>		<p>LIIa</p>	71%
<p>IXb</p>		<p>LIIb</p>	62%
<p>IXc</p>		<p>LIIc</p>	77%
<p>IXa</p>		<p>LV</p>	58%

Tab.C.4.2.2: Ausbeuten der geeignet substituierten Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen

C.4.3) Doppelte Ringfragmentierung

Da es bei den doppelt fragmentierten EnIn-Systemen Bedenken gab bezüglich der Isomerisierung wurde in Vorversuchen abgeklärt ob es durch das alleinige Einstrahlen von Licht ebenfalls zur Isomerisierung kommen kann. Dabei zeigte sich, dass bei Einstrahlung des Sonnenlichtspektrums eine Konformationsänderung schon nach paar Minuten im NMR ersichtlich ist.

-Als Abhilfe stellte eine Durchführung aller weiteren Reaktionsschritte im Gelblicht-Labor dar.-

Im Detail wird die Isomerisierung durch Licht im Abschnitt C.4.4 behandelt.

Allgemein wurde die doppelte Thiophenfragmentierung in Anlehnung an Skranc [15] durchgeführt. Zusätzlich wurde, wie in Abschnitt C.3.2.1.2 diskutiert, Natriumsulfit zugesetzt, um gegebenenfalls eine Bildung von Iod zu unterdrücken.

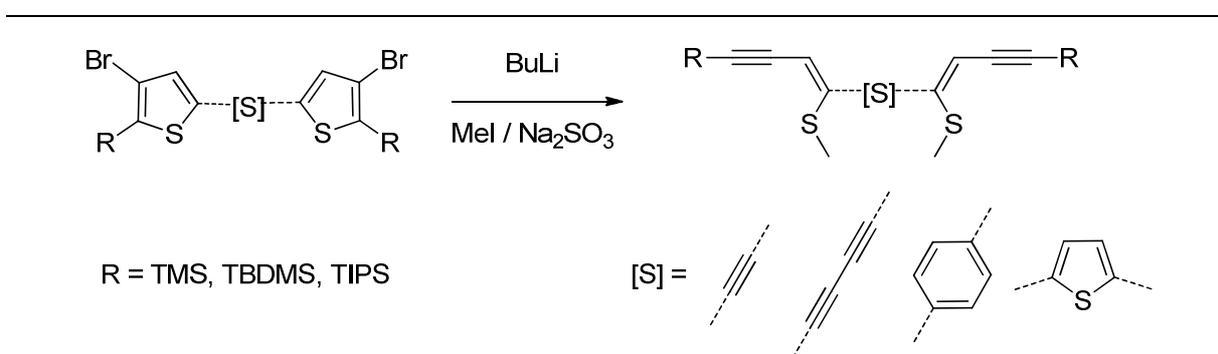


Abb.C.4.3: Ringöffnung zu doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

Allgemein wurden die geeignet substituierten Spacer-Vorstufen in abs. Ether unter Argon vorgelegt und bei -40 °C 2.2 eq. BuLi (2.5 M in Hexan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 40 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf -40 °C abgekühlt, 2.4 eq. Natriumsulfit sowie 3.0 eq. Methyljodid zugesetzt und erneut auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 40 minütigem Rühren wurde das Gemisch auf Wasser gegossen und das Produkt durch Ether-Extraktion sowie Säulenchromatographie gereinigt. Die genauen

Ausbeuten sind in Tab.C.4.3 ersichtlich. Die geringere Ausbeute der Dialkin-Spezies ist durch die starke Nebenproduktbildung während der Reaktion erklärbar.

Edukt	Produkt	Ausbeute
<p style="text-align: center;">XLI</p>	<p style="text-align: center;">XLII</p>	78%
<p style="text-align: center;">XLV</p>	<p style="text-align: center;">XLVI</p>	40%
<p style="text-align: center;">LIIa</p>	<p style="text-align: center;">LIIIa</p>	63%
<p style="text-align: center;">LIIb</p>	<p style="text-align: center;">LIIIb</p>	74%
<p style="text-align: center;">LIIc</p>	<p style="text-align: center;">LIIIc</p>	58%
<p style="text-align: center;">LV</p>	<p style="text-align: center;">LVI</p>	73%

Tab.C.4.3: Ausbeuten der doppelseitigen EnIn-Systeme

C.4.4) Isomerisierung von doppelseitigen EnIn-Systemen

Wie schon in obigem Abschnitt erwähnt, wurde eine Isomerisierung der Reinsubstanzen in Lösung durch Licht beobachtet. Da für die NMR-Messungen standardmäßig d-Chloroform eingesetzt wurde und, wie von Hill 1932 [47, 48] beschrieben, dieses unter Lichteinfluss zu HCl zerfällt, welches wiederum zu einer

säurekatalysierten Isomerisierung führen kann, wurden auch Blindproben in d-DMSO vermessen. Es zeigte sich, dass es dabei ebenso zu Isomerisierungen kommt. Wie Arai, Karatsu und Misawa 1988 [49] berichteten, handelt es sich dabei um den Effekt der sogenannten Photoisomerisierung. Diese tritt bevorzugt bei aromatischen Olefinen auf, zu denen auch die doppelseitigen EnIn-Verbindungen gehören. Daher wurde das EnIn **LIIIa** als auch die oxidierte Form **LIVa** (vgl. Abschnitt C.5.1.3) für Isomerisierungsversuche herangezogen. Zu diesem Zweck wurde die jeweilige Substanz in einem NMR-Messröhrchen gelöst in d-Chloroform, vorgelegt und eine bestimmte Zeit lang von einer UV/VIS-Lichtquelle beleuchtet. Der verwendete Lichtofen war ein Intelli-Ray 600 (shuttered UV floodlight) von Uvitron. Die Intensität wurde auf $I = 50\%$ bei einer Gesamtlichtstärke von $120 \text{ mW} / \text{cm}^2$ eingestellt. Nach der jeweiligen Beleuchtungszeit wurde sofort eine NMR-Messung durchgeführt und anschließend die Probe wieder erneut belichtet. Wie in Abb.C.4.4a sichtbar, treten insgesamt 3 verschiedene Konformere ((Z,Z), (Z,E), (E,E)) auf. Dabei ist auch gut ersichtlich, dass die unerwünschten Konformere (Z,E) und (E,E) zu geringeren δ -Werte verschoben sind.

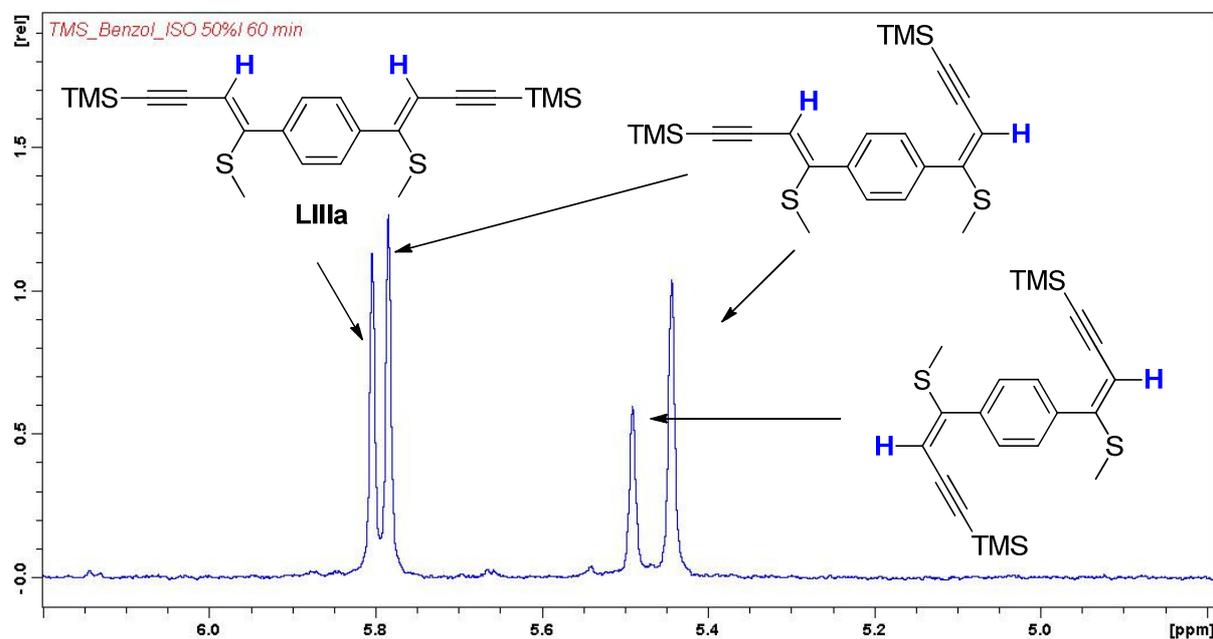


Abb.C.4.4a: Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum der verschiedenen Konformere von **LIIIa**

Aus den Verhältnissen der einzelnen Konformer zueinander wurden die prozentuellen Anteile errechnet und in einem Diagramm dargestellt (vgl. Abb.C.4.4b).

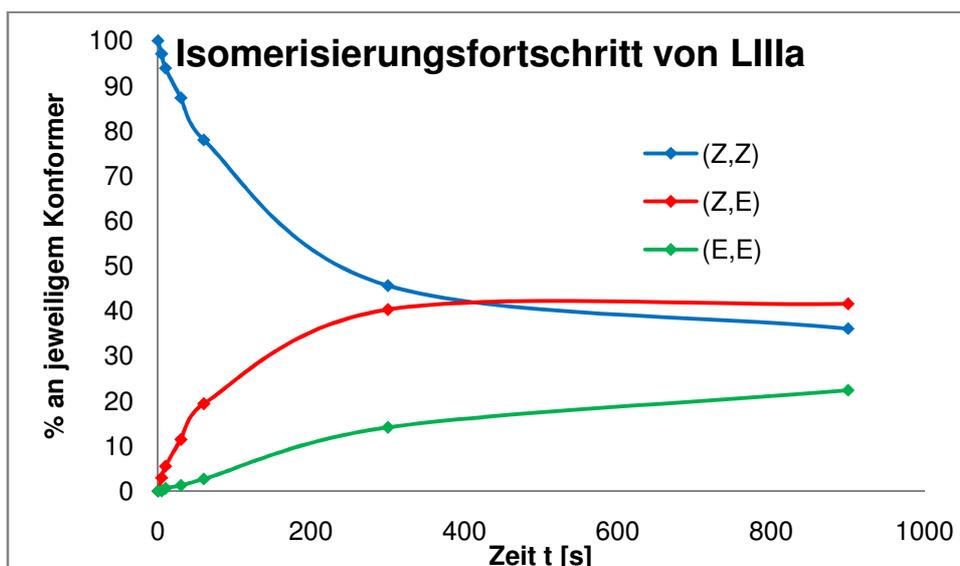


Abb.C.4.4b: Diagramm des Isomerisierungsfortschrittes durch Beleuchtung von **LIIIa**

Wie sich zeigte, kommt es vor allem zu Beginn der Beleuchtung zum Auftreten einer sehr starken Konformationsänderung. Die aus Literaturstellen [49] bekannte Gleichgewichtseinstellung bei der Photoisomerisierung ist ebenfalls deutlich zu sehen. So ändern sich nach 15 min Beleuchtung die Verhältnisse der einzelnen Isomere nur noch vernachlässigbar gering.

Im Vergleich dazu sind in Abb.C.4.4c die verschiedenen Konformere von **LIVa** zu sehen. Interessanter Weise sind die unerwünschten Konformere (*Z,E*) und (*E,E*) bei diesem EnIn-System mit Methylsulfonyl-Gruppen zu höheren δ -Werten verschoben.

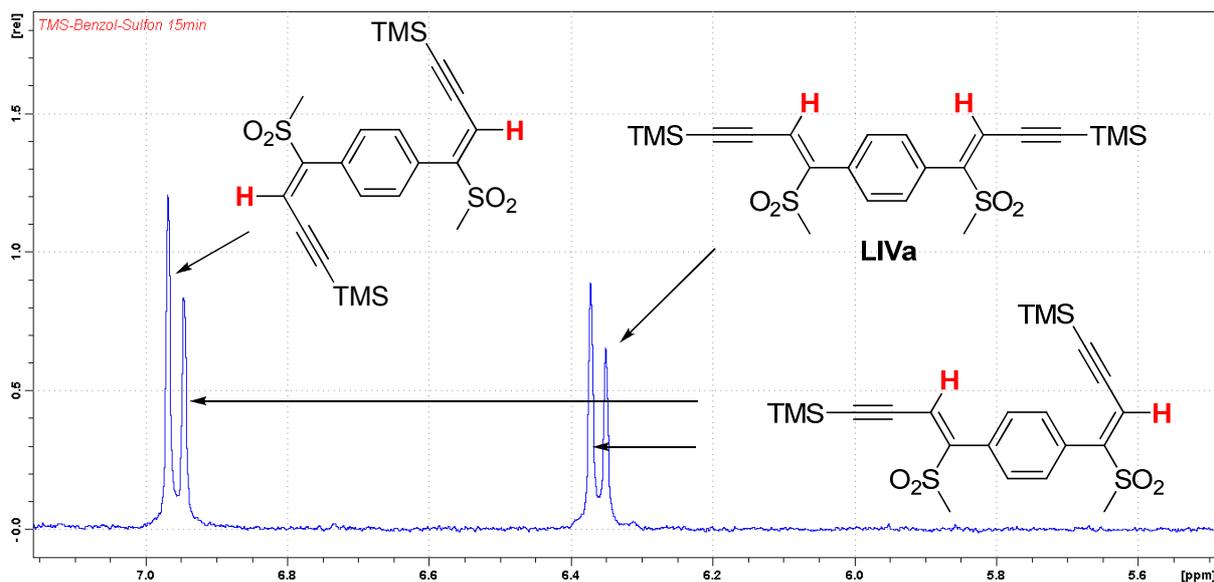


Abb.C.4.4c: Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum der verschiedenen Konformere von **LIVa**

In diesem Fall lassen sich ebenfalls die Verhältnisse der einzelnen Konformere zueinander aus den NMR-Spektren bestimmen (vgl. Abb.C.4.4d).

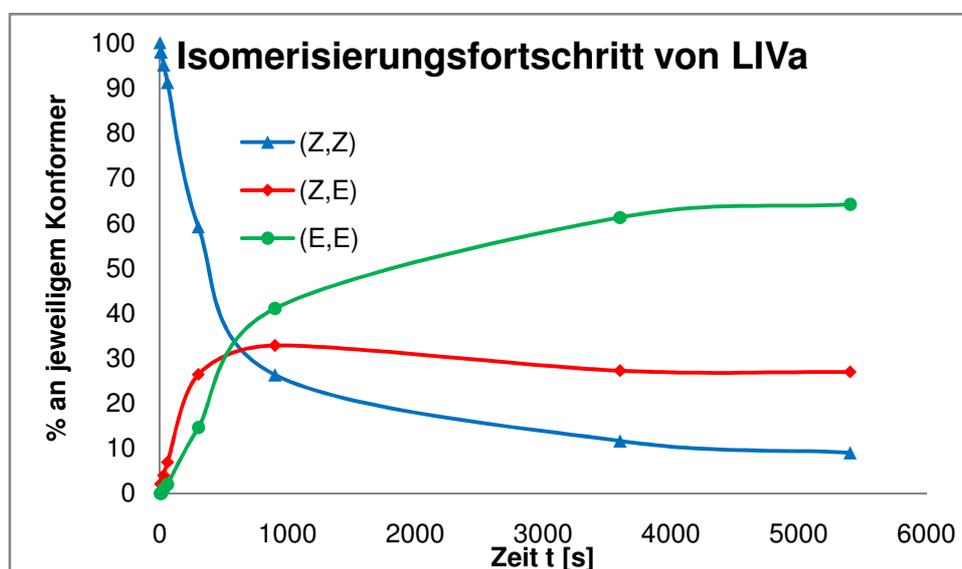


Abb.C.4.4d: Diagramm des Isomerisierungsfortschrittes durch Beleuchtung von **LIVa**

Wie deutlich aus dem Diagramm hervorgeht, benötigt die Gleichgewichtseinstellung bei **LIVa** weitaus länger (90 min) als bei der nicht oxidierten EnIn-Verbindung **LIIIa** (15 min). Ebenfalls gut ersichtlich ist, dass das begünstigte Konformer im oxidierten

Fall das (*E,E*) ist. So wird ein Anteil von 65% erreicht wohingegen bei **LIIIa** er lediglich bei 20% liegt. Bei dem (*Z,E*) Konformer stellt sich ein Gleichgewicht bei 40% (**LIIIa**) und 30% (**LIVa**) ein. Das erwünschte (*Z,Z*) Konformer liegt nach Gleichgewichtseinstellung bei 35% (**LIIIa**) bzw. 8% (**LIVa**). Die oxidierte Form **LIVa** ist somit am wenigsten in dem gewünschten Konformer stabil, allerdings erfolgt die Isomerisierung weitaus langsamer als bei der anderen EnIn-Verbindung **LIIIa**.

Durch diesen Versuch wurde deutlich aufgezeigt, dass doppelt fragmentierte EnIn-Systeme zu Isomerisierung bei UV/VIS-Lichteinstrahlung neigen. Dieses Problem wurde gelöst, indem alle doppelt fragmentierten Ringöffnungsreaktionen in einem speziellen Gelblicht-Labor durchgeführt wurden.

C.5) Modifikation und Funktionalisierung des EnIn-Systems

C.5.1) Oxidation der Methylthio-Gruppe

In diesem Abschnitt wird die Modifikation der Methylthio-Gruppe durch Oxidation zum Sulfon im EnIn-System besprochen.

C.5.1.1) Synthese von DMDO

Zwecks späterer Oxidation der Methylthio- in Sulfongruppen bei den EnIn-Systemen wurde Dimethyldioxiran **13** als Oxidationsmittel hergestellt (vgl. Abb.C.4.1) [50]. Dazu wurde in einem 30 L Rührkessel Aceton, Wasser und Natriumhydrogencarbonat vorgelegt und anschließend portionsweise 8.125kg Oxone-Triplesalz $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ zugegeben. Das Produkt wurde durch Destillation mittels Kühlfalle bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von 2.5 L einer 0.076 M Lösung in Aceton gewonnen.

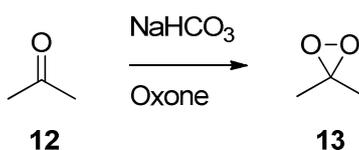


Abb.C.4.1: Herstellung von DMDO

C.5.1.2) Oxidation am Beispiel des einfach fragmentierten EnIn-Systems

Eine einfach zugängliche Modifikationsmöglichkeit stellt die Oxidation der Methylthio-Gruppe dar, da sich dadurch die Elektronendichte im EnIn-System durch einen einfachen Syntheseschritt verändern lässt. Dabei wurden verschiedene Methoden verwendet um dies im Modell bei einem einfachen EnIn-System **XXII** zu erreichen (vgl. Abb.C.5.1.2). So wurde bei Variante A die von Hussain und Bharadwaj [51] berichtete Oxidation durch Borax in Gegenwart von Wasserstoffperoxid untersucht. Auch wurde bei Variante B die von Zebhardast und Zarghi [52] vorgeschlagene Modifikation mittels Wolframat und Wasserstoffperoxid durchgeführt. Allerdings führten keine der oben genannten Versuche zu dem erwünschten Ergebnis.

Zwei weitere Methoden wurden daher ausprobiert: So wurde wie von Iino und Hashimoto [53] berichtet in Variante C versucht, die Oxidation mittels *m*-Chlorperoxybenzoesäure (*m*-CPBA) zu erreichen. Auch wurde bei Variante D ein Versuch mittels DMDO ausgeführt. Beide Varianten (C,D) zeigten die Bildung des Sulfon-Produkts. Da die *m*-CPBA-Variante im Vergleich zur DMDO-Variante ungemein kompliziertere Reinigungsprozesse (Säulenchromatographie) benötigt und noch dazu eine Säure freisetzt, wodurch sich Isomerisierungen ergeben können, wurden alle Oxidationen des Schwefels mit dem selbst hergestellten DMDO durchgeführt.

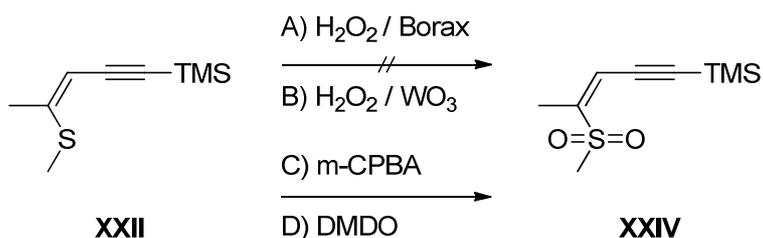


Abb.C.5.1.2: Schwefeloxidation am einfach fragmentierten EnIn-System

Zu diesem Zweck wurde das einfache EnIn **XXII** in einem Kolben vorgelegt und 2.46 eq. DMDO (0.038 M in Aceton) zugegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das überschüssige DMDO sowie das Aceton am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt **XXIV** quantitativ erhalten.

C.5.1.3) Doppelt fragmentierte EnIn-Systeme

Wie in Abschnitt C.5.1.2 ersichtlich eignet sich der Einsatz von DMDO am besten für die Synthese der Sulfone.

Dadurch lässt sich die elektronenschiebende Methylthio-Gruppe in eine elektronenziehende Methylsulfonyl-Gruppe umwandeln. Aus diesen Begebenheiten lassen sich nachträglich elektronische Modifikationen am fertigen EnIn-System durchführen, wodurch sich interessante Eigenschaften in Bezug auf organic electronics ergeben (siehe Abb.C.5.1.3).

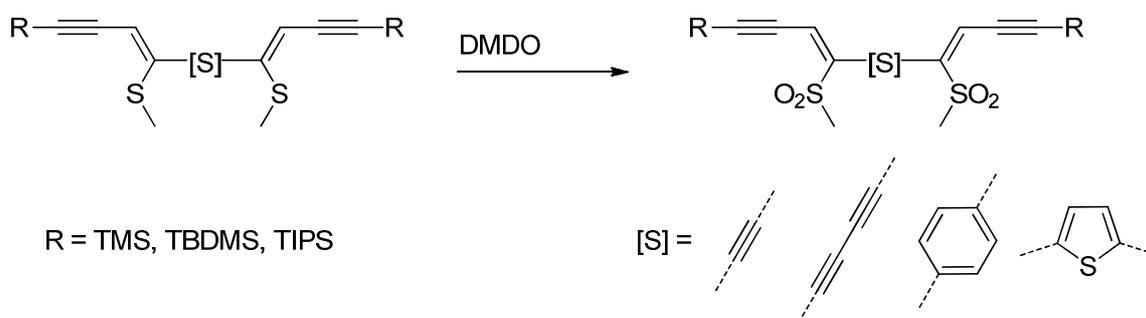
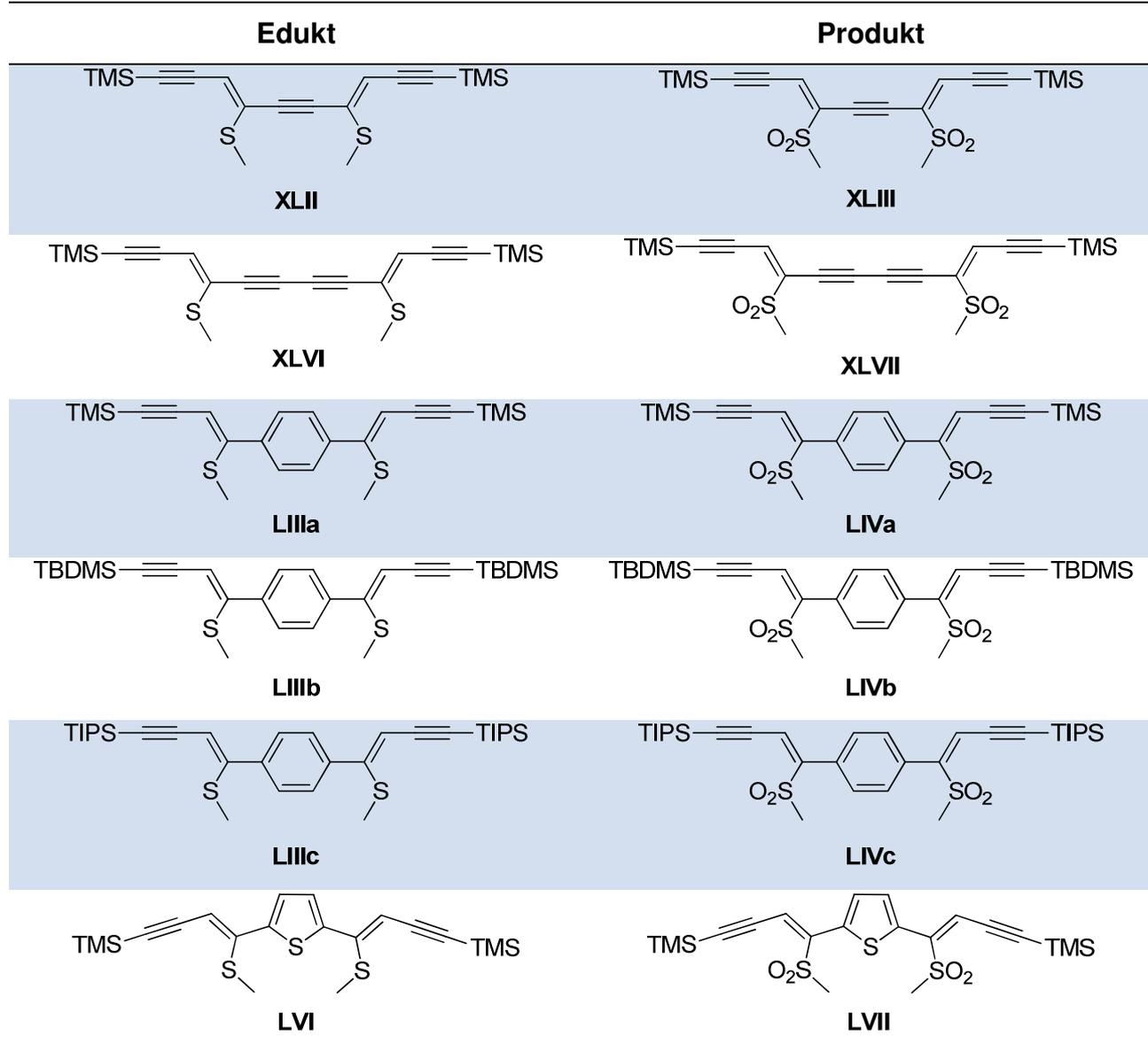


Abb.C.5.1.3: Schwefeloxidation an doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

Für die Synthesen wurde das jeweilige doppelt fragmentierte Enin-System vorgelegt und mit 5.0 eq. DMDO (0.076 M in Aceton) für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurden das Aceton sowie das überschüssige DMDO abgezogen. Der Umsatz verläuft in allen Fällen quantitativ (siehe Tab.C.5.1.3).



Tab.C.5.1.3: Ergebnisse der Methylthio-Oxidation bei doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

C.5.2) Click-Reaktion von doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

C.5.2.1) Huisgen-Cycloaddition: Allgemein

Da sich die doppelseitigen EnIn-Systeme durch geschützte, aber endständige Alkine auszeichnen können hier ebenfalls Modifikationen durchgeführt werden. So können, wie schon von Lumpi [13] beschrieben, durch das Einführen von Triarylaminen per sila-Sonogashira-Kupplung mit den EnIn-Systemen für organic electronics potentielle Moleküle entwickelt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung ist die so genannten Huisgen-Cycloaddition. Die von Huisgen [54] erstmals im Jahre 1961 erwähnte Reaktion ermöglicht einen Ringschluss zwischen organischen Aziden und Olefinen (vgl. Abb.C.5.2.1). Da diese Cycloaddition unter einfachen Reaktionsbedingungen durchführbar ist, wurde sie von Sharpless 2001 [55] als Beispiel für die „Click-Chemistry“ herangezogen.

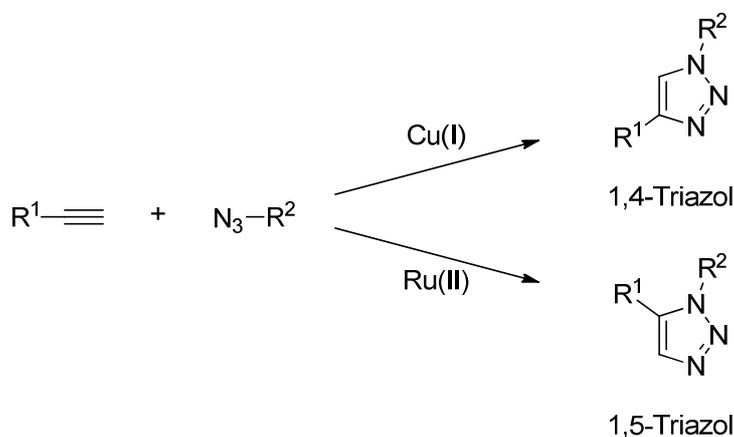


Abb.C.5.2.1: Huisgen-Cycloaddition von Alkinen mit Organoaziden

Bei der Huisgen-Reaktion handelt es sich um eine sogenannte 1,3-dipolare Azid-Alkin Cycloaddition, welche vorzugsweise über Ruthenium(II)- oder Kupfer(I)-Katalysatoren abläuft (RuAAC / CuAAC). Dabei ist zu unterscheiden, dass es bei der RuAAC zur Bildung von 1,5-substituierten Triazolen kommt, während es bei der CuAAC zur Ausbildung der 1,4-substituierten Triazole kommt [56, 57]

(vgl. Abb.C.11.1). Wird die Reaktion ohne Katalysator rein thermisch durchgeführt kommt es zur Bildung eines Isomerengemisches. Auch erwähnenswert ist, dass die Kupfer-katalysierte Reaktion nur mit terminalen Alkinen abläuft, wohingegen bei der Ruthenium-katalysierten Addition terminalen und internen Alkinen an der Reaktion teilnehmen können.

C.5.2.2) Reaktion der doppelt fragmentierten EnIn-Systeme mit Arylaziden

Wie schon in obigen Abschnitt gezeigt, stellt die Huisgen-Cycloaddition ein sehr interessantes Verfahren, um z.B. EnIn-Systeme zu modifizieren, dar. Da das 1,4-substituierte Triazol als Produkt erwünscht war und Kupfer(I)-Katalysatoren nur mit terminalen Alkinen reagieren, wurde eine insitu Entschützung mittels Kaliumfluorid von Glöcklhofer [58] getestet und in weiterer Folge angewandt [16]. Außerdem wurde wie oftmals berichtet ein Kupfer(II)salz eingesetzt, welches in der Lösung direkt zur aktiven Spezies reduziert wird, da dies eine höhere Katalysatorstabilität garantiert [57]. Zusätzlich wurden erfolgreich Mikrowellenversuche an einfachen EnIn-Systemen durchgeführt um die Reaktionszeit von 24 auf 0.5 Stunden zu reduzieren [58]. Allerdings neigten doppelt fragmentierte EnIn-Systeme unter diesen Reaktionsbedingungen zur starken Nebenproduktbildung. Daher wurde die klassische Methode angewandt (vgl. Abb.C.5.2.2).

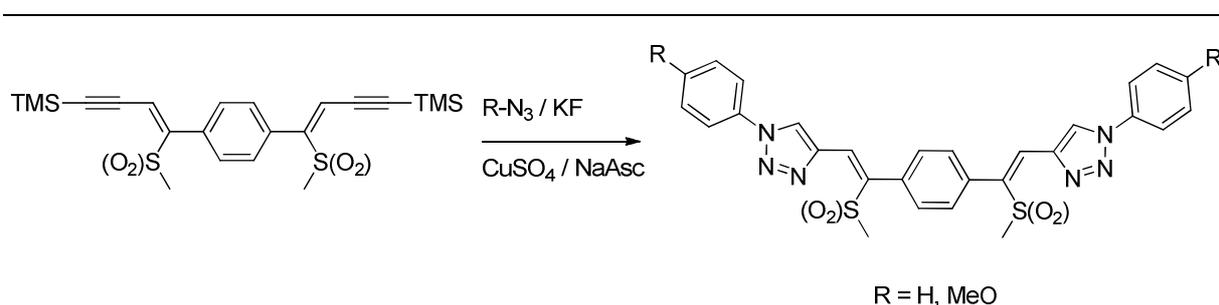
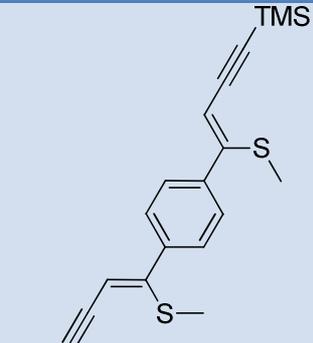
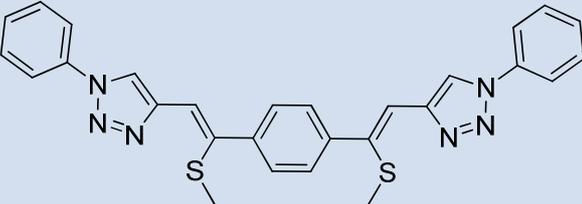
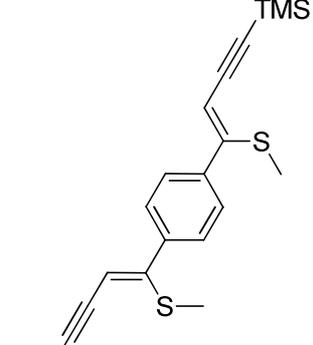
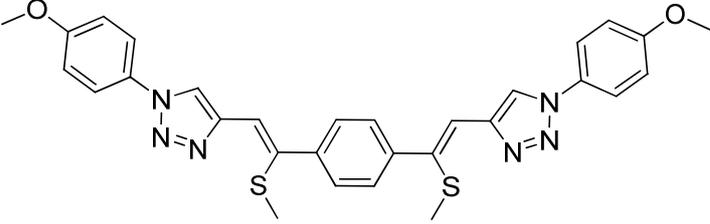
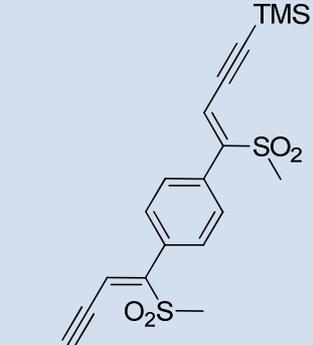
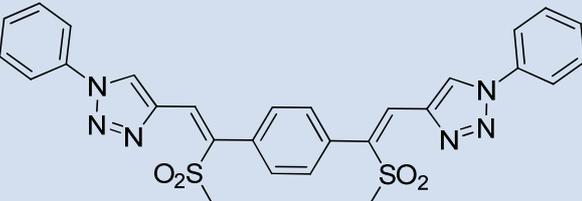
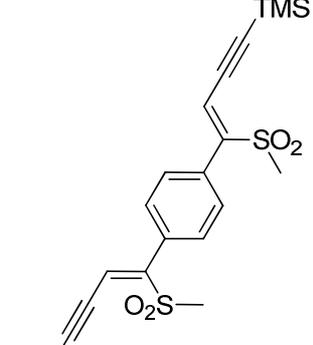
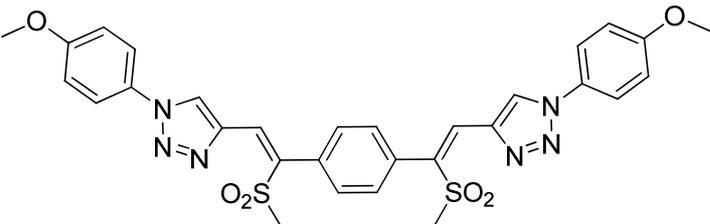


Abb.C.5.2.2: Huisgen-Cycloaddition von doppelseitigen EnIn-Systemen

Zwecks Reaktionsdurchführung wurde das doppelseitige EnIn mit 2.5 eq. des Organoazids sowie 2.4 eq. KF, 0.3 eq. Cu(II)SO₄ und 0.6 eq. NaAscorbat in einem

Gemisch aus Wasser : t-Butanol = 1 :1 vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C über Nacht gerührt, anschließend auf Wasser gegossen und das Produkt durch DCM-Extraktion sowie Digerieren in Chloroform gereinigt. Die genauen Ausbeuten sind in Tab.C.5.2.2 ersichtlich.

Edukt	Produkt	Ausbeute
 <p>LIIIa</p>	 <p>LVIII</p>	76%
 <p>LIIIa</p>	 <p>LIX</p>	58%
 <p>LIVa</p>	 <p>LX</p>	72%
 <p>LIVa</p>	 <p>LXI</p>	33%

Tab.C.5.2.2: Ausbeuten der Huisgen-Cycloaddition an doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

C.6) Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend konnte die Entwicklung sowie die Durchführung der Synthese sowohl von einfach als auch von doppelt fragmentierten EnIn-Systemen aufgezeigt werden. So stellen die vorgestellte Halogen-Dance Reaktion und die darauf folgende Organo-Lithium induzierter Thiophenfragmentierung die beiden Kernreaktionen dar, um EnIn-Systeme auf relativ einfachem Weg zu erhalten. Zusätzlich wurden auch die Probleme der Isomerisierung aufgeklärt und verhindert. So zeigte sich, dass vor allem die Bildung von Iod durch Sauerstoffoxidation während der Fragmentierung für den Isomerisierungseffekt verantwortlich ist. Das Problem konnte durch Zugabe eines Reduktionsmittels erfolgreich unterbunden werden. Wie sich durch weitere Experimente aufklären lässt, trägt die Einstrahlung von Licht bei den doppelt fragmentierten EnIn-Systemen in Lösung ebenfalls eine entscheidende Rolle zur Isomerisierung bei. Dieser auch als Photoisomerisierung bekannte Effekt wurde durch die Ausführung der Reaktion in einem Gelblicht-Labor unterbunden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich die EnIn-Systeme auf verschiedene Art und Weise modifizieren lassen. So kann durch die Wahl unterschiedlicher Spacer die elektronische Konfiguration des gesamten EnIn-Systems verändert werden. Zusätzlich können durch den Einsatz verschiedener Elektrophile effizient unterschiedliche Gruppen am Schwefel eingebracht werden. Diese führen zu einer Variation der Löslichkeit als auch die Möglichkeit Tendenzen zum sogenannten self-assembly z.B. in organischen Dünnschichten zu schaffen. Des Weiteren lassen sich durch Oxidation der Methylthio-Gruppen zu Sulfonen die Verbindungen durch elektronenschiebenden (push) zu elektronenziehenden (pull) Gruppen in ihrer Elektronendichte verändern. In weiterer Folge wurde auch noch eine Modifikationsmöglichkeit der erzeugten terminalen Alkine mittels Huisgen-Cycloaddition durchgeführt.

Ausblickend kann gesagt werden, dass eine Vielzahl von weiteren Modifikationen möglich sind. So kann durch die Verwendung neuer Spacer (z.B. Anthracen, Pentacen) andere konjugierte π -Systeme erzeugt werden. Zusätzlich lassen sich auch doppelt fragmentierte EnIn-Systeme herstellen, welche über 2 verschiedene Silylschutzgruppen verfügen, wodurch sich die Herstellung von unsymmetrischen Molekülen anbieten würde (z.B. elektronenschiebende und -ziehende Gruppen in einem Molekül).

Allgemein konnte gezeigt werden, dass die so entwickelten Syntheseverfahren einen einfachen Zugang zu der Substanzklasse der EnIne ebnet. Die universelle Anwendbarkeit der Synthesestrategie erlaubt es auf einfachstem Wege eine hohe Anzahl an Derivaten herzustellen, welche potentielle Moleküle für organic electronics darstellen.

D) Cyclovoltammetrie

D.1) Allgemeines

Im Zuge eines Wahlpraktikums am Institut für Festkörperelektronik der TU Wien unter der Anleitung von Prof. Wanzenböck wurden cyclovoltammetrische Messungen an den doppelseitigen EnIn-Systemen durchgeführt. Zur Vollständigkeit sind die Ergebnisse hier ebenfalls angeführt.

D.2) Cyclovoltammetrie

D.2.1) Einleitung

Die Cyclovoltammetrie (CV) gehört zu dem Teilbereich der elektroanalytischen Chemie, wobei es sich um eine Methode der dynamischen Strommessung handelt. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung von Redox-Vorgängen in der organischen und anorganischen Chemie bis zu Elektronentransferprozessen in der Biochemie [59]. In dieser Arbeit spielt sie eine wichtige Rolle zur Bestimmung der HOMO- und LUMO –Niveaus von organischen Verbindungen. Diese sind wiederum charakteristisch für die Lage von Valenz- und Leitungsbändern in Dioden und daher eine wichtige Größe von organischen Leuchtdioden (OLED).

D.2.2) Experimentelle Grundlagen

Zum besseren Verständnis der Cyclovoltammetrie muss man sich zunächst mit den Elektroden und den Vorgängen in der zu analysierenden Lösung beschäftigen. Unter Elektrode versteht man ein System bei dem ein Elektronenleiter in einen Ionenleiter eintaucht [60]. Bei einem System von 2 Elektroden wobei eine als Arbeitselektrode bezeichnet wird, bildet sich beim Anlegen einer Spannung in eben dieser Elektrode eine so genannte elektrochemische Doppelschicht. Sie besteht aus an der

Elektrodenoberfläche adsorbierten Molekülen und Ionen (innere Helmholtzschicht) und Ionen mit Solvathülle, welche eine entgegengesetzte Ladung besitzen (äußere Helmholtzschicht).

Dabei wirkt die elektrochemische Doppelschicht wie ein Kondensator. Der Aufbau dieser Schicht ist daher mit einem Stromfluß verbunden, der ohne Stoffumsatz erfolgt (Kapazitätsstrom).

Der so genannte Faradaysche Stromfluß setzt erst ein, wenn die Zersetzungsspannung erreicht ist. Dabei muss der relevante Faradaysche Strom deutlich größer sein als der Kapazitätsstrom, um ihn von eben diesem zu unterscheiden. Man spricht von einer Reduktion (kathodischer Strom), wenn ein Elektron von der Arbeitselektrode an das LUMO eines Elektrolyten übergeht. Bei der Oxidation (anodischer Strom) wird das Potential an der Arbeitselektrode erhöht, bis ein Elektron aus dem HOMO eines in der Lösung befindlichen Elektrolyten abgegeben wird.

Normalerweise wird beim cyclovoltammetrischen Experiment eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, welche in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. Dieser Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines so genannten Umkehrpotentials wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt wird (Abb.D.2.2.1).

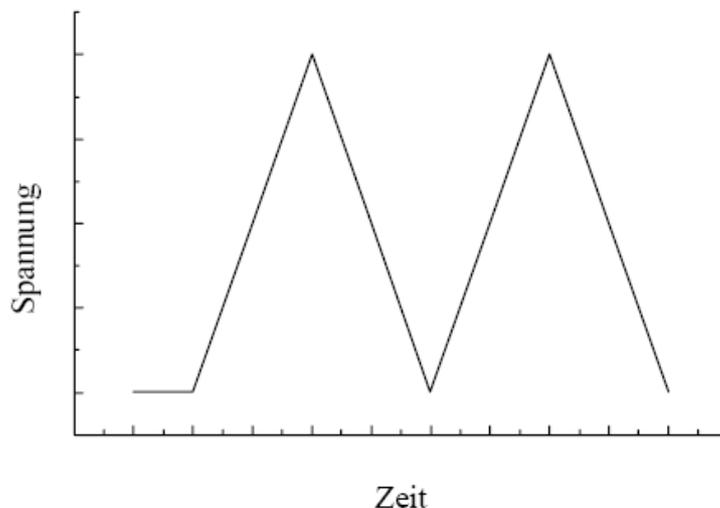


Abb.D.2.2.1: Dreiecksimpuls in der Cyclovoltammetrie [61]

Da in der Cyclovoltammetrie der Massentransport der elektroaktiven Spezies, welche an der Elektrode reduziert oder oxidiert wird, ausschließlich durch Diffusion erfolgen soll, wird der Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Leitelektrolyt (ca. 0.1 mol/l) zugesetzt. In wässrigen Lösungen werden in der Regel Alkalimetall-Salze (z.B. KCl) und in organischen Lösungen Tetraalkylammonium-Salze als Leitelektrolyte verwendet.

Da keine absoluten Einzelelektrodenpotentiale gemessen werden können, ist das Arbeitselektrodenpotential E immer auf eine nicht polarisierbare Referenzelektrode bezogen (z.B. Ag/AgCl oder gesättigte Kalomelektrode SCE). Man kann auch so vorgehen, daß man einen Ag-Draht als Referenzelektrode unter Zugabe eines internen Standards, dessen Redoxpotential tabelliert ist (z.B. Ferrocen), verwendet [62]. In Abb.D.2.2.2 ist eine typisches Cyclovoltogramm von Ferrocen zu sehen. Dabei ist vor allem das Maximum sowie das Minimum gut ausgeprägt. Aus diesen Werten lassen sich die Energiepotentiale von HOMO und LUMO abschätzen.

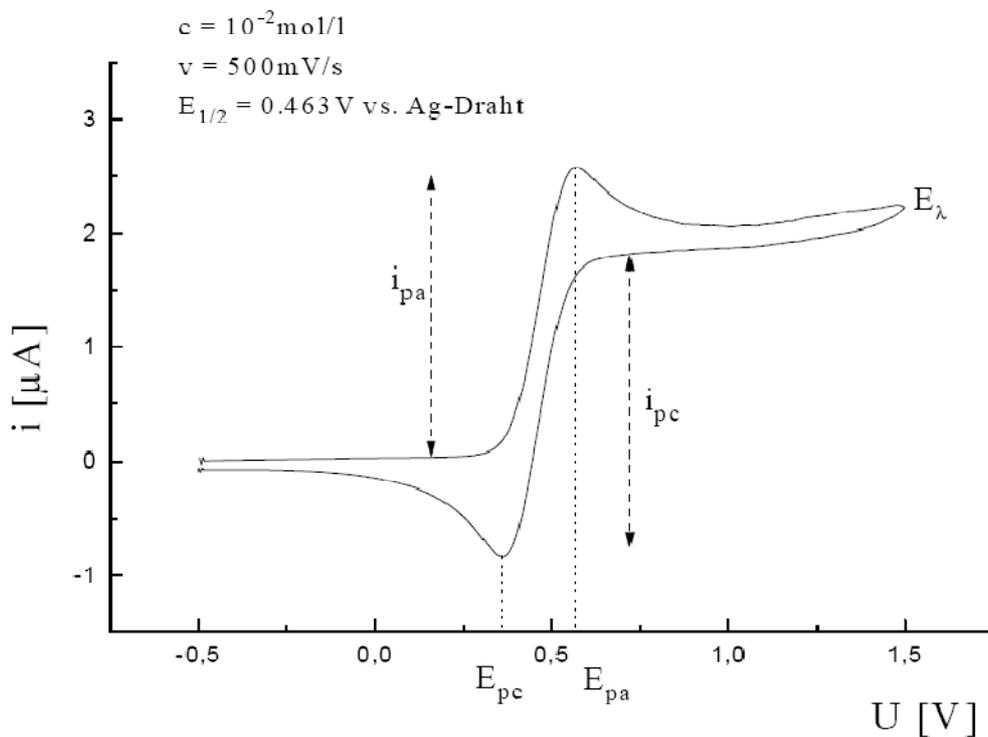


Abb.D.2.2.2: Cyclovoltammogramm von Ferrocen in Methylenchlorid [61]

E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential,
 E_{λ} : Umkehrpotential, $E_{1/2}$: Halbstufenpotential (Hälfte zwischen E_{pc} und E_{pa}),
 i_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom

D.2.3) Messaufbau

Um den durch den hohen Widerstand bei aprotischen Lösungsmitteln hervorgerufenen Spannungsabfall zu kompensieren und der Zerstörung der Referenzelektrode bei hohen Meßströmen vorzubeugen, ist eine Dreielektrodenanordnung sinnvoll [63] (vgl. Abb.D.2.3.1).

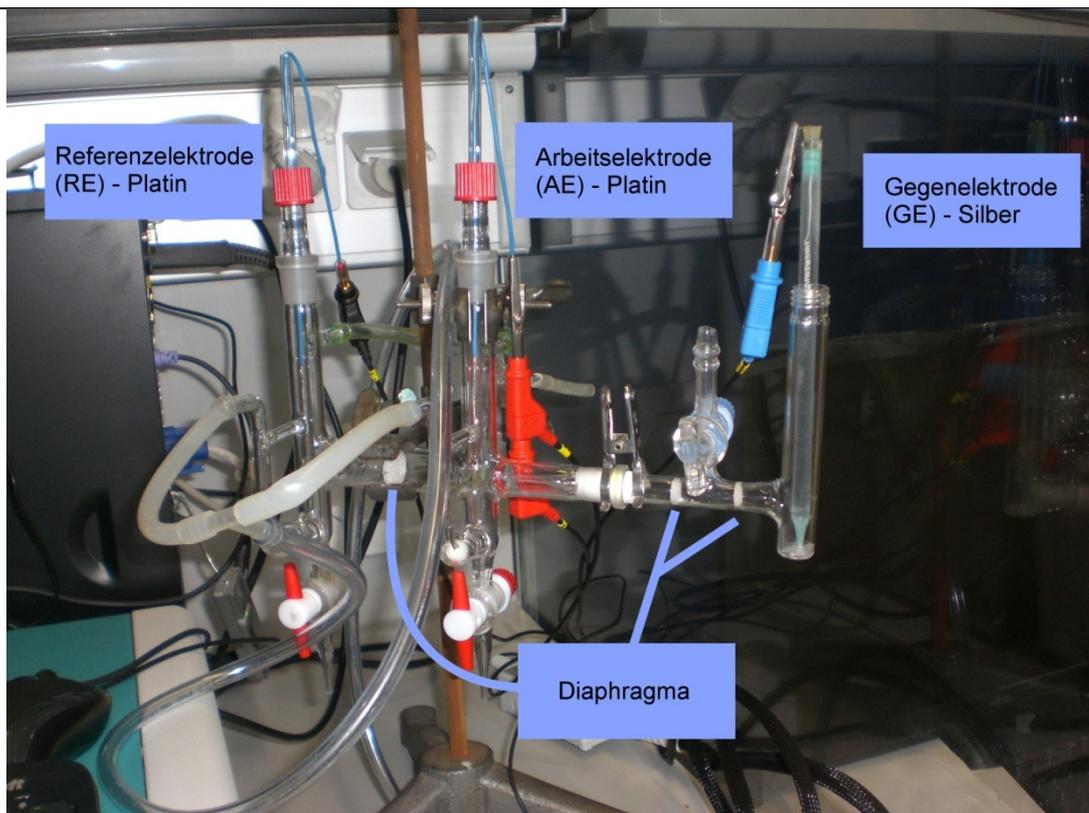


Abb.D.2.3.1: Dreielektrodenanordnung der Messzelle

In dieser Anordnung wird der Strom über die Arbeits (AE)- und eine zusätzliche Gegenelektrode (GE) -beide aus Platin- geführt, während die Bezugselektrode (RE) –aus Silber- aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt. Die Regelung des Potentiostaten sorgt dafür, dass sich zwischen AE und RE immer das durch den Funktionsgenerator vorgegebene Sollpotential $E(t)$ einstellt. In Abb.D.2.3.2 ist der Aufbau einer Apparatur zur Aufnahme von cyclovoltammetrischen Messungen gezeigt.

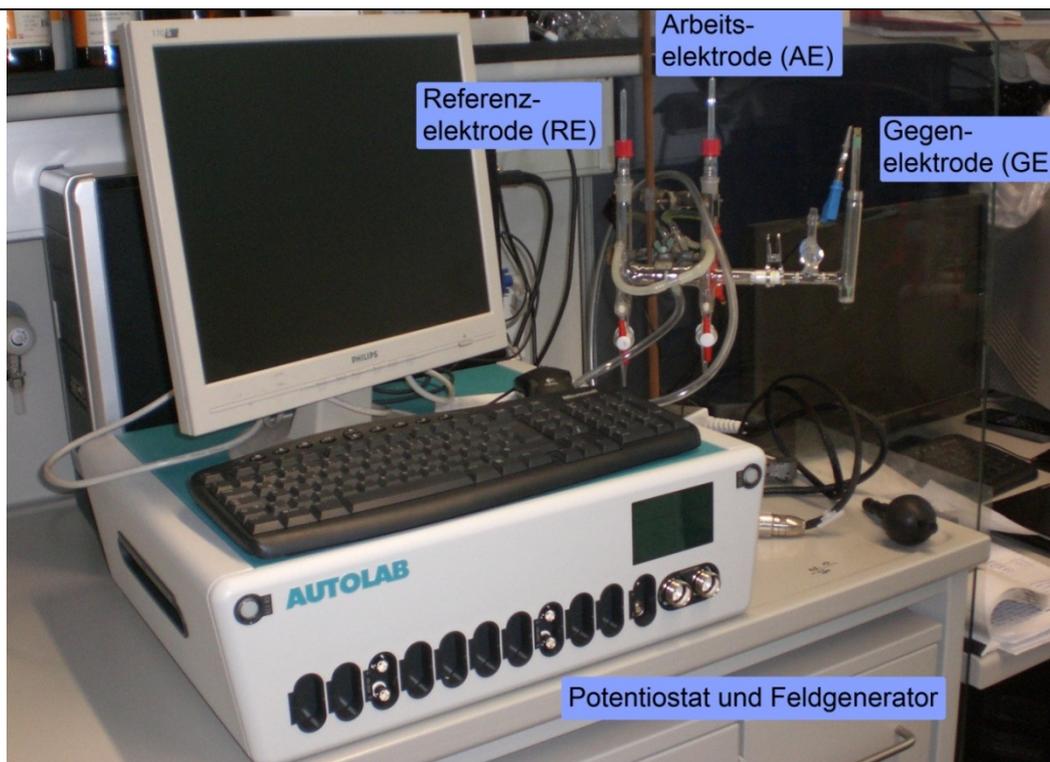


Abb.D.2.3.2:Aufbau der Cyclovoltammetrie-Apparatur

D.3) Messung der Substanzen

Um die Cyclovoltammetrie-Messungen durchzuführen wurde der Reaktionsaufbau von Abb.D.2.3.1 herangezogen. Als Potentiostat wurde ein PGSTAT128N, ADC164, DAC164, External, DI048 von Metrohm Autolab B.V. verwendet.

Die Einstellungen bei jeder Messung betragen für das Stufenpotentials 0.0024 V und für die Scan-Rate 0.05 V/s. Des Weiteren wurden pro Messung 2 komplette Cycles durchlaufen.

Für die Messungen wurden die doppelseitigen EnIn-Systeme mit Benzol- und Thiophen-Spacer herangezogen (vgl. Abb.D.3.1).

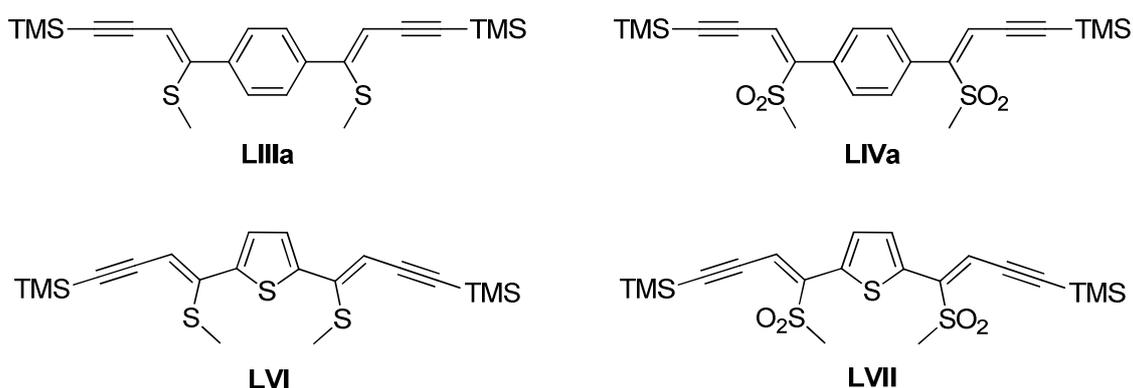


Abb.D:3.1: Substanzen für die Cyclovoltammetrie

Die Apparatur wurde mit 50 mL einer Lösung aus der elektroaktiven Spezies mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ mmol / l}$ sowie Tetrabutylammoniumtetrafluorborat ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) als Leitsalz ($c = 0.1 \text{ mol / l}$) befüllt. Die genauen Einwaagen sind in Tab.D.3.1 ersichtlich. Als Lösungsmittel wurde absolutes Methylenchlorid eingesetzt. In der Gegenelektrode wurde eine wässrige gesättigte KCl-Lösung eingesetzt. Vor jeder Messung wurde zwecks Sauerstoffentfernung 5 min Argon durch die Lösung gebubblt

	M [g/mol]	m
n-Bu ₄ NBF ₄	329.27	1.65 g
TMS_Benzol LIIIa	414.77	20.8 mg
TMS_Benzol_Sulfon LIVa	478.77	24.0 mg
TMS_Thiophen LVI	420.8	21.0 mg
TMS_Thiophen_Sulfon LVII	484.8	24.4 mg

Tab.D.3.1: Einwaagen des Leitsalzes ($c = 0.1 \text{ mol / l}$) sowie der elektroaktiven Spezies ($c = 1 \text{ mmol / l}$) berechnet auf 50 mL abs. Methylenchlorid-Lösung

D.4) Ergebnis & Diskussion

Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurde als erstes eine Testmessung mit Ferrocen durchgeführt. Dabei zeigte sich dass der Kurvenverlauf dem von Ferrocen entspricht (vgl. Abb.D.2.2). Allerdings wurde ein anderes Halbstufenpotential zwischen Maximum und Minimum erhalten. Das ist auf leicht andere Messbedingungen zurückzuführen (Temperatur, Leitsalz, Konzentration, usw.) Das erhaltene Ergebnis ist in Abb.5.1 ersichtlich.

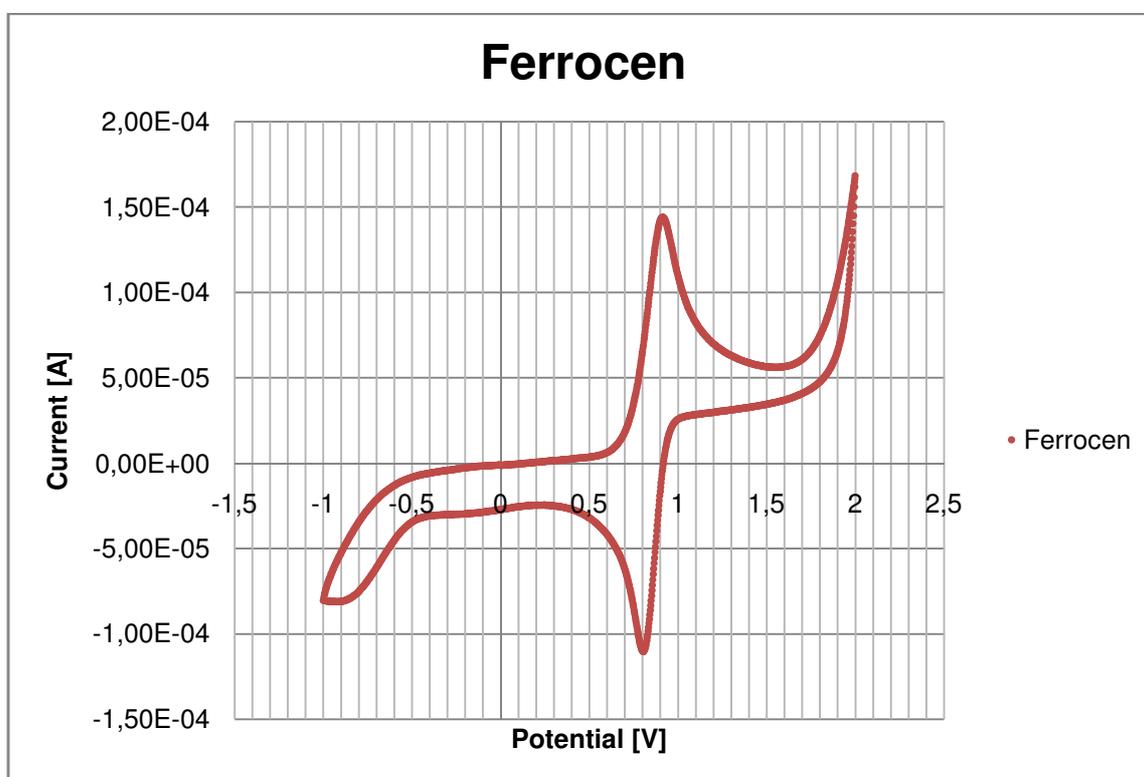


Abb.D.4.1: Testmessung mit Ferrocen

Alle folgenden Messungen wurden unter vollkommenen Lichtausschluss durchgeführt, um eine Isomerisierung durch Licht weitgehend auszuschließen.

Im Anschluss daran wurden TMS_Benzol **LIIIa** sowie TMS_Benzol_Sulfon **LIVa** vermessen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb.D.4.2 ersichtlich.

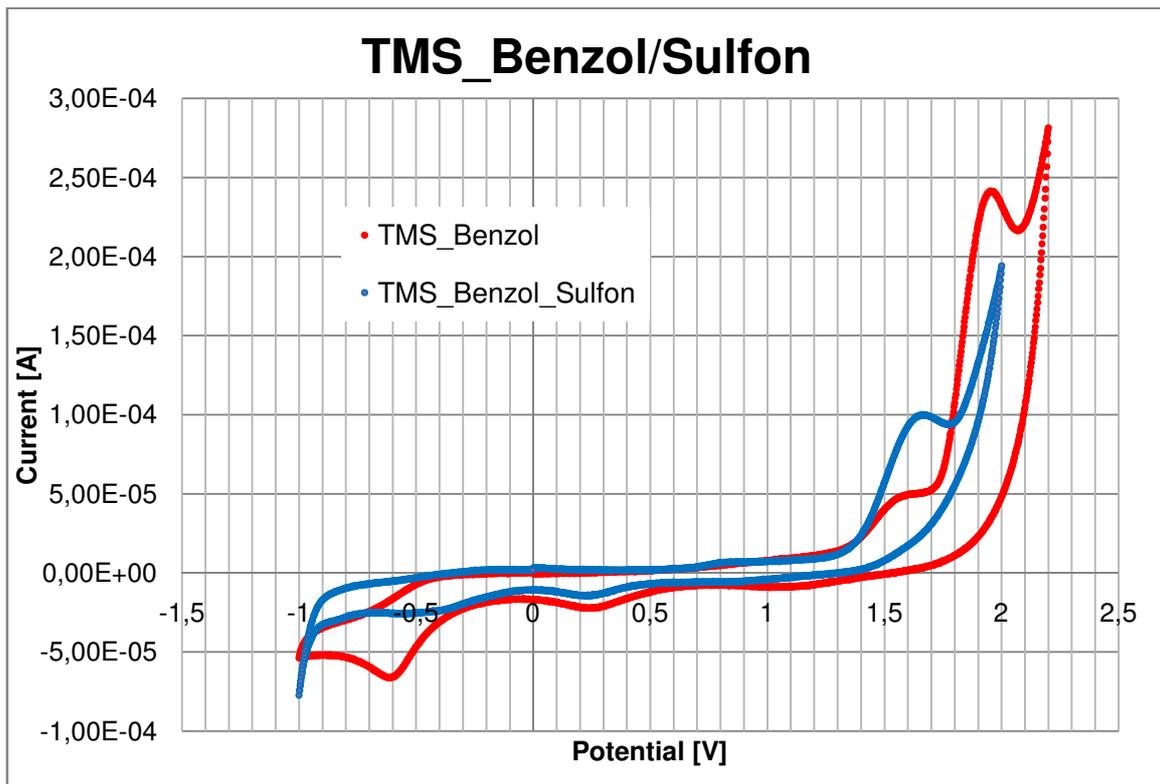


Abb.D.4.2: Messungen mit TMS_Benzol **LIIIa** und dem entsprechenden Sulfon **LIVa**

Wie zu sehen ist, sind das Maximum sowie das Minimum bei der Messung mit TMS_Benzol **LIIIa** deutlich zu sehen. Im Gegensatz dazu tritt das Maximum und Minimum bei der Messung mit TMS_Benzol_Sulfon **LIVa** nicht mehr so stark hervor.

Im nächsten Schritt wurde TMS_Thiophen **LVI** sowie TMS_Thiophen **LVII** vermessen. Die Messwerte sind in Abb.D.4.3. abzulesen.

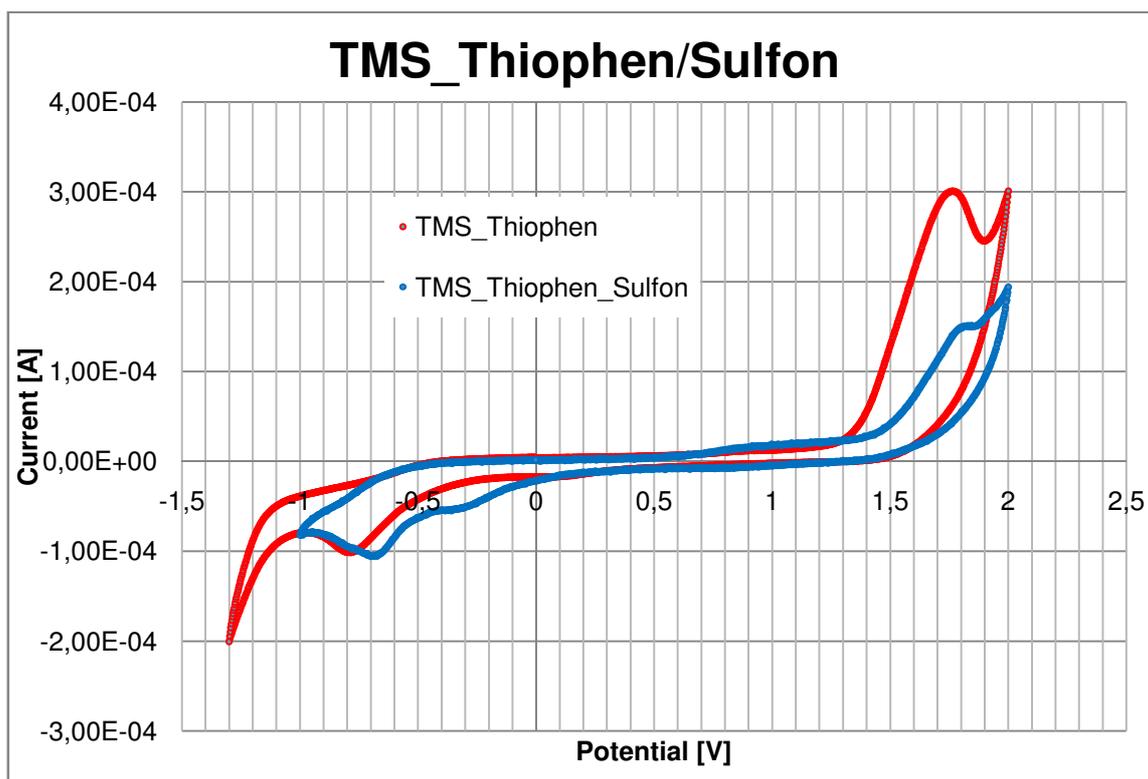


Abb.D.4.3: Messungen mit TMS_Thiophen **LVI** und dem entsprechenden Sulfon **LVII**

Wie zu sehen ist, sind auch hier das Maximum sowie das Minimum bei der Messung mit TMS_Thiophen **LVI** deutlich zu sehen. Im Gegensatz dazu ist ebenfalls zu sehen, dass das Maximum und Minimum bei der Messung mit TMS_Thiophen_Sulfon **LVII** nicht mehr so stark hervortritt. Die erhaltenen Werte sind in Tab.D.4.1 ersichtlich.

	Maximum		Minimum	
	Potential [V]	Current [A]	Potential [V]	Current [A]
TMS Benzol LIIIa	1,94	2,39E-04	-0,59	-6,49E-05
TMS Benzol Sulfon LIVa	1,65	9,96E-05	-0,51	-2,53E-05
TMS Thiophen LVI	1,74	2,98E-04	-0,76	-9,88E-05
TMS Thiophen Sulfon LVII	1,81	1,50E-04	-0,66	-1,03E-04

Tab.D.4.1: Messergebnisse der Maxima und Minima

Wie in Tab.D.4.1 deutlich zu sehen ist, sind die Potentialwerte des Maximums für TMS_Benzol größer als jene des entsprechenden Sulfons. Bei TMS_Thiophen

verhält es sich interessanter Weise genau umgekehrt. Allen Verbindungen ist gemeinsam dass die Minima negativere Potentialwerte bei TMS_Thiophen und TMS_Benzol aufweisen als bei den vergleichbaren Sulfonen.

Wie sich auch zeigt gibt es erhebliche Einflüsse ob es sich um ein Push-(**LIIIa**, **LVI**) oder Pull-(**LIVa**, **LVII**)-System handelt. So weisen alle Sulfon-Verbindungen einen dramatisch geringeren Stromfluss bei den Maxima auf als die vergleichbaren TMS_Benzol bzw. TMS_Thiophen Verbindungen. Möglicherweise ist dies vor allem durch die elektronenziehende Wirkung der Sulfongruppen erklärbar.

Aus dem Potential des Maximums kann das HOMO der Verbindung abgeleitet werden. Aus den entsprechenden Werten für das Minimumpotential lässt sich das LUMO des Moleküls errechnen. Die allgemeine Formel zur Berechnung wurde aus der Literatur [64] bezogen. Dabei errechnet sich das HOMO bzw LUMO-Potential nach folgender Formel:

$$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)} = -e(E_{\text{max}} + 4.8)$$

$$E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)} = e(E_{\text{min}} - 4.8)$$

Die 4.8 eV entsprechen dabei dem Ferrocen-Standardpotential. Die somit erhaltenen Werte für das HOMO- bzw. LUMO-Potential sind in Tab.D.4.2 ersichtlicht.

	HOMO	LUMO
	[eV]	[eV]
TMS Benzol LIIIa	-6,74	-4,21
TMS Benzol Sulfon LIVa	-6,45	-4,29
TMS Thiophen LVI	-6,54	-4,04
TMS Thiophen Sulfon LVII	-6,61	-4,14

Tab.D.4.2: HOMO- bzw LUMO-Potential

Wie in Tab.D.4.2 deutlich zu sehen ist, liegen die Werte für das HOMO-Potential ungefähr bei -6.5 eV, jene des LUMO-Potentials bei ca. -4.1 eV.

Aus diesen Erkenntnissen lassen sich wichtige Eigenschaften aus den Werten der HOMO- und LUMO-Potentiale wie z.B. die Lage von Valenz- und Leitungsband

ableiten. Diese Kenngrößen sind für den Einsatz solcher Verbindungen als organic electronics (OE) und in weitere Folge als OLEDs extrem wichtig.

E) Experimenteller Teil

E.1) Allgemeines

Falls nicht ausdrücklich Gegenteiliges erwähnt ist, wurden alle Reagenzien von kommerziellen Anbietern ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle Lösungsmittel wurden vor Verwendung destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wie Diethylether und Tetrahydrofuran wurden mittels *PURESOLV*-Anlage von *it-innovative technology inc.* absolutiert. Das kommerziell erhältliche Lithierungsreagenz n-BuLi (2.5 M in Hexan, Sigma Aldrich) wurde ohne Gehaltsbestimmung unter Verwendung des deklarierten Wertes eingesetzt. Als Lösungsmittel für Kupplungsreaktionen wurde absolutes DMF (Sigma Aldrich) eingesetzt.

E.2) Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Alufolien (Merck, Kieselgel 60 F254) durchgeführt, die präparative Säulenchromatographie auf Kieselgel 60 (Merck, 40-63 μm). Die jeweiligen Eluenten sind im Einzelnen erwähnt.

E.3) Physikalische Analysemethoden

E.3.1) GC-MS Messungen

GC-MS Messungen erfolgten mittels GC-MS Kopplung von Thermo Finnigan; Gaschromatograph: *Focus GC* mit einer BGB5 Säule ($l = 30 \text{ m}$, $d_i = 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$ Film, achiral); Massenspektrometer: *DSQ II* mit Quadrupol (Elektronenstoßionisation EI).

E.3.2) NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DPX-200 bei 200 MHz für ^1H (50 MHz für ^{13}C) sowie auf einem Avance DRX-400 bei 400 MHz für ^1H (100 MHz für ^{13}C) Fouriertransform-Spektrometer aufgenommen. Die Daten für ^1H - bzw. ^{13}C -Spektren wurden wie folgt angegeben: chemische Verschiebungen in parts per million (ppm) auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) bezogen. Dabei wurde auf das jeweilige Lösungsmittel referenziert (^1H : CDCl_3^* $\delta = 7.26$ ppm, CD_2Cl_2 $\delta = 5.32$, DMSO-d_6 $\delta = 2.50$, TFA-d_1 $\delta = 11.50$, DMF-d_7 $\delta = 2.75$, Aceton-d_6 $\delta = 2.05$ ppm; ^{13}C : CDCl_3 $\delta = 77.0$ ppm, CD_2Cl_2 $\delta = 54.0$, DMSO-d_6 $\delta = 39.5$, TFA-d_1 $\delta = 116.6$, DMF-d_7 $\delta = 21.1$, Aceton-d_6 $\delta = 29.9$ ppm). Die Multiplizitäten sind wie folgt angegeben: ^1H : s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett sowie m = Multipllett; ^{13}C : s = quartäres C, d = CH, t = CH_2 , q = CH_3 ; Zuordnung aus APT-Experimenten.

* Um d-Chlorform bei den EnIn-Systemen als Lösungsmittel einsetzen zu können, wurde dieses zuerst mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung säurefrei gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet.

E.4) Synthese und Charakterisierung der Substanzen

Im folgenden Abschnitt sind die genauen experimentellen Protokolle zur Synthese sowie Charakterisierung der Substanzen angeführt.

E.4.1) Synthese der einfach fragmentierten EnIn-Systeme

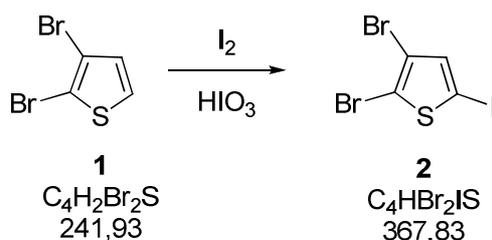
E.4.1.1) Precursor Synthesen

E.4.1.1.1) Iodierung von Thiophenen

Allgemeine Vorschrift [11]:

Ein Reaktionsgemisch aus substituiertem Thiophen, Iodsäure, Iod, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser wurde für 5 Stunden bei 60 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde Lösung auf 1 L Wasser gegossen, mit Chloroform extrahiert und die organische Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Das überschüssige Iod wurde durch Waschen mittels gesättigter Natriumpyrosulfit-Lösung entfernt. Die organische Phase wurde anschließend mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt.

2,3-Dibrom-5-iodthiophen (2)



Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde Thiophen **1** (25.00 g, 103.34 mmol, 1.0 eq.), Iod (10.49 g, 41.33 mmol, 0.4 eq.) und Iodsäure (3.64 g, 20.67 mmol, 0.2 eq.) in 190 mL Eisessig, 190 mL Tetrachlorkohlenstoff, 12.5 mL konzentrierter Schwefelsäure und 95 mL Wasser über Nacht bei 60 °C gerührt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus MeOH erhalten.

Ausbeute: 29.8 g rosa Kristalle (78% d. Th.)

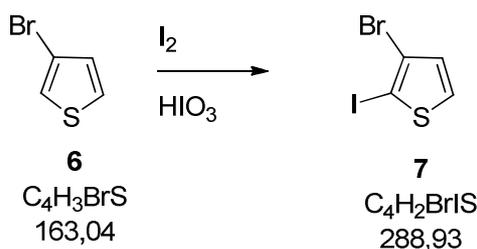
Fp: 52 – 53 °C (Lit.: 54 °C)

Rf: 0.77 (PE)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA070/30): $\delta = 7.07$ (s, 1H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA070/33): $\delta = 138.8$ (d, 1C), 114.3 (s, 2C), 72.5 (s, 1C) ppm

3-Brom-2-iodthiophen (7)



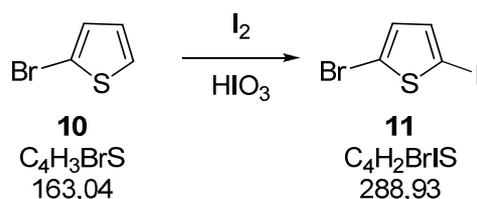
In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Thiophen **6** (48.92 g, 300.05 mmol, 1.0 eq.), Iod (30.46 g, 120.02 mmol, 0.4 eq.) und Iodsäure (10.56 g, 60.01 mmol, 0.2 eq.) in 480 mL Eisessig, 480 mL Tetrachlorkohlenstoff, 30 mL konzentrierter Schwefelsäure und 240 mL Wasser eingesetzt. Das erhaltene Öl wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 77.0 g rotes Öl (89% d. Th.)

Kp: 116 – 119 °C / 18 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA068/40): $\delta = 7.41$ (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA068/43): $\delta = 132.2$ (d, 1C), 130.4 (d, 1C), 120.6 (s, 1C), 76.9 (s, 1C) ppm

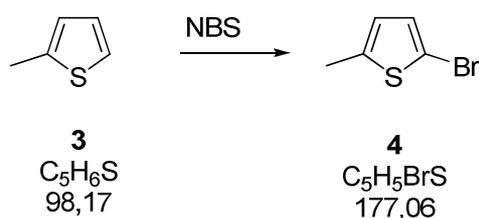
2-Brom-5-iodthiophen (11)

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Thiophen **10** (8.16 g, 50.05 mmol, 1.0 eq.), Iod (5.08 g, 20.02 mmol, 0.4 eq.) und Iodsäure (1.76 g, 10.01 mmol, 0.2 eq.) in 60 mL Eisessig, 60 mL Tetrachlorkohlenstoff, 4.1 mL konzentrierter Schwefelsäure und 30 mL Wasser eingesetzt. Das erhaltene Öl wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 11.23 g rotes Öl (78% d. Th.)

Kp: 100 – 102 °C / 11 mbar

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA108/20): δ = 7.04 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 3.9 Hz, 1H) ppm

E.4.1.1.2) Bromierung von 2-Methylthiophen**2-Brom-5-methylthiophen (4)**

Gemäß der Vorschrift [13] wurde in einem 1 L Dreihalskolben mit mechanischem Rührer Thiophen **3** (88.40 g, 900.48 mmol, 1.0 eq.) und N-Bromsuccinimid (160.30 g, 900.61 mmol, 1.0 eq.) in 500 mL Petrolether vorgelegt und mit Perchlorsäure (0.14 g, 0.9 mmol, 0.001 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 1 g Natriumcarbonat versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Das erhaltene Öl wurde durch Vakuumdestillation aufgereinigt.

Ausbeute: 131.21 g gelb-oranges Öl (82% d. Th.)

Kp: 68 – 71 °C / 25 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA011/40): δ = 6.85(d, J = 3.5 Hz, 1H), 6.54 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H) ppm

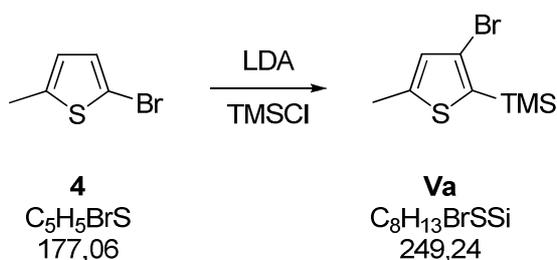
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA011/43): δ = 141.4 (s, 1C), 129.6 (d, 1C), 125.6 (d, 1C), 108.6 (s, 1C), 15.5 (q, 1C) ppm

E.4.1.1.3) Halogen-Dance-Reaktionen an Thiophenderivaten

Allgemeine Vorschrift [14, 15]:

In einem Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Tieftemperaturthermometer wurde unter Argon DIPA in absolutem THF vorgelegt. Anschließend wurde n-BuLi zu dem Reaktionsgemisch zugegeben, wobei dieses mittels Aceton/Stickstoff_(l)-Kühlbad auf -40 °C gekühlt wurde. Die Reaktionslösung wurde für 40 min bei -40 °C gerührt und danach wurde bei -80 °C das Thiophenderivat, gelöst in etwas abs. THF, langsam zugetropft. Das Gemisch wurde noch weitere 2 Stunden bei -80 °C gerührt. Im Anschluss daran wurde mit dem jeweiligen Silylchlorid bzw. Iod gelöst in etwas abs. THF gequencht und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das Gemisch wurde auf Wasser gegossen, mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt.

(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)trimethylsilan (Va)



In Anlehnung an die allgemeine Reaktionsvorschrift wurde DIPA (53.00 g, 523.77 mmol, 1.3 eq.) in 1 L absolutem THF unter Argon vorgelegt und bei -40 °C BuLi

(192.5 mL, 481.2 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.2 eq.) langsam zugegeben. Nach 40 min wurde Thiophen **4** (71.00 g, 400.99 mmol, 1.0 eq.) in 160 mL abs. THF bei -80 °C zugetropft und 2 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wurde TMS-Cl (52.50 g, 483.25 mmol, 1.2 eq.) in 160 mL abs. THF zugegeben und gemäß allgemeiner Vorschrift weiter vorgegangen. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation erhalten.

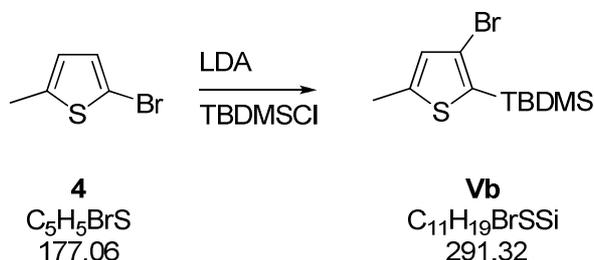
Ausbeute: 74.41 g gelbes Öl (74% d. Th.)

Kp: 98 – 100 °C / 10 mbar

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA012/30): δ = 6.81(s, 1H), 2.50 (s, 3H), 0.42 (s, 9H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA012/33): δ = 145.1 (s, 1C), 132.0 (s, 1C), 130.7 (d, 1C), 116.4 (s, 1C), 15.0 (q, 1C), -0.7 (q, 3C) ppm

(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan (Vb)



Gemäß der allgemeinen Reaktionsvorschrift wurde DIPA (5.20 g, 51.39 mmol, 1.36 eq.) in 150 mL absolutem THF unter Argon vorgelegt und bei -40 °C BuLi (18.00 mL, 45.00 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.2 eq.) langsam zugegeben. Nach 40 min wurde Thiophen **4** (6.70 g, 37.84 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL abs. THF bei -80 °C zugetropft und 2 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wurde TBDMS-Cl (15.00 mL, 45.00 mmol, 3 M in THF, 1.2 eq.) zugegeben und die Arbeitsschritte wie laut allgemeiner Vorschrift fortgesetzt. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation erhalten.

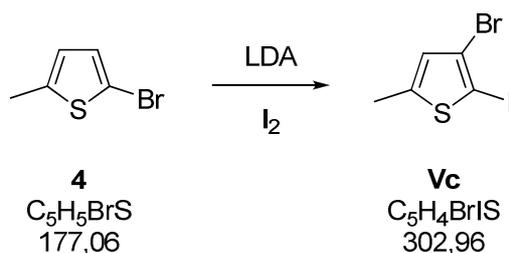
Ausbeute: 8.07 g gelbes Öl (73% d. Th.)

Kp: 83 – 87 °C / 0.18 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA039/70): δ = 6.77 (q, J = 0.9 Hz, 1H), 2.47 (d, J = 0.9 Hz, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.38 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA039/73): δ = 145.5 (s, 1C), 131.0 (s, 1C), 130.1 (d, 1C), 116.9 (s, 1C), 26.8 (q, 3C), 18.1 (s, 1C), 15.0 (q, 1C), -4.3 (q, 2C) ppm

3-Brom-2-iod-5-methylthiophen (Vc)



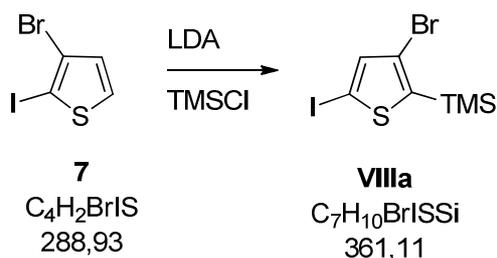
Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurde DIPA (6.86 g, 67.79 mmol, 1.2 eq.) in 60 mL absolutem THF unter Argon vorgelegt und bei -40 °C BuLi (27.10 mL, 67.79 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.2 eq.) langsam zugegeben. Nach 40 min wurde Thiophen **4** (10.00 g, 56.48 mmol, 1.0 eq.) bei -80 °C zugetropft und 2 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wurde Iod (17.20 g, 67.77 mmol, 1.2 eq.) in 60 mL abs. THF zugegeben und die Arbeitsschritte wie laut allgemeiner Vorschrift fortgesetzt. Zur Entfernung des überschüssigen Iods wurde die organische Phase zusätzlich mit ges. Natriumpyrosulfidlösung ausgeschüttelt und im Anschluss daran getrocknet. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation erhalten.

Ausbeute: 13.08 g rotes Öl (76% d. Th)

Kp: $120 - 125$ °C / 11 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA001/30): δ = 6.58 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 2.45 (d, J = 1.0 Hz, 3H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA001/33): δ = 146.4 (s, 1C), 128.4 (d, 1C), 119.5 (s, 1C), 73.0 (s, 1C), 15.7 (q, 3C) ppm

(3-Brom-5-iod-2-thienyl)trimethylsilan (VIIIa)

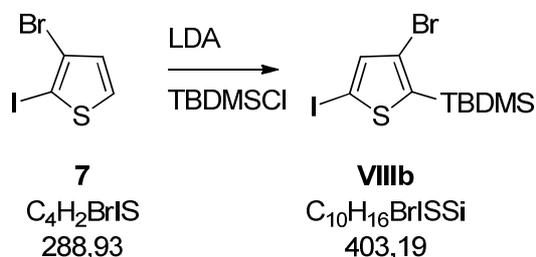
In Anlehnung an die allgemeine Reaktionsvorschrift wurde DIPA (12.34 g, 107.50 mmol, 1.35 eq.) in 600 mL absolutem THF unter Argon vorgelegt und bei -40 °C BuLi (43.00 mL, 107.50 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.19 eq.) langsam zugegeben. Nach 40 min wurde Thiophen **7** (26.10 g, 90.33 mmol, 1.0 eq.) in 60 mL abs. THF bei -80 °C zugetropft und 2 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wurde TMS-Cl (11.68 g, 107.50 mmol, 1.19 eq.) in 60 mL abs. THF zugegeben und gemäß der Arbeitsvorschrift weiter vorgegangen. Das Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation erhalten.

Ausbeute: 31.79 gelbes Öl (97% d. Th.)

Kp: 75 – 80 °C / 0.04 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA069/20): δ = 7.18 (s, 1H), 0.38 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA069/23): δ = 142.4 (s, 1C), 140.9 (d, 1C), 117.2 (s, 1C), 77.6 (s, 1C), -0.9 (q, 3C) ppm

(3-Brom-5-iod-2-thienyl)-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan (VIIIb)

Gemäß der allgemeinen Reaktionsvorschrift wurde DIPA (5.47 g, 54.01 mmol, 1.35 eq.) in 300 mL absolutem THF unter Argon vorgelegt und bei -40 °C BuLi (19.04 mL, 47.61 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.19 eq.) langsam zugegeben. Nach 40 min wurde Thiophen **7** (11.56 g, 40.01 mmol, 1.0 eq.) in 40 mL abs. THF bei -80 °C zugetropft

und 2 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wurde TBDMS-Cl (15.87 mL, 47.61 mmol, 3 M in THF, 1.19 eq.) zugegeben und die Arbeitsschritte wie laut allgemeiner Vorschrift fortgesetzt. Das Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation erhalten.

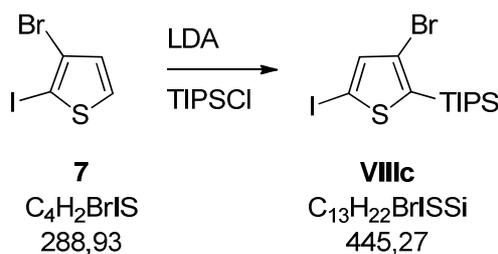
Ausbeute: 15.56 g gelbes Öl (96% d. Th.)

Kp: 95 – 100 °C / 0.07 mbar

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA124/30): δ = 7.18 (s, 1H), 0.96 (s, 9H), 0.39 (s, 6H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA124/33): δ = 141.3 (d, 1C), 140.6 (s, 1C), 117.8 (s, 1C), 78.3 (s, 1C), 26.8 (q, 3C), 18.2 (s, 1C), -4.4 (q, 2C) ppm

(3-Brom-5-iod-2-thienyl)-tris(1-methylethyl)silan (VIIIc)



In Anlehnung an die allgemeine Reaktionsvorschrift wurde DIPA (6.15 g, 60.74 mmol, 1.35 eq.) in 300 mL absolutem THF unter Argon vorgelegt und bei -40 °C BuLi (21.42 mL, 53.54 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.19 eq.) langsam zugegeben. Nach 40 min wurde Thiophen **7** (13.00 g, 44.99 mmol, 1.0 eq.) in 40 mL abs. THF bei -80 °C zugetropft und 2 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wurde TIPS-Cl (10.32 g, 53.54 mmol, 1.19 eq.) in 40 mL abs. THF zugegeben und die Arbeitsschritte wie laut allgemeiner Vorschrift fortgesetzt. Das Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation erhalten.

Ausbeute: 19.8 g gelbes Öl (99% d. Th.)

Kp: 105 – 115 °C / 0.05 mbar

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA121/20): δ = 7.20 (s, 1H), 1.54 (m, J = 7.0 Hz, 3H) 1.13 (d, J = 7.2 Hz, 18H) ppm

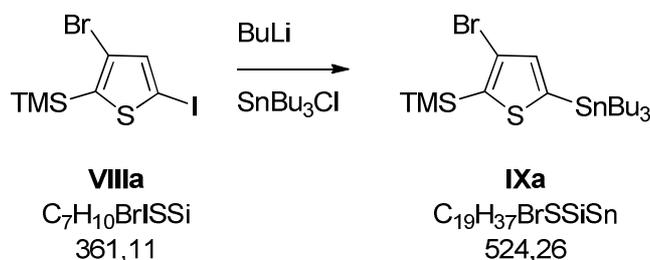
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA121/23): $\delta = 141.4$ (d, 1C), 138.7 (s, 1C), 117.8 (s, 1C), 78.2 (s, 1C), 18.7 (q, 6C), 12.4 (d, 3C) ppm

E.4.1.1.4) Synthese von Organozinn-Thiophenderivaten

Allgemeine Vorschrift [15]:

In einen Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer und magnetischem Rührer wurde das Thiophenderivat in absolutem Et_2O unter Argon bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. Anschließend wurde BuLi langsam zugetropft und unter Konstanthaltung der Temperatur für 30 min gerührt. Danach wurde Tributylzinnchlorid (SnBu_3Cl) gelöst in etwas abs. Et_2O zugetropft und noch weiter 40 min bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Im Anschluss daran wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei es zu einer weißen Trübung der Reaktionslösung kam. Das Gemisch wurde auf Wasser gegossen, mit Et_2O erschöpfend extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt.

(3-Brom-5-tributylstannyl-2-thienyl)trimethylsilan (*VIIa*)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurde Thiophen **VIIa** (12.64 g, 35.00 mmol, 1.0 eq.) in 200 mL Et_2O vorgelegt und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ BuLi (14.70 mL, 36.75 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.05 eq.) zugetropft. Nach 30 min wurde SnBu_3Cl (11.96 g, 36.75 mmol, 1.05 eq.) in 15 mL Et_2O zugetropft und wie laut allgemeiner Vorschrift fortgefahren. Das Produkt wurde durch fraktionierte Kugelrohrdestillation gewonnen, wobei bis $110\text{ }^\circ\text{C}$ / 0.08 mbar überschüssiges Zinnorganyl entfernt wurde.

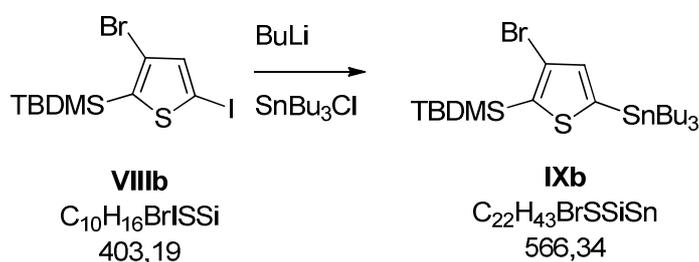
Ausbeute: 17.97 g gelbes Öl (97% d. Th.)

Kp: $120 - 125\text{ }^\circ\text{C}$ / 0.04 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA152/20): δ = 7.13 (s+d, J_{HSn} = 18.6 Hz, 1H), 1.56 (m, 6H) 1.35 (m, 6H), 1.12 (t, J = 8.0 Hz, 6H), 0.92 (t, J = 7.1 Hz, 9H), 0.41 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA152/23): δ = 143.3 (s, 1C), 139.9 (s, 1C) 139.8 (d, 1C), 118.2 (s, 1C), 28.9 (t, 3C), 27.2 (t, 3C), 13.7 (q, 3C), 10.8 (t, 3C) -0.6 (q, 3C) ppm

(3-Brom-5-tributylstannyl-2-thienyl)-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan (VIIIb)



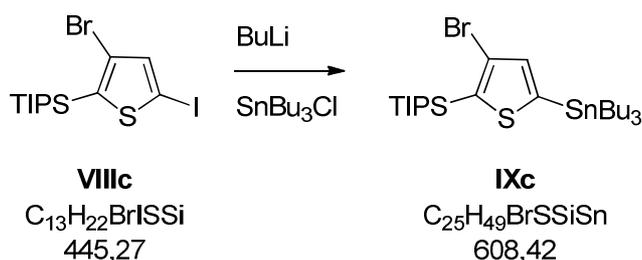
In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Thiophen **VIIIb** (10.48 g, 25.99 mmol, 1.0 eq.) in 180 mL Et_2O vorgelegt und bei -70 °C BuLi (10.90 mL, 27.29 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.05 eq.) zugetropft. Nach 30 min wurde SnBu_3Cl (8.88 g, 27.29 mmol, 1.05 eq.) in 15 mL Et_2O zugetropft und wie laut Angabe fortgeföhren. Das Produkt wurde durch fraktionierte Kugelrohrdestillation gewonnen, wobei bis 110 °C / 0.08 mbar überschüssiges Zinnorganyl entfernt wurde.

Ausbeute: 13.56 g gelbes Öl (92% d. Th.)

Kp: $130 - 135$ °C / 0.02 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA129/20): δ = 7.12 (s+d, J_{HSn} = 18.8 Hz, 1H), 1.56 (m, 6H) 1.35 (m, 6H), 1.28 (t, J = 7.6 Hz, 6H), 0.97 (s, 9H), 0.92 (t, J = 7.0 Hz, 9H), 0.42 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA129/23): δ = 143.8 (s, 1C), 140.1 (d, 1C) 137.9 (s, 1C), 118.7 (s, 1C), 28.9 (t, 3C), 27.1 (t, 3C), 26.9 (q, 3C), 18.3 (s, 1C) 13.6 (q, 3C), 10.9 (t, 3C) -4.3 (q, 2C) ppm

(3-Brom-5-tributylstannyl-2-thienyl)-tris(1-methylethyl)silan (VIIIc)

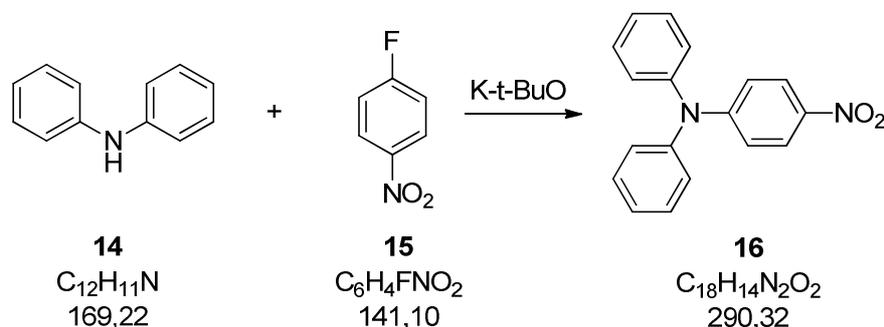
In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Thiophen **VIIIc** (11.13 g, 25.00 mmol, 1.0 eq.) in 200 mL Et₂O vorgelegt und bei -70 °C BuLi (10.50 mL, 26.25 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.05 eq.) zugetropft. Nach 30 min wurde SnBu₃Cl (8.54 g, 26.25 mmol, 1.05 eq.) in 15 mL Et₂O zugetropft und gemäß der allgemeinen Vorschrift fortgefahren. Durch Kugelrohrdestillation bis 120 °C / 0.08 mbar wurde das Gemisch von überschüssigen Zinnorganyl befreit und anschließend das Produkt durch Kieselgelfiltration mit PE erhalten.

Ausbeute: 11.44 g gelbes Öl (75% d. Th.)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA125/20): δ = 7.13 (s+d, J_{HSn} = 18.9 Hz, 1H), 1.58 (m, 8H), 1.36 (m, 8H), 1.13 (m, 23 H), 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 9H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA125/23): δ = 143.7 (s, 1C), 140.2 (d, 1C) 135.9 (s, 1C), 118.5 (s, 1C), 28.9 (t, 3C), 27.2 (t, 3C), 18.9 (q, 6C) 13.6 (q, 3C), 12.4 (d, 3C), 10.9 (t, 3C) ppm

E.4.1.2) Triarylamin-Cap-Systeme

4-Nitro-N,N-diphenylanilin (16)

Gemäß der Vorschrift [29] wurden in einen 1 L Dreihalskolben Diphenylamin **14** (25.39 g, 150.04 mmol, 1.0 eq) und Kalium-t-butylat (25.30 g, 225.47 mmol, 1.5 eq.) in 400 mL DMSO vorgelegt. Anschließend wurde zur Reaktionslösung 1-Fluor-4-nitrobenzol **15** (42.35 g, 300.14 mmol, 2.0 eq.) gelöst in 200 mL DMSO langsam zutropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei 120 °C weiter gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde das DMSO abgezogen, der Rest auf Wasser gegossen und mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeignet. Das Produkt wurde durch 2 malige Umkristallisation (MeOH : EE = 1 : 1) gereinigt.

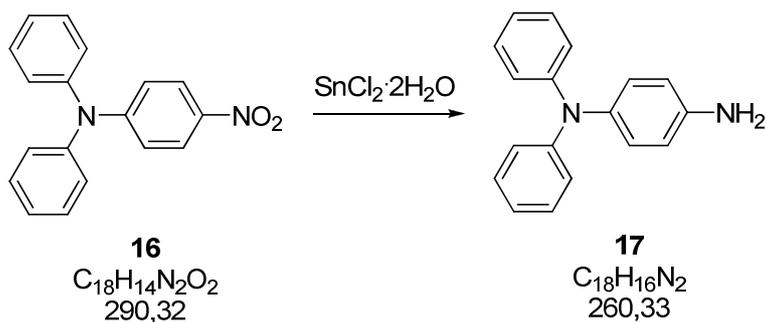
Ausbeute: 28.7 g gelb-braune Kristalle (66% d. Th.)

Fp: 141 – 142 °C

Rf: 0.64 (PE : EE = 10 : 1)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA030/40): δ = 8.08 (d, J = 9.4 Hz, 2H), 7.42 (m, 4H), 7.25 (m, 6 H), 6.97 (d, J = 9.2 Hz, 2H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA030/43): δ = 153.5 (s, 1C), 145.6 (s, 2C), 140.1 (s, 1C), 129.9 (d, 4C), 126.5 (d, 4C), 125.7 (d, 2C), 125.4 (d, 2C), 118.1 (d, 2C) ppm

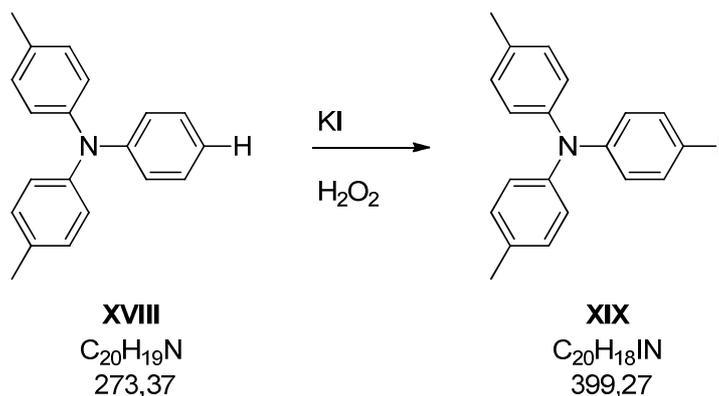
4-Amin-N,N-diphenylanilin (17)

In Anlehnung an die Vorschrift [32] wurde **16** (14.50 g, 49.94 mmol, 1.0 eq.) mit Zinnchlorid SnCl₂·2H₂O (39.00 g, 172.83 mmol, 3.46 eq.) in 180 mL EtOH in einem 500 mL Dreihalskolben über Nacht auf Rückfluss erhitzt. Im Anschluss daran wurde die Reaktionslösung mit 40%iger NaOH basisch gestellt und mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus EtOH gewonnen.

Ausbeute: 6.88 g gelbe Kristalle (53% d. Th.)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA032/30): δ = 7.23 (m, 4H), 7.02 (m, 8H), 6.66 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.63 (s, 2H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA032/33): δ = 148.3 (s, 1C), 142.9 (s, 2C), 139.0 (s, 1C), 129.0 (d, 4C), 127.9 (d, 2C), 122.6 (d, 4C), 121.5 (d, 2C), 116.3 (d, 2C) ppm

4-Iod-N,N-bis(4'-methylphenyl)anilin (XIX)

Angelehnt an die Vorschrift [36] wurde **XVIII** (0.50 g, 1.83 mmol, 1.0 eq.) und Kaliumiodid (0.33 g, 2.01 mmol, 1.10 eq.) in 8 mL Essigsäure vorgelegt. Anschließend wurde 30%ige Wasserstoffperoxidlösung (0.23 g, 2.03 mmol, 1.11 eq.) langsam zutropft wobei sich die Reaktionslösung sofort dunkelrot färbte. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 mL 2 M Natriumpyrosulfatlösung versetzt und mit Et₂O erschöpfend extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Mittels säulenchromatographischer Reinigung (PE) wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute: 0.61 g farblose Kristalle (84% d. Th.)

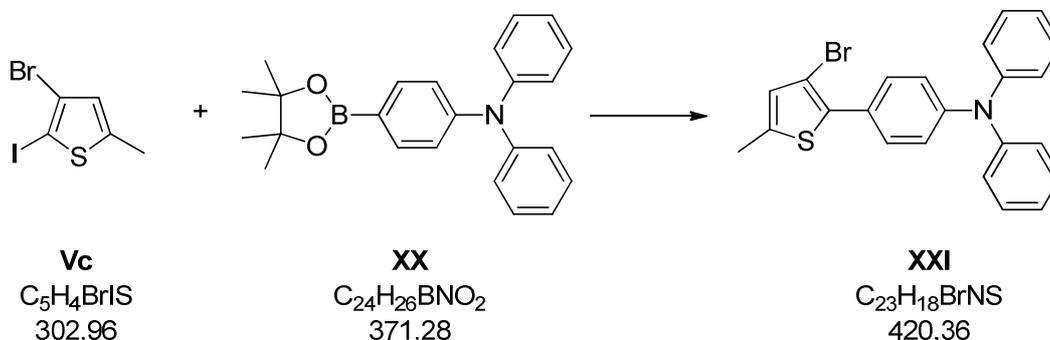
Fp: 89-91 °C

Rf: 0.25 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA002/30): δ = 7.44 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.97 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.77 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 2.31 (s, 6H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA002/33): δ = 148.1 (s, 1C), 144.8 (s, 2C), 137.8 (d, 2C), 133.0 (s, 2C), 130.0 (d, 4C), 124.8 (d, 4C), 124.1 (d, 2C), 83.4 (s, 1C), 20.8 (q, 2C) ppm

E.4.1.3) Kupplung von Thiophen-Derivaten mit Cap-Boronsäureestern

4-(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N,N-diphenylanilin (XXI)

Angelehnt an die Vorschrift [29] wurde Thiophen **Vc** (1.00 g, 3.30 mmol, 1.0 eq.) und H-Cap-Boron **XX** (1.22 g, 3.29 mmol, 1.00 eq.) sowie Kalium-*t*-Butylat (2.30 g, 20.50 mmol, 6.21 eq.) in einem entgasten Gemisch aus 15 mL iso-Propanol und 4 mL Wasser unter Argon vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf 80 °C erhitzt und anschließend wurde der NHC-Allyl-Palladium-Katalysator (0.03 g, 0.04 mmol, 0.01 eq.) gelöst in 1 mL iso-Propanol zugegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 80 °C gerührt und daraufhin mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt durch Säulenchromatographie (PE) gereinigt.

Ausbeute: 0.22 g farblose Kristalle (16% d. Th.)

Rf: 0.24 (PE)

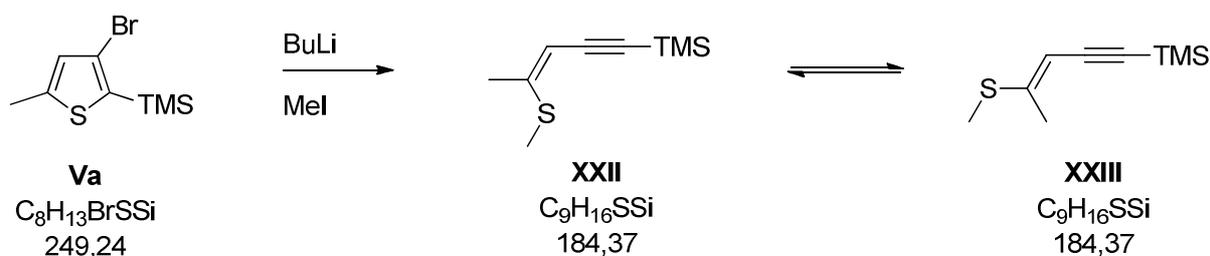
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA003/40): δ = 7.59 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.42 – 7.34 (m, 5H), 7.27 – 7.11 (m, 7H), 6.80 (s, 1H), 2.57 (s, 3H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA003/43): δ = 147.5 (s, 1C) 147.4 (s, 2C), 138.5 (s, 1C), 135.6 (s, 1C), 129.6 (d, 1C), 129.4 (d, 2C), 129.3 (d, 4C), 126.6 (s, 1C), 124.8 (d, 4C), 123.3 (d, 2C), 122.6 (d, 2C), 105.6 (s, 1C), 15.4 (q, 1C) ppm

E.4.1.4) Thiophenfragmentierungen zu einfachen EnIn-Systemen

E.4.1.4.1) Ringöffnung von Methylthiophen-Derivaten

(Z)-Trimethyl[4-(methylthio)pent-3-en-1-ynyl]silan (XXII)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift [14] wurde Thiophen **Va** (65.00 g, 260.79 mmol, 1.0 eq.) in 1 L absolutem Et_2O unter Argon vorgelegt. Anschließend wurde BuLi (114.91 mL, 287.28 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.10 eq.) bei $-40\text{ }^\circ C$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und 30 min weiter gerührt. Daraufhin wurde wieder auf $-40\text{ }^\circ C$ abgekühlt, MeI (81.00 g, 570 mmol, 2.19 eq.) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Gemisch auf Wasser gegossen und mit Et_2O erschöpfend extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation gewonnen. Die Aufreinigung der Isomere erfolgte durch Säulenchromatographie (PE).

Ausbeute: 28.25 g gelbes Öl (59% d. Th.) = Z-Isomer

1.92 g gelbes Öl (4% d. Th.) = E-Isomer

Rf (Z): 0.21 (PE)

Rf (E): 0.31 (PE)

Kp: 92 – 95 $^\circ C$ / 8 mbar

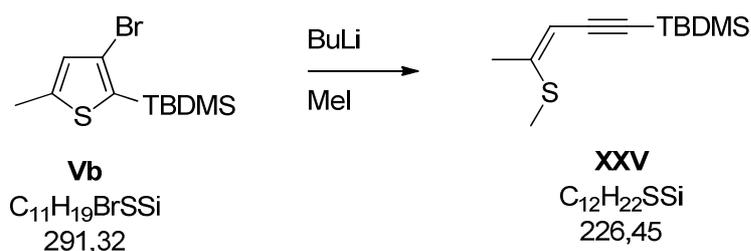
1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, FID VCA016/70 (Z)): δ = 5.40 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 0.18 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$, FID VCA016/73 (Z)): δ = 149.3 (s, 1C), 102.9 (d, 1C), 101.8 (s, 1C), 101.1 (s, 1C), 22.3 (q, 1C), 14.0 (q, 1C), 0.0 (q, 3C) ppm

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA016/60 (E)): δ = 5.11 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 0.18 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA016/63 (E)): δ = 150.7 (s, 1C), 102.4 (s, 1C), 98.9 (d, 1C), 97.5 (s, 1C), 20.5 (q, 1C), 14.5 (q, 1C), 0.0 (q, 3C) ppm

(Z)-(1,1-Dimethylethyl)dimethyl[4-(methylthio)pent-3-en-1-ynyl]silan (XXV)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift [14] wurde Thiophen **Vb** (6.35 g, 21.80 mmol, 1.0 eq.) in 80 mL absolutem Et_2O unter Argon vorgelegt. Anschließend wurde BuLi (8.72 mL, 24.20 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.11 eq.) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und 30 min weiter gerührt. Daraufhin wurde wieder auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, MeI (6.50 g, 45.79 mmol, 2.10 eq.) zugegeben und erneut auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 30 min Rühren wurde die Reaktionslösung auf Wasser gegossen, mit Et_2O erschöpfend extrahiert, die organische Phase getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation sowie Säulenchromatographie (PE) gereinigt.

Ausbeute: 2.83 g gelbes Öl (57% d. Th.)

Rf: 0.18 (PE)

Kp: $67\text{ }^\circ\text{C}$ / 0.13 mbar

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/70): δ = 5.42 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.12 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/73): δ = 149.4 (s, 1C), 102.9 (d, 1C), 102.3 (s, 1C), 99.5 (s, 1C), 26.14 (q, 3C), 22.3 (q, 1C), 16.7 (s, 1C), 14.0 (q, 1C), -4.0 (q, 2C) ppm

E.4.1.4.2) Tosylat-Synthese

Allgemeine Vorschrift:

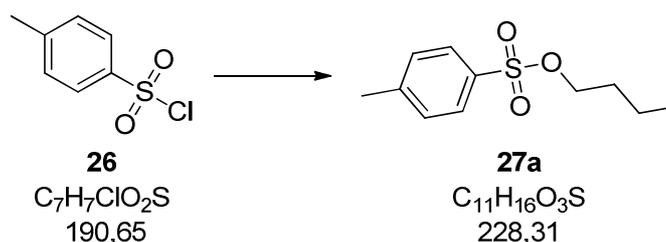
Variante A

Gemäß der Vorschrift [18] wurde Tosylchlorid und der jeweilige Alkohol vorgelegt und 4 eq. einer 40%ige NaOH über 2 Stunden bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemisch wurde anschließend noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, auf Eiswasser gegossen und das schwere Öl mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Öl wurde in Chloroform aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Variante B

In Anlehnung an die Vorschrift [17] wurden Tosylchlorid und der jeweilige Alkohol in Et₂O vorgelegt. Anschließend wurde Pyridin innerhalb von 1 Stunde so zugetropft dass die Temperatur unter 10 °C bleibt. Das Gemisch wurde 4 Stunden zwischen 0 und 10 °C gerührt, anschließend auf 500 mL Wasser gegossen, mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel entfernt

p-Toluolsulfonsäurebutylester (27a)



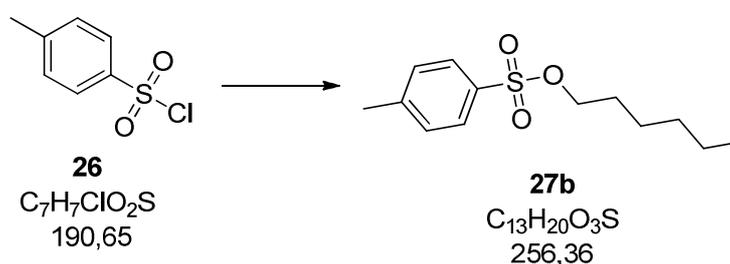
In Anlehnung an Variante A wurden Tosylchlorid **26** (9.54 g, 50.04 mmol, 1 eq.), Butanol (7.42 g, 100.08 mmol, 2.0 eq.) und NaOH (8.01 g, 200.16 mmol, 4.0 eq.) gelöst in 20 mL Wasser eingesetzt.

Ausbeute: 6.9 g farbloses Öl (60% d. Th.)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA139/20): δ = 7.79 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.02 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.68 – 1.54 (m, J = 6.7 Hz, 2H), 1.42 – 1.24 (m, J = 7.6 Hz, 2H), 0.85 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA139/23): δ = 144.6 (s, 1C), 133.2 (s, 1C), 129.8 (d, 2C), 127.8 (d, 2C), 70.4 (t, 1C), 30.8 (t, 1C), 21.6 (q, 1C), 18.6 (t, 1C), 13.4 (q, 1C) ppm

***p*-Toluolsulfonsäurehexylester (27b)**

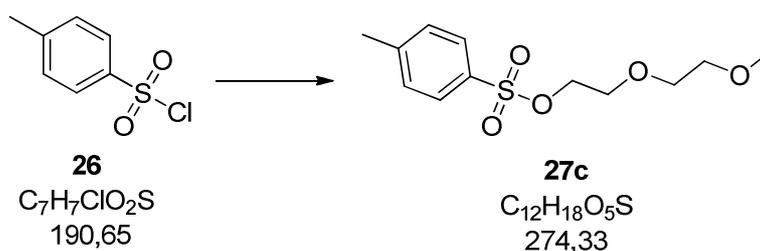


In Anlehnung an Variante B wurden Tosylchlorid **26** (12.58 g, 66.00 mmol, 1.1 eq.), Hexanol (6.13 g, 60.00 mmol, 1.0 eq.) gelöst in 10 mL Ether und Pyridin (14.24 g, 179.99 mmol, 3.0 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 9.9 g farbloses Öl (64% d. Th.)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA051/20): δ = 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.00 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.68 – 1.54 (m, 2H), 1.34 – 1.10 (m, 6H), 0.83 (t, J = 6.6 Hz, 3H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA051/23): δ = 144.6 (s, 1C), 133.2 (s, 1C), 129.8 (d, 2C), 127.8 (d, 2C), 70.7 (t, 1C), 31.0 (t, 1C), 28.7 (t, 1C), 25.0 (t, 1C), 22.6 (t, 1C), 21.6 (q, 1C), 13.9 (q, 1C) ppm

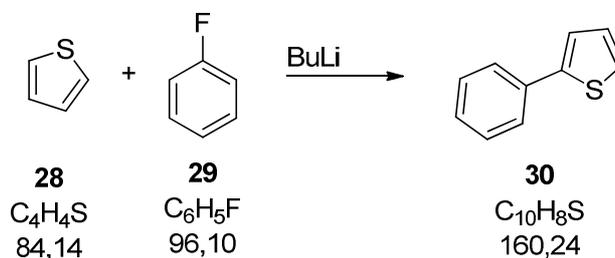
***p*-Toluolsulfonsäure-2-(2-methoxyethoxy)ethylester (27c)**

In Anlehnung an Variante B wurden Tosylchlorid **26** (12.58 g, 66.00 mmol, 1.1 eq.), Diethylenglykolmonomethylether (7.21 g, 60.00 mmol, 1.0 eq.) gelöst in 10 mL Ether und Pyridin (14.24 g, 179.99 mmol, 3.0 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 5.54 g farbloses Öl (34% d. Th.)

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, FID VCA052/20): δ = 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 3.72 (t, J = 4.7 Hz, 2H), 3.31 – 3.20 (m, 2H), 3.15 – 3.10 (m, 2H), 3.05 – 3.00 (m, 2H), 2.90 (s, 3H), 2.00 (s, 3H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$, FID VCA052/23): δ = 144.8 (s, 1C), 132.9 (s, 1C), 129.7 (d, 2C), 127.8 (d, 2C), 71.6 (t, 1C), 70.4 (t, 1C), 69.1 (t, 1C), 68.5 (t, 1C), 58.8 (q, 1C), 21.4 (q, 1C) ppm

E.4.1.4.3) Synthese des Phenylthiophen-Testsystems**2-Phenylthiophen (30)**

In Anlehnung an die Vorschrift [24] wurde Thiophen **28** (3.50 g, 41.62 mmol, 2.0 eq.) in 40 mL absolutem THF in einem 250 mL Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer vorgelegt. Anschließend wurde BuLi (16.7 mL, 41.62 mmol, 2.0 eq.) bei -40 °C langsam zu getropft und für 2 Stunden bei -30 °C gerührt.

Danach wurde Fluorbenzol **29** (2.00 g, 20.81 mmol, 1.0 eq.) gelöst in 20 mL abs. THF bei -40 °C zugegeben und für 30 min weiter gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend innerhalb von 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei 60 °C gerührt. Im Anschluss daran wurde das Gemisch auf Wasser gegossen, mit Et₂O erschöpfend extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingengt. Das Produkt wurde durch Flash-Chromatographie (PE) erhalten.

Ausbeute: 1.34 g weißer, wachsartiger Feststoff (40% d. Th.)

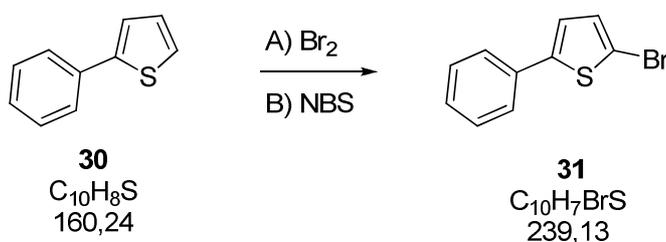
Fp: 32 - 33 °C (Lit.: 35 °C)

Rf: 0.45 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA066/30): δ = 7.56 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.37 – 7.19 (m, 5 H), 7.05 – 7.00 (m, 1H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA066/33): δ = 144.4 (s, 1C), 134.3 (s, 1C), 128.8 (d, 2C), 127.9 (d, 1C), 127.4 (d, 1C), 125.9 (d, 2C), 124.8 (d, 1C), 123.0 (d, 1C) ppm

2-Brom-5-phenylthiophen (**31**)



Variante A:

Gemäß der Vorschrift [25] wurde Phenylthiophen **30** (1.24 g, 7.74 mmol, 1.0 eq.) und Natriumacetat (1.27 g, 15.48 mmol, 2.0 eq.) in 35 mL Essigsäure gelöst. Anschließend wurde Brom (1.24 g, 7.74 mmol, 1.0 eq) innerhalb von 30 min langsam zutropft und das Gemisch für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf 125 mL 2 M NaOH gegossen und mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmal mit 50 mL 2 M NaOH gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das Produkt konnte durch Umkristallisation in MeOH erhalten werden.

Ausbeute: 0.9 g gelber Feststoff (49% d. Th.)

VCA061

Variante B:

Angelehnt an Vorschrift [13] wurde NBS (6.67 g, 37.44 mmol, 1.0 eq.) in 50 mL PE suspendiert und anschließend Phenylthiophen **30** (6.00 g, 37.44 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Perchlorsäure (3.8 mg, 0.04 mmol, 0.001 eq.) gestartet und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurden 500 mg Na₂CO₃ zugegeben und das Gemisch filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und die Kristalle aus MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 7.49 g gelber Feststoff (84% d. Th.)

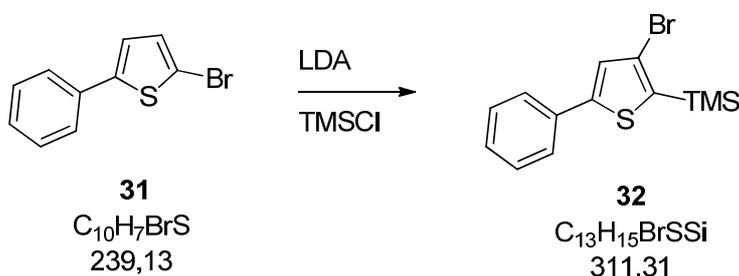
Fp: 83 – 84 °C (Lit.: 85 – 86 °C)

Rf: 0.63 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA071/20): δ = 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.39 – 7.20 (m, 3 H), 7.02 – 6.98 (m, 2H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA071/23): δ = 145.8 (s, 1C), 133.6 (s, 1C), 130.8 (d, 1C), 128.9 (d, 2C), 127.8 (d, 1C), 125.5 (d, 2C), 123.2 (d, 1C), 111.3 (s, 1C) ppm

(3-Brom-5-phenyl-2-thienyl)trimethylsilan (32)



In Anlehnung an Vorschrift [26] wurde DIPA (6.86 g, 67.75 mmol, 1.35 eq.) in 160 mL abs. THF bei -40 °C unter Argon vorgelegt. Anschließend wurde BuLi (24.09 mL, 60.22 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.20 eq.) langsam zugetropft und für 1 Stunde bei -40 °C gerührt. Danach wurde Phenylthiophen **31** (12.00 g, 50.18 mmol, 1.0 eq.) in 40 mL abs. THF bei -70 °C langsam zugegeben und 2 Stunden bei dieser Temperatur

weiter gerührt. Im Anschluss daran wurde TMS-Cl (6.54 g, 60.22 mmol, 1.20 eq.) in 60 mL abs. THF zugetropft und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde auf Wasser gegossen, mit Et₂O erschöpfend extrahiert, die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation erhalten.

Ausbeute: 14.76 g (94% d. Th.)

Kp: 110 °C / 0.05 mbar

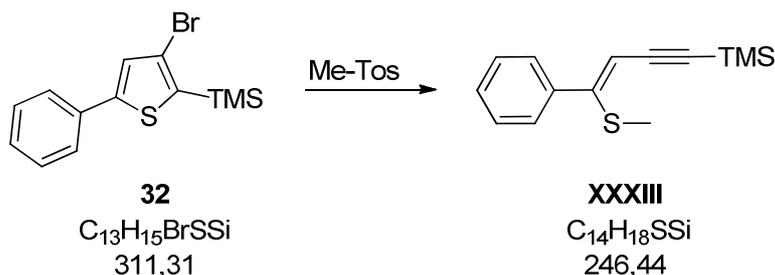
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA074/20): δ = 7.56 – 7.51(m, 2H), 7.39 – 7.29 (m, 4 H), 0.42 (s, 9H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA074/23): δ = 149.1 (s, 1C), 133.9 (s, 1C), 133.2 (s, 1C), 128.9 (d, 2C), 128.3 (d, 1C), 128.1 (d, 1C), 125.7 (d, 2C), 117.7 (s, 1C), -0.7 (q, 3C) ppm

E.4.1.4.4) Ringöffnung des Phenylthiophen-Testsystems

Allgemeine Vorschrift:

In Anlehnung an Vorschrift [14] wurde in einem Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer Phenylthiophen **32** in absolutem Et₂O unter Argon vorgelegt und bei -40 °C BuLi zugetropft. Das Gemisch wurde auf 10 °C erwärmt und für 30 min gerührt. Anschließend wurde bei -40 °C das entsprechende Tosylat zugegeben und wieder auf 10 °C erwärmen lassen. Nach 40 min Rühren bei dieser Temperatur wurde die Reaktionslösung auf Wasser gegossen und mit Et₂O erschöpfend extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt.

(Z)-Trimethyl[4-phenyl-4-(methylthio)but-3-en-1-ynyl]silan (XXXIII)

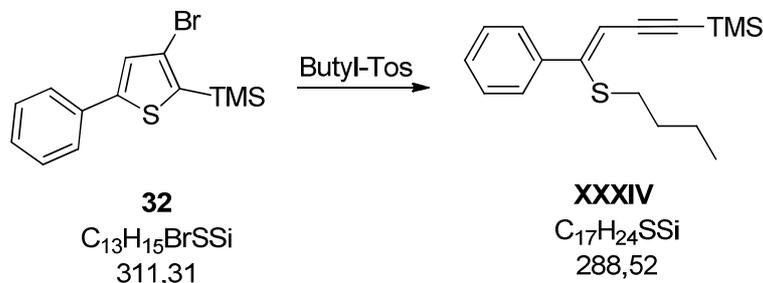
Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurde Phenylthiophen **32** (2.18 g, 7.00 mmol, 1.0 eq.) in 50 mL abs. Et₂O vorgelegt und bei – 40 °C BuLi (3.08 mL, 7.70 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.10 eq.) zugetropft. Als Elektrophil wurde Me-Tosylat (1.96 g, 10.50 mmol, 1.50 eq.) eingesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (PE : Et₂O = 10 : 1) erhalten.

Ausbeute: 1.55 g rötliches Öl (90% d. Th.)

Rf: 0.33 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA077/20): δ = 7.44 – 7.33 (m, 5H), 5.76 (s, 1H), 2.13 (s, 3H), 0.26 (s, 9H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA077/23): δ = 152.5 (s, 1C), 138.6 (s, 1C), 128.7 (d, 1C), 128.5 (d, 2C), 128.0 (d, 2C), 107.5 (d, 1C), 103.1 (s, 1C), 102.2 (s, 1C), 16.1 (q, 1C), 0.0 (q, 3C) ppm

(Z)-[4-(Butylthio)-4-phenylbut-3-en-1-ynyl]trimethylsilan (XXXIV)

Angelehnt an die allgemeine Vorschrift wurde Phenylthiophen **32** (1.09 g, 3.50 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL abs. Et₂O vorgelegt und bei – 40 °C BuLi (1.54 mL, 3.85 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.10 eq.) zugetropft. Als Quenchreagens wurde Butyl-Tosylat **27a** (1.20

g, 5.25 mmol, 1.50 eq.) eingesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (PE) erhalten.

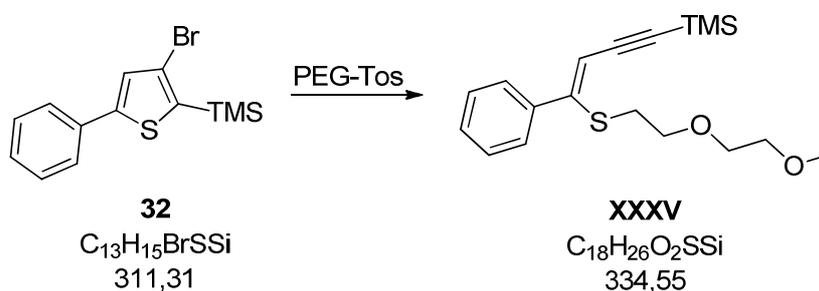
Ausbeute: 0.91 g rötliches Öl (90% d. Th.)

Rf: 0.36 (PE)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA144/20): δ = 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.38 – 7.33 (m, 3H), 5.84 (s, 1H), 2.63 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.54 – 1.22 (m, 4H), 0.82 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.26 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA144/23): δ = 151.3 (s, 1C), 138.8 (s, 1C), 128.7 (d, 1C), 128.4 (d, 2C), 127.9 (d, 2C), 109.1 (d, 1C), 102.7 (s, 1C), 84.8 (s, 1C), 32.3 (t, 1C), 31.8 (t, 1C), 21.5 (t, 1C), 13.6 (q, 1C), 0.0 (q, 3C) ppm

**(Z)-[4-(2-(2-methoxyethoxy)ethylthio)-4-phenyl-
but-3-en-1-ynyl]trimethylsilan (XXXV)**



In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Phenylthiophen **32** (2.18 g, 7.00 mmol, 1.0 eq.) in 50 mL abs. Et_2O vorgelegt und bei -40°C BuLi (3.08 mL, 7.70 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.10 eq.) zugetropft. Als Elektrophil wurde PEG-Tosylat **27c** (2.88 g, 10.50 mmol, 1.50 eq.) eingesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (PE : Et_2O = 2 : 1) erhalten.

Ausbeute: 1.17 g rötliches Öl (50% d. Th.)

Rf: 0.7 (PE : Et_2O = 1 : 1)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA082/50): δ = 7.47 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 3H), 5.83 (s, 1H), 3.53 – 3.47 (m, 6H), 3.33 (s, 3H), 2.81 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 0.24 (s, 9H) ppm

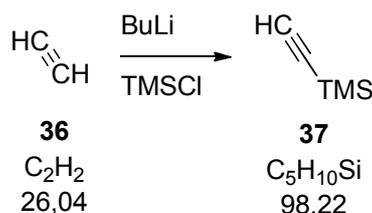
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA082/53): $\delta = 150.3$ (s, 1C), 138.4 (s, 1C), 128.8 (d, 1C), 128.5 (d, 2C), 127.9 (d, 2C), 109.6 (d, 1C), 103.3 (s, 1C), 102.3 (s, 1C), 71.7 (t, 1C), 70.3 (t, 1C), 70.1 (t, 1C), 59.0 (q, 1C), 31.5 (t, 1C), -0.1 (q, 3C) ppm

E.4.2) Synthese der doppelt fragmentierten EnIn-Systeme

E.4.2.1) Synthese der Alkin- und Dialkin-Spacer Vorstufen

E.4.2.1.1) Synthese der TMS-Acetylen-Grundbausteine

Ethynyltrimethylsilan (37)



Apparatur:

Das Acetylen wurde einer Autogen-Schweiß-Acetylen Gasflasche entnommen, wobei nach dieser 5 Gaswaschflaschen (1 gefüllt mit konz. Schwefelsäure, 1 gefüllt mit CaCl_2 zwecks Aceton-Abscheidung) geschaltet wurden. Anschließend wurde eine Verbindung über ein Gaseinleitrohr mit einen 1 L Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Tieftemperaturthermometer, Septum und Claisenaufsatz mit Argon-Ballon und Ablasshahn hergestellt. Nach dem Ablasshahn wurden noch 2 Gaswaschflaschen (1 gefüllt mit Wasser zwecks Explosionsschutz) eingebunden und der Schlauch der Abluftöffnung zugeführt.

Durchführung:

In Anlehnung an Vorschrift [37] wurden 300 mL abs. THF vorgelegt und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min Acetylen eingeleitet. Im Anschluss daran wurde BuLi (60 mL, 150 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.20 eq.) langsam zugetropft und 1 Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ weiter gerührt wobei sich eine weiße Suspension bildete. Danach wurde TMS-Cl (13.58 g, 125

mmol, 1.0 eq.) gelöst in 20 mL abs. THF innerhalb von 30 min langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt, vom entstandenen weißen Feststoff (Carbid; Vernichtung durch Wasser- Zugabe) abdekantiert und durch Vakuumdestillation (68 °C / 1013 mbar) angereichert.

Ausbeute: 10.73 g Ethinyltrimethylsilan in 196 mL THF (87% d. Th.)

entspricht eine einer Konzentration von 0.56 M (NMR-Bestimmung)

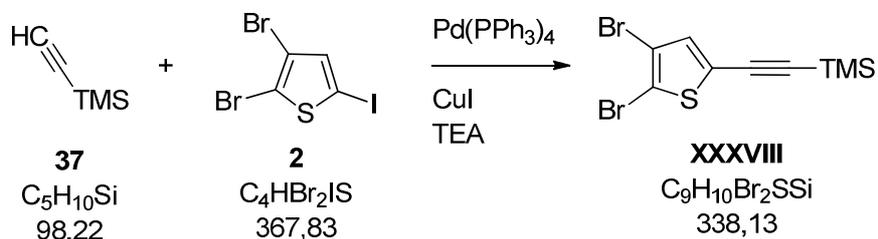
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA044/30): $\delta = 2.34$ (s, 1H), 0.15 (s, 9H) ppm

E.4.2.1.2) Sonogashira-Kupplungen mit Ethinyltrimethylsilan

Allgemeine Vorschrift:

In Anlehnung an die Literatur [41] wurde das Iodthiophen-Derivat mit Ethinyltrimethylsilan, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium ($\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$) sowie Kupfer(I)iodid (CuI) in entgastem Triethylamin (TEA) unter Argon vorgelegt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf 200 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingeeengt.

[(4,5-Dibrom-2-thienyl)ethinyl]trimethylsilan (XXXVIII)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Thiophen **2** (11.10 g, 30.18 mmol, 1.0 eq.), $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (0.20 g, 0.18 mmol, 0.01 eq.) und CuI (0.12 g, 0.60 mmol, 0.02 eq.) in 100 mL TEA vorgelegt und mit Ethinyltrimethylsilan **37** (2.964 g, 30.18 mmol, 1.0 eq.) sowie mit, zwecks besserer Löslichkeit, 40 mL abs. THF versetzt. Das Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation und anschließender Umkristallisation aus MeOH erhalten.

Ausbeute: 9.0 g farblose Kristalle (88% d. Th.)

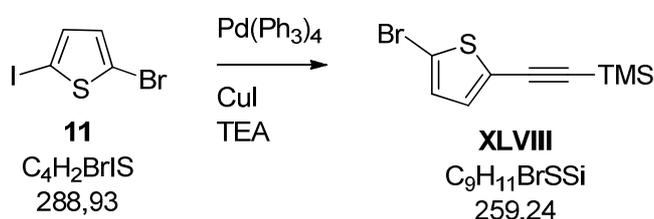
Kp: 85 – 88 °C / 0.33 mbar

Rf: 0.67 (PE)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA065/30): δ = 7.00 (s, 1H), 0.24 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA065/33): δ = 134.5 (d, 1C), 125.2 (s, 1C), 113.6 (s, 1C), 111.8 (s, 1C), 101.9 (s, 1C), 95.3 (s, 1C), -0.4 (q, 3C) ppm

[(5-Brom-2-thienyl)ethinyl]trimethylsilan (XLVIII)



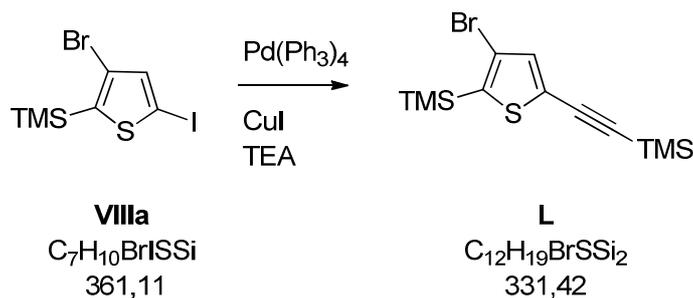
Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Thiophen **11** (4.91 g, 17.0 mmol, 1.0 eq.), $\text{Pd(Ph}_3)_4$ (0.20 g, 0.17 mmol, 0.01 eq.) und CuI (0.06 g, 0.34 mmol, 0.02 eq.) in 35 mL TEA vorgelegt und mit Ethinyltrimethylsilan **37** (1.67 g, 17.0 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und aufgearbeitet. Das Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation erhalten.

Ausbeute: 4.24 g rotes Öl (96% d. Th.)

Kp: 70 – 75 °C / 0.08 mbar (Lit.[15]: 105 – 110 °C / 11 mbar)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA110/20): δ = 6.96 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 6.89 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 0.24 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA110/23): δ = 132.9 (d, 1C), 129.9 (d, 1C), 125.0 (s, 1C), 113.2 (s, 1C), 100.1 (s, 1C), 96.4 (s, 1C), -0.3 (q, 3C) ppm

[(3-Brom-5-(trimethylsilylethynyl)-2-thienyl]trimethylsilan (L)

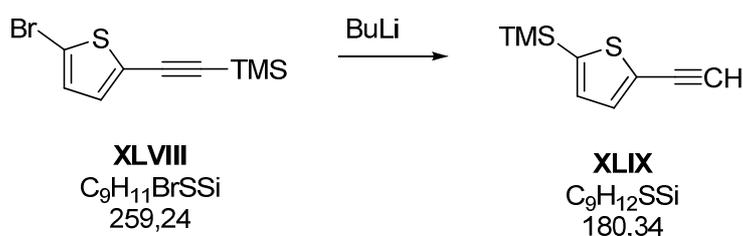
Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Thiophen **VIIIa** (10.85 g, 30.05 mmol, 1.0 eq.), $Pd(Ph_3)_4$ (0.35 g, 0.30 mmol, 0.01 eq.) und CuI (0.11 g, 0.60 mmol, 0.02 eq.) in 100 mL TEA vorgelegt und mit Ethynyltrimethylsilan **37** (2.95 g, 30.05 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und aufgearbeitet. Das Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation erhalten.

Ausbeute: 9.9 g gelb-klares Öl (99% d. Th.)

Kp: 80 – 90 °C / 0.05 mbar (Lit.[15]. 111 °C / 0.1 mbar)

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, FID VCA073/40): δ = 7.00 (s, 1H), 0.21 (s, 9H), 0.07 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$, FID VCA073/43): δ = 137.6 (s, 1C), 136.7 (d, 1C), 128.3 (s, 1C), 116.2 (s, 1C), 101.3 (s, 1C), 96.0 (s, 1C), -0.23 (q, 3C), -0.9 (q, 3C) ppm

E.4.2.1.3) TMS-Umlagerungsreaktion**2,3-Dibrom-5-ethynylthiophen (XXXIX)**

In Anlehnung an Vorschrift [15] wurde Acetylen-Thiophen **XLVIII** (3.11 g, 12.00 mmol, 1.0 eq.) in 100 mL abs. THF vorgelegt und bei -80 °C $BuLi$ (4.90 mL, 12.24

mmol, 1.02 eq.) langsam zugetropft. Nach 10 min Rühren wurde das Gemisch auf 0 °C erwärmt und auf 40 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen. Die Lösung wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation erhalten.

Ausbeute: 1.4 g gelbes Öl (65% d. Th.)

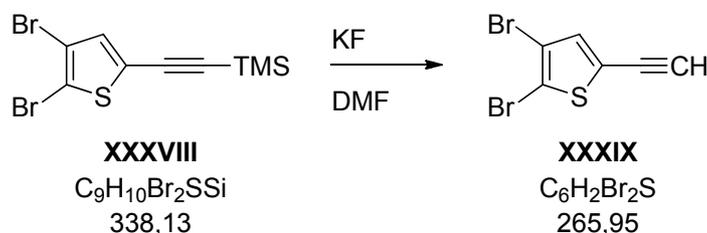
Kp: 75 – 78 °C / 10 mbar (Lit.[15]: 60 – 70 °C / 11 mbar)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA122/40): δ = 7.33 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 3.41 (s, 1H), 0.34 (s, 9H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA122/43): δ = 144.0 (s, 1C), 133.9 (d, 1C), 133.4 (d, 1C), 126.8 (s, 1C), 82.1 (d, 1C) 76.9 (s, 1C), -0.25 (q, 3C) ppm

E.4.2.1.4) Synthese der Bis(4,5-dibromthiophen)-Alkin und –Dialkin Vorstufen

2,3-Dibrom-5-ethinylthiophen (XXXIX)



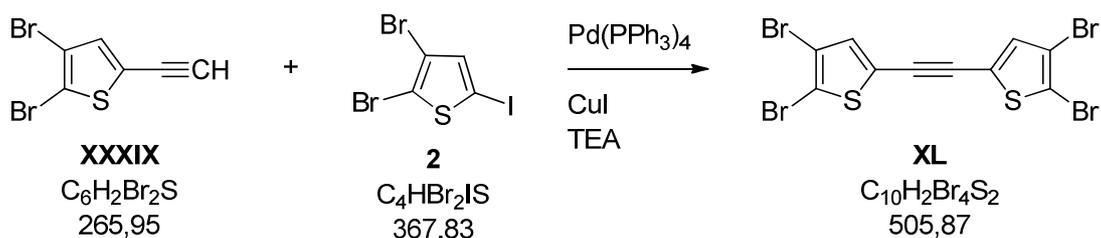
Angelehnt an die Vorschrift [15] wurde Thiophen **XXVIII** (5.07 g, 15.0 mmol, 1.0 eq.) mit KF (1.74 g, 30.0 mmol, 2.0 eq.) und Wasser (1.08 g, 60.0 mmol, 4.0 eq.) in 50 mL DMF vorgelegt und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen, mit PE extrahiert, das organische Lösungsmittel getrocknet und abgezogen. Das Produkt konnte durch Kugelrohrdestillation erhalten werden.

Ausbeute: 3.57 g weißer Feststoff (90% d. Th.)

Kp: 60 °C / 0.08 mbar (Lit.[15]: 50 – 55 °C / 0.05 mbar)

Fp: 34 – 36 °C (Lit.: 36 - 37 °C)

Rf: 0.72 (PE)

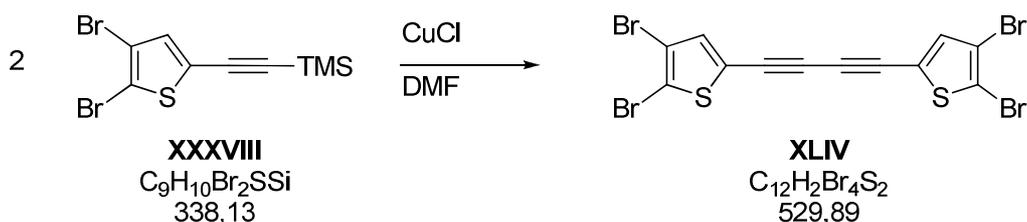
 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA075/20): $\delta = 7.05$ (s, 1H), 3.41 (s, 1H) ppm ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA075/23): $\delta = 135.1$ (d, 1C), 123.9 (s, 1C), 113.6 (s, 1C), 112.3 (s, 1C), 83.7 (d, 1C), 74.9 (s, 1C) ppm**2,2'-(1,2-EthindiyI)bis(4,5-dibromthiophen) (XL)**

In Anlehnung an Vorschrift [41] wurde Thiophen **2** (1.21 g, 3.29 mmol, 1.0 eq.), Thiophen **XXXIX** (0.83 g, 3.13 mmol, 0.95 eq.) sowie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.04 g, 0.03 mmol, 0.01 eq) und Kupfer(I)iodid (0.01 g, 0.07 mmol, 0.02 eq.) in 15 mL entgastem TEA unter Argon vorgelegt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert und zur Reinigung in Et_2O digeriert.

Ausbeute: 1.55 g gelbe Kristalle (93% d. Th.)

Fp: 204 - 205 °C (Lit.[15]: 202 – 204 °C)

 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA128/50): $\delta = 7.02$ (s, 2H) ppm ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA128/53): $\delta = 134.7$ (d, 2C), 123.8 (s, 2C), 114.2 (s, 2C), 113.3 (s, 2C), 86.4 (s, 2C) ppm

2,2'-(Buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(4,5-dibromthiophen) (XLIV)

Gemäß der Vorschrift [43] wurde Silan **XXXVIII** (6.10 g, 18.04 mmol, 2.0 eq.) mit CuCl (1.79 g, 18.04 mmol, 1.0 eq.) in mit Druckluft gesättigtem DMF vorgelegt und über Nacht bei 60 – 80 °C gerührt. Anschließend wurde das DMF abgezogen, der Rückstand mit 200 mL 2 M HCl gewaschen und das Produkt durch Digerieren in Et₂O gereinigt.

Ausbeute: 3.42 g gelbe-orange Kristalle (72% d. Th.)

Fp: 202 – 203 °C

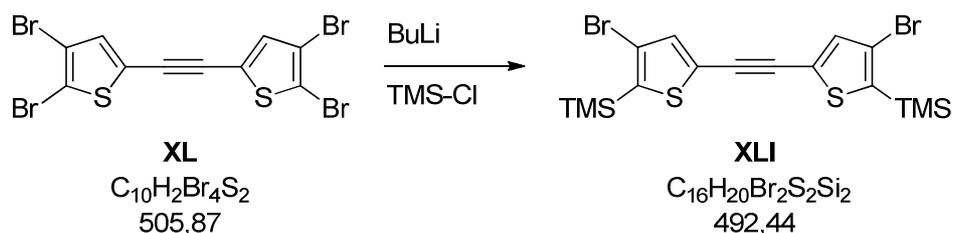
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA087/30): δ = 7.17 (s, 2H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA087/33): δ = 137.4 (d, 2C), 115.5 (s, 2C), 114.9 (s, 2C), 114.8 (s, 2C), 76.3 (s, 2C) 63.6 (s, 2C) ppm

E.4.2.1.5) Synthese der Bis(3-brom-2-thiophenyl)bis(trimethylsilan)-Alkin und –Dialkin Vorstufen

Allgemeine Vorschrift [15]:

Die Bis(4,5-dibromthiophen) Vorstufe wurde in abs. THF bei -70 °C langsam mit BuLi versetzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur weiter gerührt. Danach wurde TMS-Cl in etwas abs. THF verdünnt und der Reaktionslösung langsam zugeführt. Das Gemisch wurde 30 min weiter bei -70 °C gerührt, auf 0 °C erwärmen gelassen und auf Wasser gegossen. Nach erfolgter Et₂O-Extraktion mit anschließendem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Filtrieren wurde das Lösungsmittel abgezogen.

1,2-Ethindiylbis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis(trimethylsilan) (XLI)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Bis(4,5-dibromthiophen) **XL** (5.06 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.) in 400 mL abs. THF vorgelegt und langsam BuLi (8.40 mL, 21.01 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.10 eq.) zugetropft. In Anlehnung an die Vorschrift wurde TMS-Cl (2.39 g, 22.01 mmol, 2.20 eq.) gelöst in 20 mL abs THF zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (300 g SiO₂, PE) gereinigt.

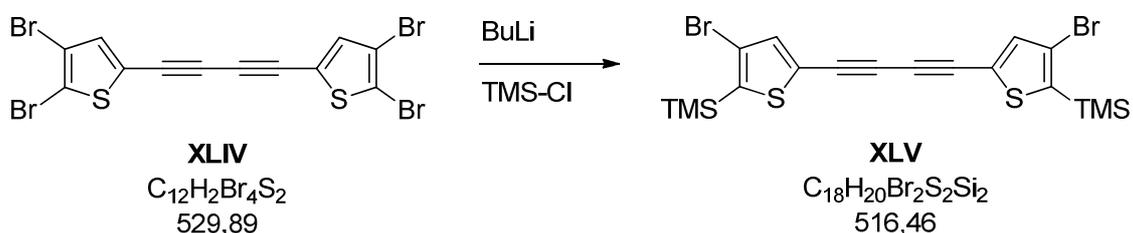
Ausbeute: 2.84 g leicht gelblicher Feststoff (58% d. Th.)

Rf: 0.75 (PE)

Fp: 104 – 106 °C (Lit.: 102 – 105 °C)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA143/20): δ = 7.22 (s, 2H), 0.41 (s, 18H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA143/21): δ = 138.5 (s, 2C), 136.5 (d, 2C), 127.5 (s, 2C), 116.6 (s, 2C), 86.9 (s, 2C), -0.9 (q, 6C) ppm

Buta-1,3-diin-1,4-diylbis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis(trimethylsilan) (XLV)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Bis(4,5-dibromthiophen) **XLIV** (3.97 g, 7.49 mmol, 1.0 eq.) in 300 mL abs. THF vorgelegt und langsam BuLi (6.29 mL, 15.73 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.10 eq.) zugetropft. In Anlehnung an die Vorschrift wurde TMS-Cl (1.79 g, 16.48 mmol, 2.20 eq.) gelöst in 20 mL abs THF zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (250 g SiO₂, PE) gereinigt.

Ausbeute: 2.01 g leicht gelblicher Feststoff (52% d. Th.)

Rf: 0.70 (PE)

Fp: 102 – 103 °C

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA103/20): δ = 7.28 (s, 2H), 0.41 (s, 18H) ppm

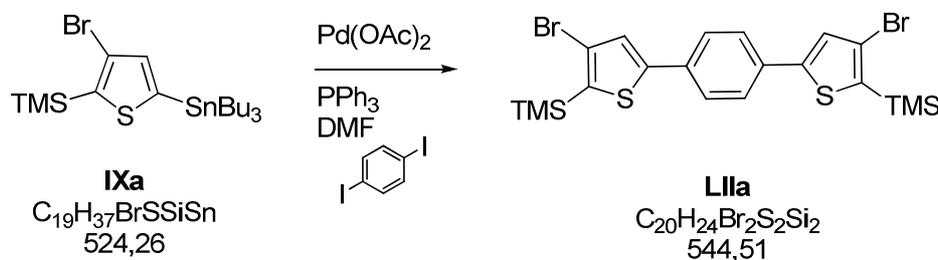
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA103/21): δ = 140.2 (s, 2C), 138.4 (d, 2C), 126.6 (s, 2C), 116.54 (s, 2C), 79.5 (s, 2C), 76.0 (s, 2C), 1.0 (q, 6C) ppm

E.4.2.2) Synthese der Benzol- und Thiophen-Spacer Vorstufen via Stille-Kupplung

Allgemeine Vorschrift [15]:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Ar-Ballon wurde Zinnorganyl, Diiodaryl sowie Palladium(II)acetat (Pd(OAc)₂) und Triphenylphosphin (PPh₃) in entgastem, absolutem DMF unter Argon vorgelegt und für 3 Stunden bei 80 – 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei von gelb-klar zu braun-trüb. Im Anschluss daran wurde das DMF abgezogen, flüchtige Zinn-Verbindungen bis 100 °C und 0.08 mbar per Kugelrohrdestillation entfernt und der Rückstand mit Wasser / Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

1,4-Phenylenbis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis(trimethylsilan) (LIIa)



Angelehnt an die allgemeine Vorschrift wurde Diiodbenzol (2.64 g, 8.00 mmol, 1.0 eq.), Stannylthiophen **IXa** (8.81 g, 16.81 mmol, 2.1 eq.) sowie Pd(OAc)₂ (0.18 g, 0.80 mmol, 0.1 eq.) und PPh₃ (0.42 g, 1.60 mmol, 0.2 eq.) in 150 mL DMF eingesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (280 g SiO₂ / PE) erhalten.

Ausbeute: 3.1 g weißer Feststoff (71% d. Th.)

Fp: 100 – 102 °C

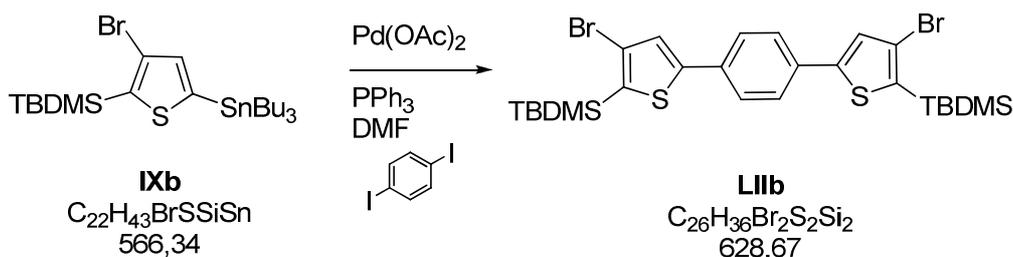
Rf: 0.60 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA107/20): δ = 7.56 (s, 4H), 7.32 (s, 2H), 0.45 (s, 18H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA107/23): δ = 148.2 (s, 2C), 134.4 (s, 2C), 132.8 (s, 2C), 128.5 (d, 2C), 126.1 (d, 4C), 117.9 (s, 2C), -0.7 (q, 6C) ppm

1,4-Phenylenbis(3-brom-5,2-thiophendiyl)

bis[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan] (LIIb)



Angelehnt an die allgemeine Vorschrift wurde Diiodbenzol (2.31 g, 7.00 mmol, 1.0 eq.), Stannylthiophen **IXb** (8.62 g, 14.70 mmol, 2.1 eq.) sowie Pd(OAc)₂ (0.16 g, 0.70 mmol, 0.1 eq.) und PPh₃ (0.37 g, 1.40 mmol, 0.2 eq.) in 100 mL DMF eingesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (280 g SiO₂ / PE) erhalten.

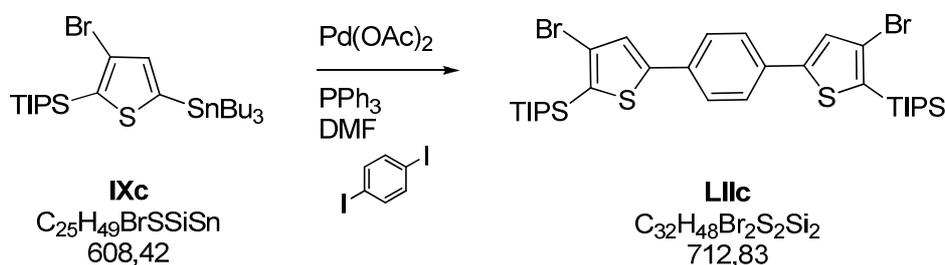
Ausbeute: 2.75 g weißer Feststoff (62% d. Th.)

Fp: 107 – 110 °C

Rf: 0.50 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA136/20): δ = 7.58 (s, 4H), 7.33 (s, 2H), 1.01 (s, 18H), 0.45 (s, 12H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA136/23): δ = 148.6 (s, 2C), 132.7 (s, 2C), 132.5 (s, 2C), 128.8 (d, 2C), 126.1 (d, 4C), 118.4 (s, 2C), 26.9 (q, 6C), 18.3 (s, 2C), -4.3 (q, 4C) ppm

1,4-Phenylenebis(3-brom-5,2-thiophendiyl)bis[tris(1-methylethyl)silan] (LIIc)


Angelehnt an die allgemeine Vorschrift wurde Diiodbenzol (2.31 g, 7.00 mmol, 1.0 eq.), Stannylthiophen **IXc** (8.95 g, 14.70 mmol, 2.1 eq.) sowie Pd(OAc)₂ (0.16 g, 0.70 mmol, 0.1 eq.) und PPh₃ (0.37 g, 1.40 mmol, 0.2 eq.) in 150 mL DMF eingesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (300 g SiO₂ / PE) erhalten.

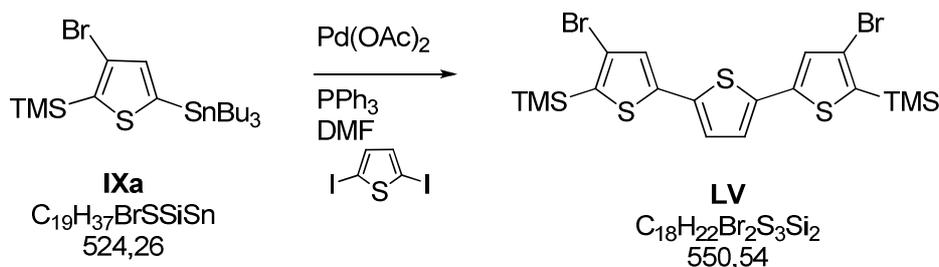
Ausbeute: 3.86 g weißer Feststoff (77% d. Th.)

Fp: 113 – 115 °C

Rf: 0.46 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA137/20): δ = 7.59 (s, 4H), 7.35 (s, 2H), 1.70 – 1.51 (m, 6H), 1.18 (d, J = 7.4 Hz, 36H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA137/23): δ = 148.5 (s, 2C), 132.7 (s, 2C), 130.5 (s, 2C), 128.9 (d, 2C), 126.0 (d, 4C), 118.4 (s, 2C), 18.8 (q, 12C), 12.4 (d, 6C) ppm

(4,4''-Dibrom-2,2':5',2''-terthiophen-5,5''-diyl)
bis(trimethylsilan) (LV)


Angelehnt an die allgemeine Vorschrift wurde 2,5-Diiodthiophen (2.68 g, 7.98 mmol, 1.0 eq.), Zinnthiophen **IXa** (8.78 g, 16.75 mmol, 2.1 eq.) sowie Pd(OAc)₂ (0.18 g,

0.80 mmol, 0.1 eq.) und PPh_3 (0.42 g, 1.60 mmol, 0.2 eq.) in 150 mL DMF eingesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (250 g SiO_2 / PE) erhalten.

Ausbeute: 2.54 gelbes Öl (58% d. Th.)

Rf: 0.55 (PE)

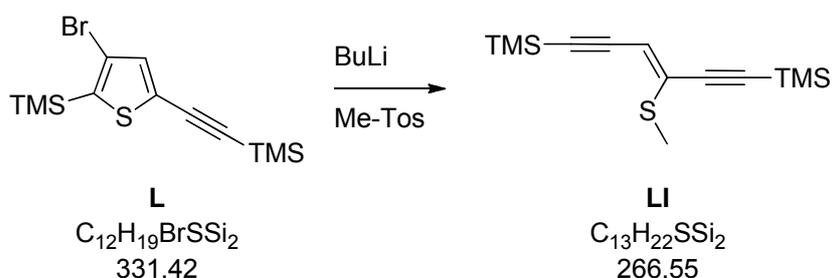
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA123/40): δ = 7.15 (s, 2H), 7.06 (s, 2H), 0.43 (s, 18H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA123/43): δ = 141.5 (s, 2C), 135.5 (s, 2C), 134.0 (s, 2C), 128.7 (d, 2C), 124.9 (d, 2C), 117.6 (s, 2C), -0.77 (q, 6C) ppm

E.4.2.3) Ringöffnung von konjugierten Thiophenen

E.4.2.3.1) Thiophenfragmentierung zum konjugierten Dialkin

(Z)-(3-Methylthiohex-3-en-1,5-diin-1,6-diy)bis(trimethylsilan) (LI)



Angelehnt an die allgemeine Vorschrift [15]. In einem 100 mL Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Tieftemperaturthermometer wurde das Silan **L** (3.31 g, 10.00 mmol, 1.0 eq.) in 50 mL abs. Et₂O vorgelegt und bei -40 °C BuLi (4.79 mL, 12.00 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.20 eq.) zugetropft. Das Gemisch wurde sodann auf 10 °C erwärmt und 45 min gerührt. Nach dieser Zeit wurde bei -40 °C Me-Tos (2.79 g, 15.00 mmol, 1.50 eq.) zugegeben und wieder 45 min bei 10 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Wasser gegossen, mit Et₂O extrahiert, die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingedunstet. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (PE) gereinigt.

Ausbeute: 1.48 g gelbes Öl (56% d. Th.)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, FID VCA076/50): δ = 5.86 (s, 1H), 2.41 (s, 3H), 0.22 (s, 18H) ppm

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, FID VCA076/53): δ = 133.9 (s, 1C), 111.3 (d, 1C), 109.1 (s, 1C), 104.1 (s, 1C), 100.9 (s, 1C), 99.4 (s, 1C), 15.7 (q, 1C), -0.1 (q, 3C), -0.2 (q, 3C) ppm

E.4.2.3.2) Ringöffnung zu doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

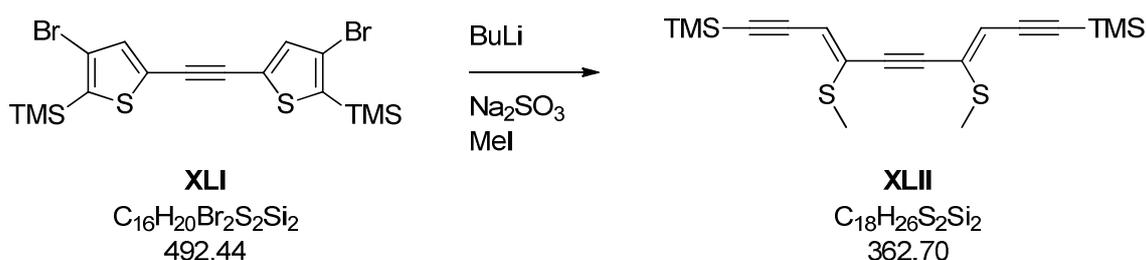
Allgemeine Vorschrift [15]:

-Alle Reaktionen wurden im Gelblicht-Labor durchgeführt-

In einem Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer wurde das Silan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in absolutem Et_2O vorgelegt und langsam BuLi zugetropft. Die Reaktionslösung wurde sodann auf Raumtemperatur erwärmt und 40 min bei dieser gerührt. Dabei bildete sich ein gelb-weißer Niederschlag. Danach wurde wieder auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, Natriumsulfit (Na_2SO_3) zugegeben und langsam MeI zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf Raumtemperatur erwärmt und wieder 40 min gerührt. Im Anschluss daran wurde die Lösung auf Wasser gegossen wobei sie sich rot-braun verfärbte. Das Produkt wurde mit Et_2O erschöpfend extrahiert, die vereinigten organische Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen.

(*Z,Z*)-[4,7-Bis(methylthio)deca-3,7-dien-1,5,9-triin-1,10-diyl]

bis(trimethylsilan) (XLII)



In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde zu Silan **XLI** (2.22 g, 4.50 mmol, 1.0 eq.), gelöst in 55 mL abs. Et_2O , BuLi (3.96 mL, 9.90 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.20 eq.) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Nach 40 min bei Raumtemperatur wurde zuerst Na_2SO_3 (1.36 g, 10.80 mmol, 2.40 eq.) und danach MeI (1.92 g, 13.49 mmol, 3.0 eq.) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (200 g SiO_2 / PE : Et_2O = 40 : 1) erhalten.

Ausbeute: 1.27 g beiger Feststoff (78% d. Th.)

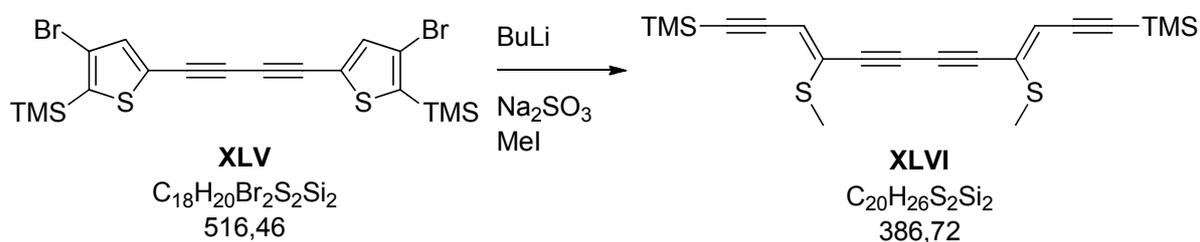
Rf: 0.50 (Cyclohexan : DCM = 5 : 1)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/60): δ = 5.91 (s, 2H), 2.42 (s, 6H), 0.23 (s, 18H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/63): δ = 132.8 (s, 2C), 112.6 (d, 2C), 110.5 (s, 2C), 100.8 (s, 2C), 92.9 (s, 2C), 15.7 (q, 2C), -0.2 (q, 6C) ppm

(Z,Z)-[4,9-Bis(methylthio)dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetraen-1,12-diyl]

bis(trimethylsilan) (XLVI)



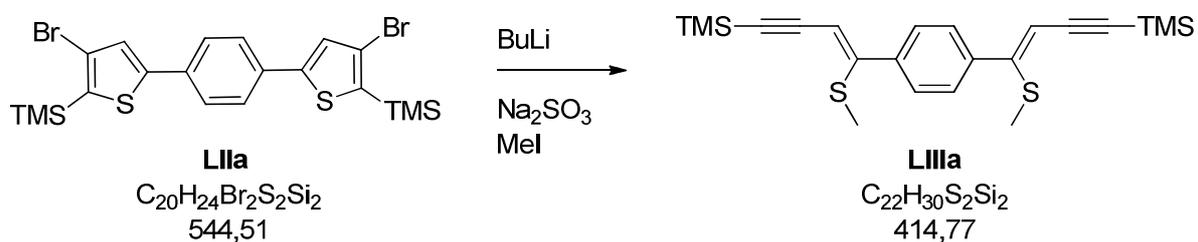
In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde zu Silan **XLV** (1.74 g, 4.50 mmol, 1.0 eq.), gelöst in 50 mL abs. Et_2O , BuLi (3.96 mL, 9.90 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.20 eq.) bei -40 °C zugetropft. Nach 40 min bei Raumtemperatur wurde wie beschrieben zuerst Na_2SO_3 (1.36 g, 10.80 mmol, 2.40 eq.) und danach MeI (1.92 g, 13.49 mmol, 3.0 eq.) bei -40 °C zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (200 g SiO_2 / PE : Et_2O = 50 : 1) erhalten.

Ausbeute: 0.69 g braunes Öl (40% d. Th.)

Rf: 0.60 (Cyclohexan : DCM = 5 : 1)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/140): δ = 6.00 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 0.23 (s, 18H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/143): δ = 132.4 (s, 2C), 114.7 (d, 2C), 112.1 (s, 2C), 100.8 (s, 2C), 80.9 (s, 2C), 80.7 (s, 2C), 15.6 (q, 2C), -0.2 (q, 6C) ppm

(Z,Z)-1,4-Phenylenebis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diy]**bis(trimethylsilan) (LIIla)**

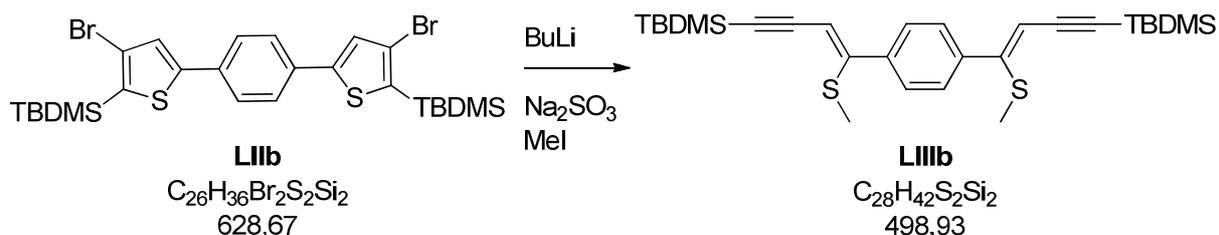
In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde zu Silan **LIIa** (1.55 g, 2.85 mmol, 1.0 eq.), gelöst in 40 mL abs. Et₂O, BuLi (2.51 mL, 6.28 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.20 eq.) bei -40 °C zugetropft. Nach 40 min bei Raumtemperatur wurde zuerst Na₂SO₃ (0.86 g, 6.85 mmol, 2.40 eq.) und danach MeI (1.22 g, 8.56 mmol, 3.0 eq.) bei -40 °C zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (250 g SiO₂ / PE : Et₂O = 50 : 1) erhalten.

Ausbeute: 0.74 g beiger Feststoff (63% d. Th.)

Rf: 0.43 (Cyclohexan : DCM = 5 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/10): δ = 7.41 (s, 4H), 5.80 (s, 2H), 2.17 (s, 6H), 0.25 (s, 18H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/13): δ = 151.5 (s, 2C), 138.8 (s, 2C), 128.1 (d, 4C), 108.3 (d, 2C), 103.9 (s, 2C), 102.2 (s, 2C), 16.3 (q, 2C), -0.1 (q, 6C) ppm

(Z,Z)-1,4-Phenylenebis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diy]**bis[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan] (LIIIb)**

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde zu Silan **LIIb** (2.01 g, 3.20 mmol, 1.0 eq.), gelöst in 50 mL abs. Et₂O, BuLi (2.81 mL, 7.03 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.20 eq.) bei -40 °C zugetropft. Nach 40 min bei Raumtemperatur wurde zuerst Na₂SO₃ (0.97 g, 7.67 mmol, 2.40 eq.) und danach Mel (1.36 g, 9.59 mmol, 3.0 eq.) bei -40 °C zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (200 g SiO₂ / PE : Et₂O = 50 : 1) erhalten.

Ausbeute: 1.18 g beiger Feststoff (74% d. Th.)

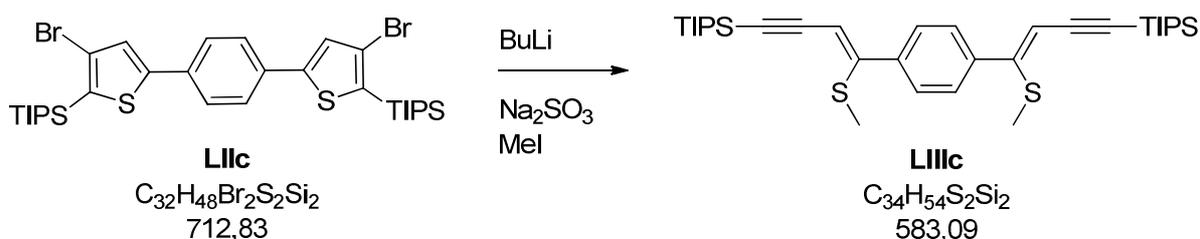
Rf: 0.57 (Cyclohexan : DCM = 5 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/40): δ = 7.42 (s, 4H), 5.81 (s, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.00 (s, 18H), 0.18 (s, 12H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/43): δ = 151.7 (s, 2C), 138.8 (s, 2C), 128.2 (d, 4C), 108.3 (d, 2C), 102.8 (s, 2C), 102.3 (s, 2C), 26.8 (q, 6C), 16.8 (s, 2C), 16.3 (q, 2C), -4.6 (q, 4C) ppm

(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diy]

bis[tris(1-methylethyl)silan] (LIIIc)



In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde zu Silan **LIIIc** (2.28 g, 3.20 mmol, 1.0 eq.), gelöst in 60 mL abs. Et₂O, BuLi (2.81 mL, 7.03 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.20 eq.) bei -40 °C zugetropft. Nach 40 min bei Raumtemperatur wurde zuerst Na₂SO₃ (0.97 g, 7.67 mmol, 2.40 eq.) und danach Mel (1.36 g, 9.59 mmol, 3.0 eq.) bei -40 °C zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (200 g SiO₂ / PE : Et₂O = 75 : 1) erhalten.

Ausbeute: 1.09 g brauner Feststoff (58% d. Th.)

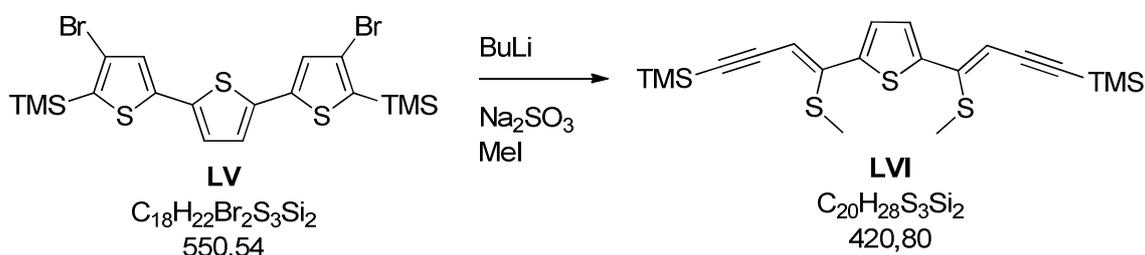
Rf: 0.70 (Cyclohexan : DCM = 5 : 1)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/150): δ = 7.44 (s, 4H), 5.85 (s, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.14 (s, 42H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/153): δ = 151.2 (s, 2C), 138.7 (s, 2C), 128.1 (d, 4C), 108.9 (d, 2C), 104.0 (s, 2C), 100.6 (s, 2C), 18.7 (q, 12C), 16.3 (q, 2C), 11.4 (d, 6C) ppm

(Z,Z)-2,5-Thiophendiylbis[(4-methylthio)but-3-en-1-in-4,1-diyl]

bis(trimethylsilan) (LVI)



In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde zu Silan **LV** (1.50 g, 2.72 mmol, 1.0 eq.), gelöst in 40 mL abs. Et_2O , BuLi (2.40 mL, 5.99 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.20 eq.) bei -40 °C zugetropft. Nach 40 min bei Raumtemperatur wurde zuerst Na_2SO_3 (0.82 g, 6.54 mmol, 2.40 eq.) und danach MeI (1.16 g, 8.17 mmol, 3.0 eq.) bei -40 °C zugegeben. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (200 g SiO_2 / PE : Et_2O = 50 : 1) erhalten.

Ausbeute: 0.84 g gelb-brauner Feststoff (73% d. Th.)

Rf: 0.53 (Cyclohexan : DCM = 5 : 1)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/50): δ = 7.19 (s, 2H), 6.09 (s, 2H), 2.47 (s, 6H), 0.24 (s, 18H) ppm

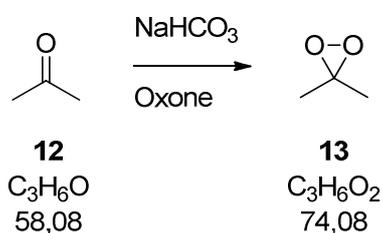
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/53): δ = 144.3 (s, 2C), 143.1 (s, 2C), 127.1 (d, 2C), 108.7 (d, 2C), 105.6 (s, 2C), 102.5 (s, 2C), 17.5 (q, 2C), -0.1 (q, 6C) ppm

E.4.3) Modifikation und Funktionalisierung

E.4.3.1) Oxidation der Methylthio-Gruppe

E.4.3.1.1) Herstellung von DMDO

Dimethyldioxiran (13)



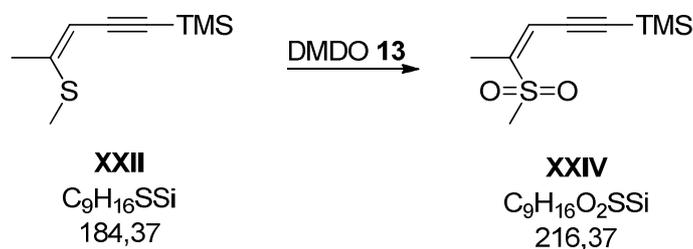
Vorgehen in Anlehnung an [50]. In einem 30 L Rührkessel wurden Aceton (4 L), Wasser (5.5 L) und NaHCO_3 (3 kg) vorgelegt. Unter starker Rührung wurde Oxone-Triplesalz $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (8.125 kg zu 7 Portionen von 1.16 kg) portionsweise zugegeben. Zwischen den Zugaben wurde durch Anlegen eines Vakuums von ca. 350 – 400 mbar das Produkt abdestilliert wobei dieses in einer Kühlfalle bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auskondensierte.

Ausbeute: 2.5 L grünliche Lösung mit einer Konzentration von 0.076 mol/L (Bestimmt durch NMR-Messung)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID FPG048/10): $\delta = 3.11$ (s, 6H) ppm

E.4.3.1.2) Oxidation bei einfach fragmentierten EnIn-Systemen

(Z)-Trimethyl[4-(methylsulfonyl)pent-3-en-1-ynyl]silan (XXIV)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift [50] wurde Enin **XXII** (0.03 g, 0.16 mmol, 1 eq.) in einen Einhalsrundkolben vorgelegt und DMDO **13** (10.53 mL, 0.40 mmol, 0.038 M in Aceton, 2.46 eq.) zugegeben. Nach 15 min rühren bei Raumtemperatur wurde das überschüssige DMDO und Aceton abgezogen und das reine Produkt erhalten.

Ausbeute: 0.035 g farbloses Öl (100% d. Th.)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA015/10): δ = 6.12 (s, 1H), 3.16 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 0.21 (s, 9H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA015/13): δ = δ =149.6 (s, 1C), 145.0 (d, 1C), 116.6 (s, 1C), 98.4 (s, 1C), 41.3 (q, 1C), 18.6 (q, 1C), -0.7 (q, 3C) ppm

E.4.3.1.3) Oxidation bei doppelt fragmentierten EnIn-Systemen

Allgemeine Vorschrift [50]:

-Alle Reaktionen wurden im Gelblicht-Labor durchgeführt-

In einem Einhalsrundkolben wurde Silan vorgelegt und mit DMDO in Aceton versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 15 min gerührt, das überschüssige DMDO sowie das Aceton abgezogen und das reine Produkt erhalten.

(Z,Z)-[4,7-Bis(methylsulfonyl)deca-3,7-dien-1,5,9-triin-1,10-diyl]

bis(trimethylsilan) (XLIII)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Silan **XLII** (0.013 g, 0.036 mmol, 1.0 eq.) sowie DMDO **13** (2.36 mL, 0.179 mmol, 0.076 M in Aceton, 5 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 0.015 g weiß-gelber Feststoff (100% d. Th.)

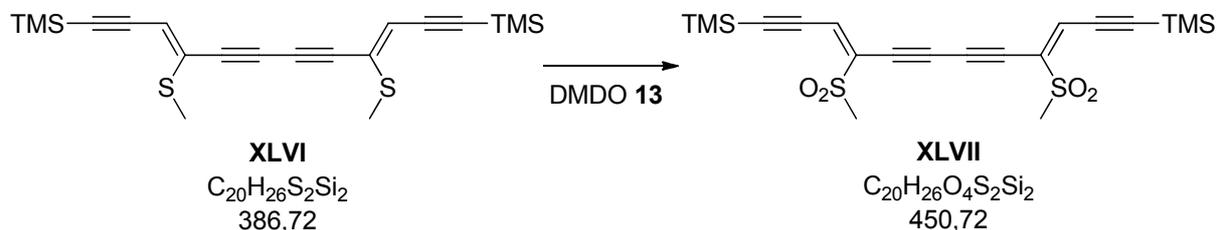
Rf: 0.43 (PE : Et₂O = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/100): δ = 6.60 (s, 2H), 3.20 (s, 6H), 0.25 (s, 18H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/103): δ = 135.0 (s, 2C), 125.7 (d, 2C), 121.1 (s, 2C), 98.1 (s, 2C), 93.7 (s, 2C), 41.8 (q, 2C), -0.7 (q, 6C) ppm

(Z,Z)-[4,9-Bis(methylsulfonyl)dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetraen-1,12-diyl]

bis(trimethylsilan) (XLVII)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Silan **XLVI** (0.013 g, 0.034 mmol, 1.0 eq.) sowie DMDO **13** (2.32 mL, 0.168 mmol, 0.076 M in Aceton, 5 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 0.015 g weiß-gelber Feststoff (100% d. Th.)

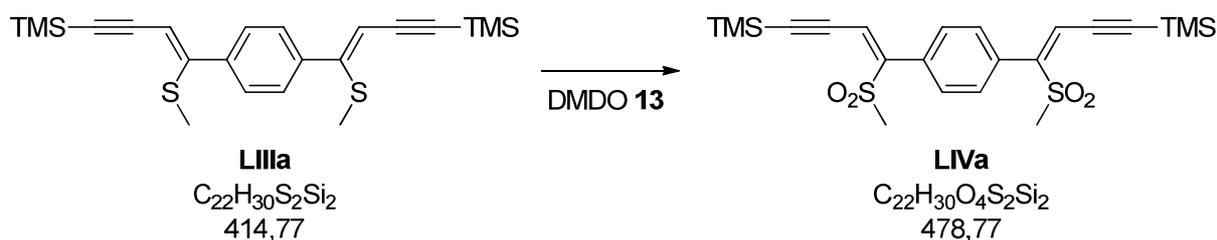
Rf: 0.47 (PE : Et₂O = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/180): δ = 6.67 (s, 2H), 3.18 (s, 6H), 0.26 (s, 18H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/183): δ = 135.3 (s, 2C), 127.8 (d, 2C), 122.4 (s, 2C), 98.3 (s, 2C), 84.2 (s, 2C), 79.4 (s, 2C), 41.9 (q, 2C), -0.8 (q, 6C) ppm

(Z,Z)-1,4-Phenylbis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-in-4,1-diy]

bis(trimethylsilan) (LIVa)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Silan **LIIIa** (0.016 g, 0.039 mmol, 1.0 eq.) sowie DMDO **13** (2.54 mL, 0.193 mmol, 0.076 M in Aceton, 5 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 0.018 g weiß-gelber Feststoff (100% d. Th.)

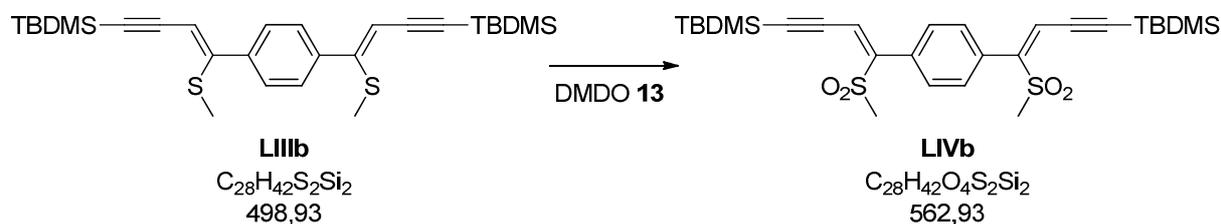
Rf: 0.40 (PE : Et_2O = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/80): δ = 7.49 (s, 4H), 6.35 (s, 2H), 3.18 (s, 6H), 0.27 (s, 18H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , FID LDD026#F/83): δ = 151.3 (s, 2C), 134.9 (s, 2C), 129.2 (d, 4C), 120.1 (d, 2C), 113.8 (s, 2C), 98.6 (s, 2C), 42.6 (q, 2C), -0.6 (q, 6C) ppm

(Z,Z)-1,4-Phenylenebis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-yn-1-yl]

bis[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilan] (LIVb)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Silan **LIIIb** (0.013 g, 0.026 mmol, 1.0 eq.) sowie DMDO **13** (1.71 mL, 0.130 mmol, 0.076 M in Aceton, 5 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 0.015 g weiß-gelber Feststoff (100% d. Th.)

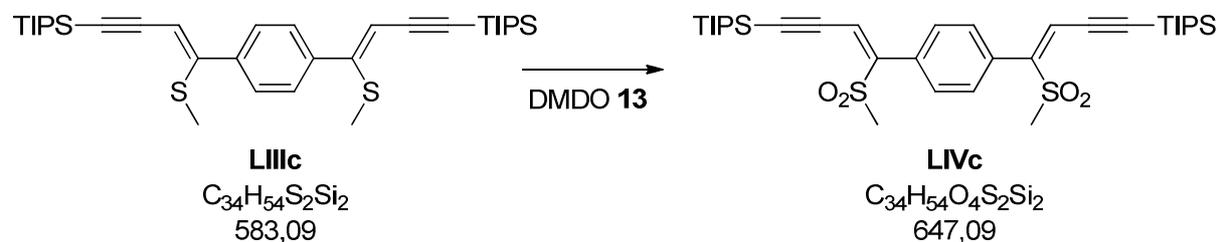
Rf: 0.38 (PE : Et₂O = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/90): δ = 7.49 (s, 4H), 6.38 (s, 2H), 3.18 (s, 6H), 1.00 (s, 18H), 0.21 (s, 12H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/93): δ = 151.1 (s, 2C), 134.9 (s, 2C), 129.2 (d, 4C), 120.3 (d, 2C), 112.7 (s, 2C), 99.2 (s, 2C), 42.6 (q, 6C), 26.1 (q, 2C), 16.8 (s, 2C), -5.0 (q, 4C) ppm

(Z,Z)-1,4-Phenylenebis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-yn-1-yl]

bis[tris(1-methylethyl)silan] (LIVc)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Silan **LIIIc** (0.013 g, 0.022 mmol, 1.0 eq.) sowie DMDO **13** (1.47 mL, 0.111 mmol, 0.076 M in Aceton, 5 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 0.014 g weiß-gelber Feststoff (100% d. Th.)

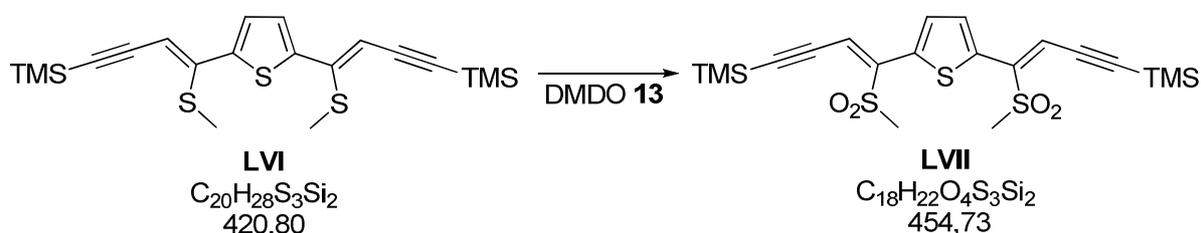
Rf: 0.50 (PE : Et₂O = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/170): δ = 7.51 (s, 4H), 6.43 (s, 2H), 3.19 (s, 6H), 1.14 (s, 42H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/173): δ = 150.9 (s, 2C), 135.0 (s, 2C), 129.2 (d, 4C), 120.6 (d, 2C), 111.7 (s, 2C), 100.15 (s, 2C), 42.6 (q, 2C), 18.5 (q, 12C), 11.3 (d, 6C) ppm

(Z,Z)-2,5-Thiophendiylbis[(4-methylsulfonyl)but-3-en-1-yn-1-yl]

bis(trimethylsilan) (LVII)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden Silan **LVI** (0.013 g, 0.031 mmol, 1.0 eq.) sowie DMDO **13** (2.03 mL, 0.154 mmol, 0.076 M in Aceton, 5 eq.) eingesetzt.

Ausbeute: 0.015 g weiß-gelber Feststoff (100% d. Th.)

Rf: 0.34 (PE : Et₂O = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/110): δ = 7.43 (s, 2H), 6.53 (s, 2H), 3.18 (s, 6H), 0.25 (s, 18H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, FID LDD026#F/113): δ = 144.4 (s, 2C), 137.2 (s, 2C), 130.1 (d, 2C), 118.2 (d, 2C), 115.4 (s, 2C), 99.0 (s, 2C), 42.4 (q, 2C), -0.7 (q, 6C) ppm

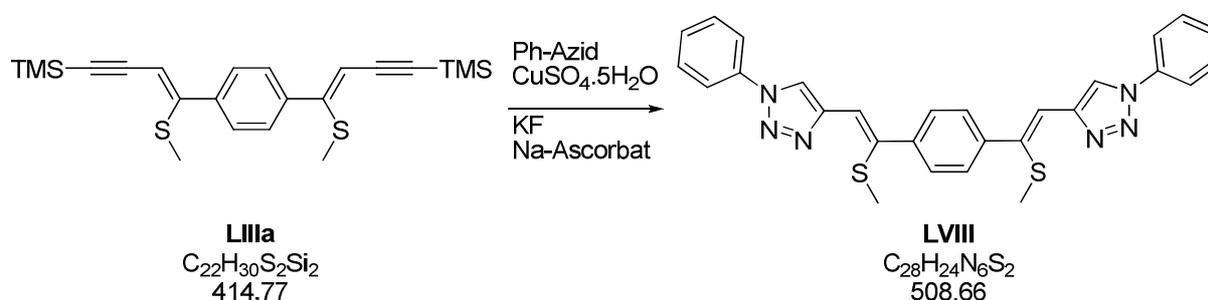
E.4.3.2) Click von doppelt fragmentierten EnIn-Systemen mit Aziden

Allgemeine Vorschrift [58]:

In einem Screeningvial wurde Silan, Azid, Kaliumfluorid (KF) sowie Kupfer(II)sulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und Natriumascorbat (NaAscorbat) in einem Gemisch aus tert. Butanol (t-BuOH) und Wasser von 1 : 1 vorgelegt und über Nacht bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Wasser gegossen und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingengt.

(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(2-methylthio)ethen-2,1-diy]

bis(N¹-phenyltriazol) (LVIII)

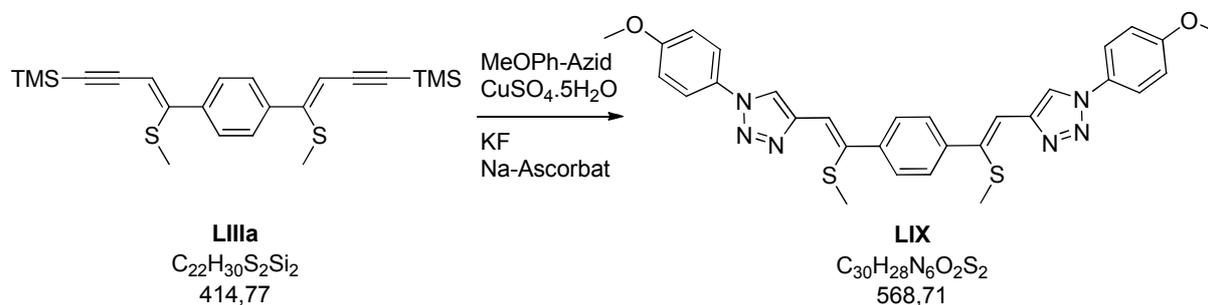


In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Silan **LIIIa** (0.083 g, 0.20 mmol, 1.0 eq.), Phenylazid (0.060 g, 0.50 mmol, 2.50 eq), KF (0.028 g, 0.480 mmol, 2.40 eq.) sowie $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.015 g, 0.060 mmol, 0.30 eq.) und NaAscorbat (0.024 g, 0.120 mmol, 0.60 eq.) in 0.7 mL Lösungsmittel eingesetzt. Das Produkt wurde zur Reinigung in Chloroform digeriert.

Ausbeute: 0.078 g rot-brauner Feststoff (76% d. Th.)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , FID VCA163/10): δ = 8.76 (s, 2H), 7.85 – 7.39 (m, 14H), 7.15 (s, 2H), 2.14 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3 , FID VCA163/23): δ = 145.5 (s, 2C), 139.1 (s, 2C), 139.0 (s, 2C), 137.1 (s, 2C), 129.7 (d, 4C), 128.7 (d, 2C), 128.5 (d, 4C), 128.3 (d, 2C), 120.9 (d, 2C), 120.6 (d, 4C), 16.4 (q, 2C) ppm

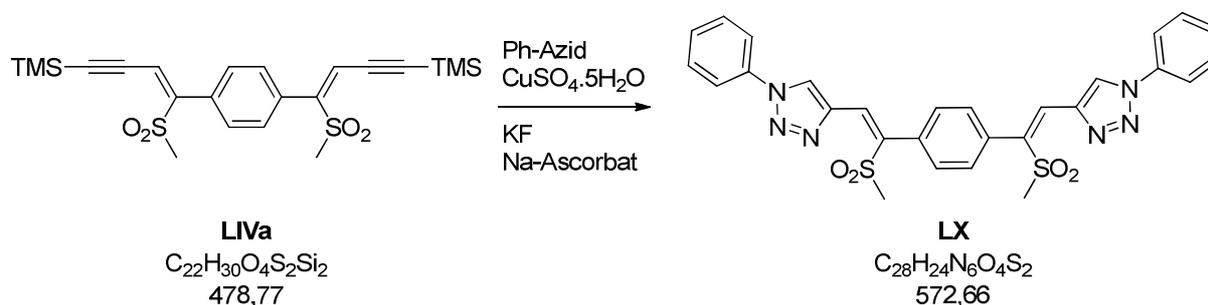
(Z,Z)-1,4-Phenylenbis[(2-methylthio)ethen-2,1-diyl]**bis[N¹-(4-methoxyphenyl)triazol] (LIX)**

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Silan **LIIIa** (0.089 g, 0.215 mmol, 1.0 eq.), 4-Methoxyphenylazid (0.080 g, 0.536 mmol, 2.50 eq), KF (0.030 g, 0.515 mmol, 2.40 eq.) sowie $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.016 g, 0.064 mmol, 0.30 eq.) und NaAscorbat (0.026 g, 0.129 mmol, 0.60 eq.) in 0.7 mL Lösungsmittel eingesetzt. Das Produkt wurde zur Reinigung in Chloroform digeriert.

Ausbeute: 0.071 g rot-brauner Feststoff (58% d. Th.)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, FID VCA176#F/20): δ = 8.67 (s, 2H), 7.72 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.66 (s, 4H), 7.14 (s, 2H), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 3.89 (s, 6H), 2.13 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, FID VCA176#F/21): δ = 159.8, [147.9, 144.7, 139.4, 138.7], 128.5, 122.4, 120.8, 114.8, 55.72, 29.2 ppm

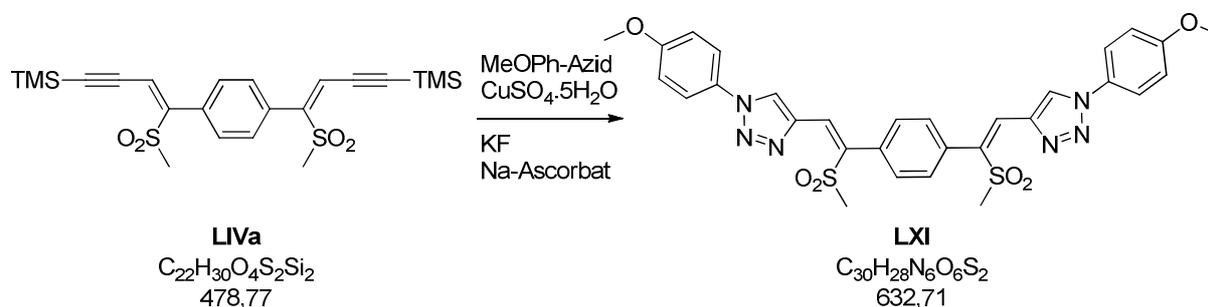
(Z,Z)-1,4-Phenylene-bis[(2-methylsulfonyl)ethen-2,1-diy]**bis(N¹-phenyltriazol) (LX)**

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Silan **LIVa** (0.287 g, 0.60 mmol, 1.0 eq.), Phenylazid (0.179 g, 1.50 mmol, 2.50 eq), KF (0.084 g, 1.44 mmol, 2.40 eq.) sowie $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.045 g, 0.180 mmol, 0.30 eq.) und NaAscorbat (0.071 g, 0.360 mmol, 0.60 eq.) in 0.7 mL Lösungsmittel eingesetzt. Das Produkt wurde zur Reinigung in Chloroform digeriert.

Ausbeute: 0.25 g rot-brauner Feststoff (72% d. Th.)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, FID VCA175#F/20): δ = 9.05 (s, 2H), 7.82 (d, J = 7.0 Hz, 4H), 7.75 (s, 4H), 7.60 – 7.59 (m, 8H), 2.94 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, FID VCA175#F/21): δ = 141.4, 138.6, 136.9, 136.6, 131.3, 129.9, 129.3, 125.5, 120.8, 42.3 ppm

(Z,Z)-1,4-Phenylen-bis[(2-methylsulfonyl)ethen-2,1-diy]**bis[N1-(4-methoxyphenyl)triazol] (LXI)**

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde Silan **LIVa** (0.103 g, 0.215 mmol, 1.0 eq.), 4-Methoxyphenylazid (0.080 g, 0.536 mmol, 2.50 eq), KF (0.030 g, 0.515 mmol, 2.40 eq.) sowie $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.016 g, 0.064 mmol, 0.30 eq.) und NaAscorbat (0.026 g, 0.129 mmol, 0.60 eq.) in 0.7 mL Lösungsmittel eingesetzt. Das Produkt wurde zur Reinigung in Chloroform digeriert.

Ausbeute: 0.045 g rot-brauner Feststoff (33% d. Th.)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, FID VCA177#F/20): δ = 8.95 (s, 2H), 7.74 – 7.69 (m, 8H), 7.47 (s, 2H), 7.05 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 3.90 (s, 6H), 2.94 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, FID VCA177#F/21): δ = 160.2, 141.0, 138.3, 136.9, 131.4, 129.9, 129.8, 125.6, 122.4, 114.9, 55.7, 42.3 ppm

F) Literaturverzeichnis

- [1] Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013
- [2] Chiang, C. K.; Fischer, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098
- [3] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 579
- [4] Tang, C. W.; Van Slyke, S. A.; *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913
- [5] Wöll, C.; *Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics – From Fundamentals to Functioning Devices*, **2009**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [6] Kalinowski, J. J.; *Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, 32, R179
- [7] Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Luessem, B.; Leo, K.; *Nature* **2009**, 459, 7244, 234-238.
- [8] Froehlich, J.; Hametner, C.; Kalt, W.; *Monatsh. Chem.* **1996**, 127, 3, 325-330
- [9] (a) Gronowitz, S.; Frejd, T.; *Acta. Chem. Scand.* **1970**, 24, 7
(b) Iddon, B.; *Heterocycles* **1983**, 20, 6
(c) Kalt, W.; *Dissertation TU Wien* **1990**
(d) Veith, M.; Koban, A.; Huch, V.; *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1640-1644
- [10] Bellmann, E.; Shaheen, S. E.; Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Grubbs, R. H.; Marder, S. R.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1668-1676
- [11] Gronowitz, S.; Holm, B.; *Acta Chem. Scand.* **1976**, B30, 423

- [12] Nakayama, J.; Konishi, T.; Murabayashi, S.; Hoshino, M.; *Heterocycles* **1987**, 26(7), 1793-6
- [13] Lumpi, D.; *Diplomarbeit TU Wien* **2009**
- [14] Skranc, W.; *Diplomarbeit TU Wien* **1996**
- [15] Skranc, W.; *Dissertation TU Wien* **1999**
- [16] Lumpi, D.; Stöger, B.; Hametner, C.; Kubel, F.; Reider, G.; Hagemann, H.; Karpfen, A.; Fröhlich, J.; *Cryst. Eng. Comm.* **2011**
- [17] Asano, K.; Matsubara, S.; *Org. Lett.* **2009**, 11, 8, 1757-1759
- [18] Drahowzal, F.; Klamann, D.; *Monatsh. Chem.* **1951**, 82, 452-9
- [19] Moussebois, C.; Dale, J.; *J. Chem. Soc.* **1966**, 260-264
- [20] Lide, D. R.; Haynes, W. M.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition* **2010**; CRC Press/Taylor and Francis; Boca Raton; FL
- [21] Lumpi, D.; *Dissertation TU Wien*
- [22] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4, 972-80
- [23] Chen, C.; Yang, L.; *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 13, 2427-2430
- [24] Becht, J.-M.; Gissot, A.; Wagner, A.; Mioskowski, C.; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3209 - 3215
- [25] Kosak, A. I.; Palchak, R. J. F.; Steele, W. A.; Selwitz, C. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4450-4
- [26] Kobatake, S.; Imagawa, H.; Nakatania, H.; Nakashimaa, S.; *New J. Chem.* **2009**, 33, 1362–1367

- [27] Montecvecchi, P. C.; Navacchia, M. L.; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, 166:1, 201-219
- [28] Grazulevicius, J. V.; Strohriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 9, 1297-1353
- [29] Holzer, B.; *Diplomarbeit TU Wien* **2010**
- [30] Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(12), 4101-4111
- [31] (a) Gorvin, J. H.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 6, 1331-1335
(b) Davey, M. H.; Lee, V. Y.; Wu, L.-M.; Moylan, C. R.; Volksen, W.; Knoesen, A.; Miller, R. D.; Marks, T. J.; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 6, 1679-1693
- [32] Chen, Y.-C.; Huang, G.-S.; Hsiao, C.-C.; Chen, S.-A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9, 8549-8558
- [33] Krasnokutskaya, E. A.; Semenischeva, N. I.; Filimonov, V. D.; Knochel, P.; *Synthesis* **2007**, 1, 0081–0084
- [34] Cho, S. Y.; Grimsdale, A. C.; Jones, D. J.; Watkins, S. E.; Holmes, A. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(39), 11910-11911
- [35] Plater, M. J.; Jackson, T.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, 59, 4687-4692
- [36] Suresh Kumar Reddy, K.; Narender, N., Rohitha, C. N.; Kulkarni, S. J.; *Synth. Commun.* **2008**, 1, 38: 3894–3902
- [37] Sünneemann, H. W.; Banwell, M. G.; de Meijere, A.; *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3879–3893

- [38] (a) Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A.; *Bull. Chem. Soc.* **1971**, 44, 581
(b) Heck, R. F.; Nolley, J. P.; *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320
- [39] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467
- [40] Chinchilla, R.; Carmen Na´jera, C.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3
- [41] Pucher, N.; *Diplomarbeit TU Wien* **2006**
- [42] Nishihara, Y.; Ikegashira, K.; Hirabayashi, K.; Ando, J.-I.; Mori, A.; Hiyama, T.; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1780-1787
- [43] Ikegashira, K.; Nishihara, Y.; Hirabayashi, K.; Mori, A.; Hiyama, T.; *Chem. Commun.* **1997**, 1039-1040
- [44] Morrison, M. D.; Hanthorn, J. J.; Pratt, D. A.; *Org. Lett.* **2009**, 11, 5, 1051-1054
- [45] Millstein, D.; Stille, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992
- [46] Casado, A. L.; Espinet, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8978–8985
- [47] Hill, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 32
- [48] Unger, I.; Semeluk, G. P.; *Can. J. Chem.* **1966**, 44, 12, 1427-1436
- [49] Arai, T.; Karatsu, T.; Misawa, H.; Kuriyama, Y.; Okamoto, H.; Hiresaki, T.; Furuuchi, H.; Zenz, H.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K.; *Pure & Appl. Chem* **1988**, 60, 7, 989-998
- [50] a) Murray, R. W.; Jeyaraman, R.; Pillay, M. K.; *J. Org. Chem* **1987**, 52 (5), 746-8
b) Murray, R. W.; Singh, M.; *Org. Synth.* **1997**, 74, 91
c) Adam, W.; Chan, Y. Y.; Cremer, D.; Gauss, J.; Scheutzow, D.; Schindler, M.; *J. Org. Chem.* **1987**, 52(13), 2800-3

- [51] Hussain, S.; Bharadwaj, S. K.; Pandey, R.; Chaudhuri, M. K.; *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3319–3322
- [52] Zebhardast, T.; Zarghi, A.; Daraie, B.; Hedayati, M.; Dadrass, O. G.; *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 3162–3165
- [53] Iino, T.; Hashimoto, N.; Sasaki, K.; Ohyama, S.; Yoshimoto, R.; Hosaka, H.; Hasegawa, T.; Chiba, M.; Nagata, Y.; Eiki, J.-I.; Nishimura, T.; *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **2009**, 17, 3800–3809
- [54] Huisgen, R.; *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357
- [55] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 11, 2004–2021
- [56] Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M.; *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9, 3057–3064
- [57] Zhang, L.; Chen, X.; Xue, P.; Sun, H. H. Y.; Williams, I. D.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V.; Jia, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 46, 15998–15999
- [58] Glöcklhofer, F.; *Bak-Arbeit TU Wien* **2011**
- [59] Heinze, J.; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823
- [60] Skoog, D. A.; Leary, J. J.; *Instrumentelle Analytik* **1996**, Springer-Verlag
- [61] Unterlechner, C.; *Dissertation Philipps-Universität Marburg* **1999**
- [62] Bohnen, A.; Heitz, W.; Müller, K.; Röder, H.-J.; Schenk, R.; *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 1679
- [63] Bard, A. J.; Faulkner, L.; *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* **1980**, Wiley, New York
- [64] Wee, K.-R.; Han, W.-S.; Kim, J.-E.; Kim, A.-L.; Kwon, S.; Kang, S.-O.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 1115–1123