

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Katalyse – Entdeckung und heutige Bedeutung.....	6
1.2	Kreuzkupplungsreaktionen mit Palladium und Kupfer.....	8
1.2.1	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kreuzkupplungsreaktionen	8
1.2.2	Kohlenstoff-Stickstoff-Kreuzkupplungsreaktionen	11
1.3	Kreuzkupplungsreaktionen mit Eisen	15
1.4	Kreuzkupplungen mit Kontaminationen	19
1.5	Kreuzkupplungen mit „ungewöhnlichen“ Metallen	26
1.6	Übergangsmetallfreie Synthese von Biarylen.....	27
2	Ergebnisse und Diskussion	32
2.1	Intramolekulare C-N-Bindungsknüpfung mit Eisensalzen.....	32
2.2	Synthese von Phenoxazinen.....	39
2.2.1	Intramolekulare C-N-Bindungsknüpfung mit Eisensalzen.....	39
2.2.2	Übergangsmetallfreie C-N-Bindungsknüpfung zur Synthese von Phenoxazinen.....	47
2.2.2.1	Mechanistische Untersuchungen	53
	SMILES-Umlagerung.....	53
	Arin-Mechanismus.....	54
	Übergangsmetallkontaminationen	56
	Kinetischer Isotopeneffekt und HAMMETT-Experiment.....	58
	Radikalische Zwischenstufen	61
	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	64
2.3	Übergangsmetallfreie Arylierungen mit KOH/DMSO.....	64
2.3.1	Anwendung von KOH/DMSO zur Synthese von Phenoxazinen.....	66
2.3.2	KOH/DMSO zur Arylierung von Thioharnstoffen.....	69
	Zusammenfassung.....	70

2.4 Basenvermittelte Synthese von Indazolen unter milden, übergangsmetallfreien Bedingungen	70
2.4.1 Strukturmotiv: Indazol	71
2.4.2 Übergangsmetallfreie Synthese von Indazolen	72
2.4.3 Mechanistische Untersuchungen	80
2.4.4 Zusammenfassung.....	84
2.5 Kreuzkupplungsreaktionen mit Elektronendonoren	85
3 Zusammenfassung und Ausblick	88
3.1 Fe/Cu-katalysierte C-N-Bindungsknüpfung	88
3.2 Übergangsmetallfreie C-N-Bindungsknüpfung.....	88
3.3 KOH/DMSO als superbasisches Medium für übergangsmetallfreie Arylierungen	89
3.4 Übergangsmetallfreie Synthese von Indazolen	90
3.5 Kreuzkupplungsreaktionen mit Elektronendonoren	91
4 Experimenteller Teil	94
4.1 Allgemeines zum präparativen Arbeiten	94
4.2 Lösungsmittel.....	94
4.3 Allgemeines zur Analytik.....	95
4.4 Synthesevorschriften und analytische Daten.....	98
4.4.1 C-N-Bindungsknüpfung mit Eisensalzen	99
4.4.1.1 Ausgangsverbindungen zur C-N-Bindungsknüpfung mit Eisensalzen	99
4.4.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV1) zur N-Arylierung mit Eisensalzen	100
4.4.2 Synthese von Phenoxazinen.....	101
4.4.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2) zur Synthese von substituierten 2-(Halophenoxy)anilinen und 2-[(2-Iodpyridin-3-yl)oxy]anilinen	101
4.4.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV3) zur Synthese von substituierten N-[2-(Halophenoxy)phenyl]acetamiden und N-(2-[(2-Halopyridin-3-yl)oxy]phenyl)acetamiden	117

4.4.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV4) zur intermolekularen N-Arylierung zur Synthese von Phenoxazinen mit Eisensalzen.....	143
4.4.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV5) zur Superbasen-vermittelten intermolekularen Arylierung.....	143
4.4.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV6) zur DMEDA-katalysierten, intermolekularen N-Arylierung zur Synthese von Phenoxazinen.....	144
4.4.3	Superbasenvermittelte Arylierung von Thioharnstoffen	160
4.4.4	Arbeitsvorschriften zur basenvermittelten Synthese von Indazolen	162
4.4.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV7) zur Synthese von substituierten 2-Brom- <i>N</i> -methoxy- <i>N</i> -methylbenzamidin	162
4.4.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV8) zur Synthese von substituierten 1-(2-Bromphenyl)ethanolon	165
4.4.4.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV9) zur Synthese von substituierten 1-(2-Bromphenyl)ethanonon aus den entsprechenden Weinrebamidin	167
4.4.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV10) zur Synthese von substituierten 1-(2-Bromphenyl)ethanonon aus den entsprechenden Alkoholen	170
4.4.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV11) zur Synthese von <i>alpha</i> -Bromacetophenonen.....	172
4.4.5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV12) zur direkten Synthese von Hydrazonen	179
4.4.5.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV13) zur Synthese von (<i>Z</i>)-Hydrazonen.....	182
4.4.5.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV14) zur intramolekularen N-Arylierung zur Synthese von Indazolen.....	192
4.4.5.5	Kondensation und Zyklisierung in einer Ein-Topf-Reaktion/UV-Bestrahlung	201
4.4.6	Allgemeine Probenvorbereitung für die ESR-Spektroskopie	202

5	Literaturverzeichnis	208
---	----------------------------	-----

6	Anhang	228
---	--------------	-----