

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-N-methoxy-N-methylbenzamiden	162
4.4.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV8) zur Synthese von substituierten 1-(2-Bromphenyl)ethanolen	165
4.4.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV9) zur Synthese von substituierten 1-(2-Bromphenyl)ethanonen aus den entsprechenden Weinrebamiden	167
4.4.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV10) zur Synthese von substituierten 1-(2-Bromphenyl)ethanonen aus den entsprechenden Alkoholen.....	170
4.4.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV11) zur Synthese von <i>alpha</i> -Bromacetophonen.....	172
4.4.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV12) zur direkten Synthese von Hydrazonen	179
4.4.5.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV13) zur Synthese von (Z)-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