

„Untersuchung von Eisen-katalysierten Kupplungen“

Forschungsbericht

**im Rahmen des Masterstudiengangs Chemie
an der Universität Regensburg**



vorgelegt von

Max Mustermann

aus

Datum

angefertigt am Institut für Organische Chemie im Arbeitskreis „Prof./Dr.....“ im Zeitraum vom 02.04.2012 bis 09.05.2012 unter Anleitung von „*Betreuervername*“

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	5
1.1.	Umwandlung von Chlorsilanen in Alkoxysilane	5
1.2.	Eisen-katalysierte Carbometallierung von Alkinen	6
1.3.	Eisen-katalysierte Allylierungen von Arylmagnesiumbromiden.....	7
2.	AUFGABENSTELLUNG	9
3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	10
3.1.	Reaktionen von Chlorsilanen mit Ethern in Gegenwart von FeCl ₃	10
3.1.1.	Reaktion von <i>tert</i> -Butylchlorodimethylsilan (1) mit Methyl- <i>tert</i> -butylether.....	10
3.1.2.	Reaktion von Chlorotrimethylsilan (3) mit Methyl- <i>tert</i> -butylether	11
3.1.3.	Reaktion von <i>tert</i> -Butylchlorodimethylsilan (1) mit Polyethylenglykol	11
3.2.	Reaktionen von Alkinen mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Fe(acac) ₃ oder Co(acac) ₃	12
3.2.1.	Reaktion von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (5) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat	12
3.2.2.	Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (7) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat	13
3.2.3.	Reaktion von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (5) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat.....	14
3.2.4.	Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (7) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat.....	15
3.3.	Reaktionen von <i>o</i> -Chlorstyrolen mit Grignardverbindungen in Gegenwart von Fe(acac) ₃	16
3.3.1.	Reaktion von <i>o</i> -Chlorstyrol (9) mit 2-Ethylhexylmagnesiumbromid (10)	16
3.3.2.	Reaktion von 2-Chlor-3-methoxystyrol (12) mit (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesium- bromid (13)	17
3.4.	Reaktionen von Arylmagnesiumbromiden mit Allyl-Elektrophilen in Gegenwart von Fe(acac) ₃	18

4.	ZUSAMMENFASSUNG	20
5.	EXPERIMENTELLER TEIL	21
5.1.	Umsetzungen von Chlorsilanen mit Ethern in Gegenwart von FeCl ₃	21
5.1.1.	Umsetzung von <i>tert</i> -Butylchlorodimethylsilan (1) mit Methyl- <i>tert</i> -butylether	21
5.1.2.	Umsetzung von Chlorotrimethylsilan (3) mit Methyl- <i>tert</i> -butylether	21
5.1.3.	Umsetzung von <i>tert</i> -Butylchlorodimethylsilan(1) mit Polyethylenglykol	22
5.2.	Umsetzungen von Alkinen mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Fe(acac) ₃ oder Co(acac) ₃	22
5.2.1.	Umsetzung von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (5) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat	22
5.2.2.	Umsetzung von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (7) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat	23
5.2.3.	Umsetzung von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (5) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat.....	23
5.2.4.	Umsetzung von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (7) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat.....	24
5.3.	Umsetzungen von <i>o</i> -Chlorstyrolen mit Grignardverbindungen in Gegenwart von Fe(acac) ₃	25
5.3.1.	Umsetzung von <i>o</i> -Chlorstyrol (9) mit 2-Ethylhexylmagnesiumbromid (10)	25
5.3.2.	Umsetzung von 2-Chlor-3-methoxystyrol (12) mit (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromid (13).....	25
5.4.	Bildung von Arylmagnesiumbromiden aus den Arylbromiden und anschließende Allylierung in Gegenwart von Fe(acac) ₃	26
5.4.1	Umsetzung von 4-Bromveratrol (15a) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylmethylether (16a)	26
5.4.2	Umsetzung von 3-Bromanisol (15b) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylmethylether (16a)	28
5.4.3	Umsetzung von 1-Brom-2,4-Difluorbenzol (15c) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylchlorid (16b).....	30
5.4.4	Umsetzung von 3-Brompyridin (15d) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylchlorid (16b).....	31

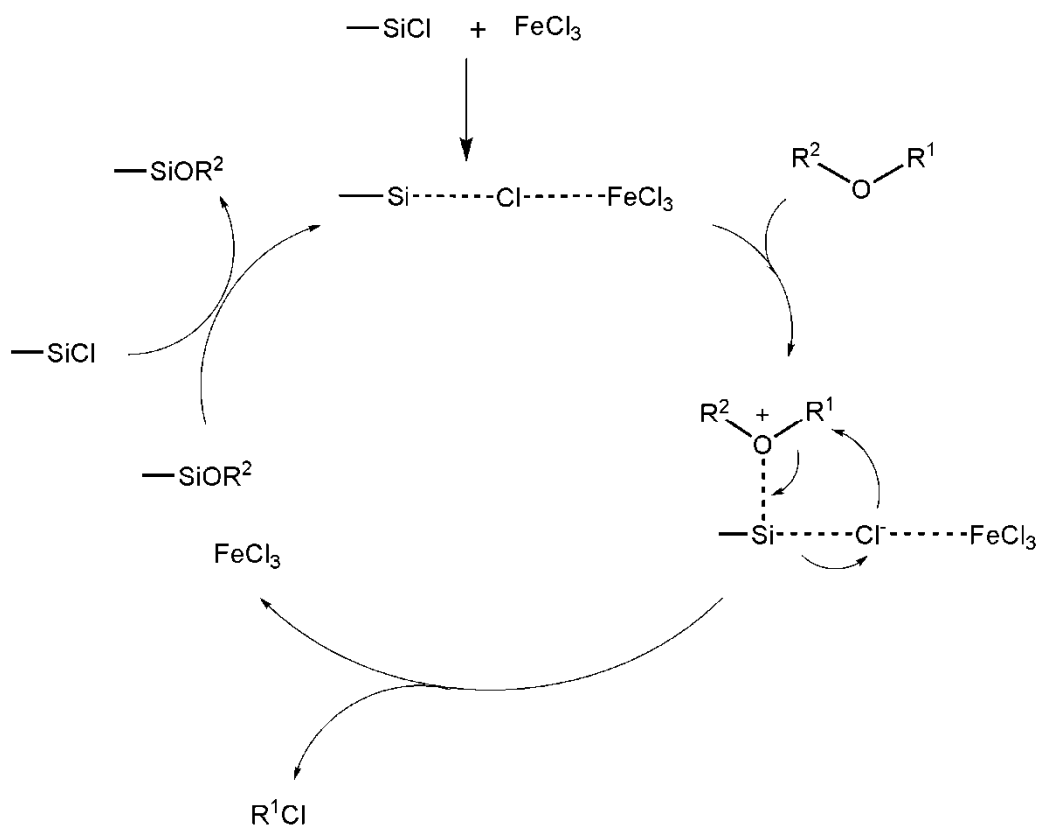
6.	ANHANG	33
6.1.	Indizierung der NMR-Spektren	33
6.2.	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	33
6.3.	Literaturverzeichnis	34
6.4.	Spektren	35

1. Einleitung

1.1. Umwandlung von Chlorsilanen in Alkoxysilane

Üblicherweise werden Alkoxysilane aus Chlorsilanen und Alkoholen synthetisiert. Allerdings besteht hierbei das Problem, dass bei dieser Reaktion HCl freigesetzt wird, welches die Alkohole zersetzt und somit die Ausbeute verringert.^[1] Dies kann dadurch verhindert werden, dass man Lewis-Basen wie z.B. Pyridin zugibt, um das entstehende HCl aus der Reaktion zu entfernen.^[1] Hierzu muss jedoch die Base äquimolar zum entstehenden HCl eingesetzt werden und zudem müssen die dabei entstehenden Salze abfiltriert werden, was sich aber bei den feuchtigkeitssensiblen Alkoxysilanen als aufwändig darstellt. Somit ist diese Reaktion nicht für eine industrielle Anwendung geeignet.^[1] Eine weitere Möglichkeit ist, das Chlorsilan Eisen-katalysiert mit einem unsymmetrischen Ether umzusetzen, hierbei entsteht dann ein Alkylchlorid, welches hinterher destillativ entfernt werden kann.^[1]

Nachfolgend ist der Mechanismus einer Eisen-katalysierten Etherspaltung gezeigt.



Schema 1: Reaktionsmechanismus der Eisen-katalysierten Etherspaltung.^[1]

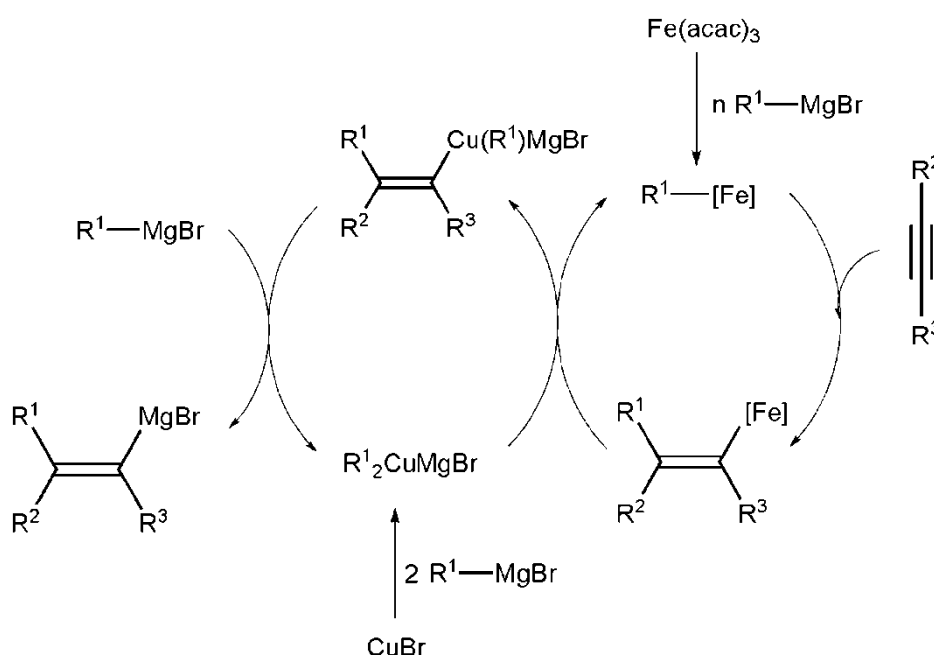
FeCl_3 fungiert in dieser Reaktion als Lewis-Säure und aktiviert die Si-Cl-Bindung. Dann erfolgt der nucleophile Angriff des Ethers unter Bildung des Silyloxonium-Kations als Intermediat. Eine Umlagerung wird durch die Bildung einer stabilen Si-O-Bindung begünstigt, wobei gleichzeitig das Alkylchlorid gebildet wird. Nach Abspaltung des Alkylchlorids erhält man die gewünschte Alkoxy Spezies und FeCl_3 wird wieder regeneriert.^[1]

Dies wurde in dieser Arbeit mit zwei Chlorsilanen und MTBE untersucht. Außerdem wurde die Reaktion von einem Chlorsilan und Polyethylenglykol, einem Polyether untersucht.

1.2. Eisen-katalysierte Carbometallierung von Alkinen

Bekannte Beispiele für Carbometallierungen sind unter anderem die Heck- und die Sonogashira-Kupplung^[2], welche auf teure Übergangsmetalle wie Palladium angewiesen sind.^[2] Es ist also in Hinsicht auf Nachhaltigkeit notwendig, Carbometallierungen auch mit günstigeren und umweltfreundlicheren Metallen durchzuführen. Eisen-katalysierte Carbometallierungen sind bisher wenig bekannt, Kochi und Shirakawa haben jedoch bereits Eisen-katalysierte Carbometallierungen untersucht.^{[2][3]}

Nachfolgend ist der Mechanismus dieser Reaktion gezeigt.



Schema 2: Reaktionsmechanismus der Eisen-katalysierten Carbometallierung.^[2]

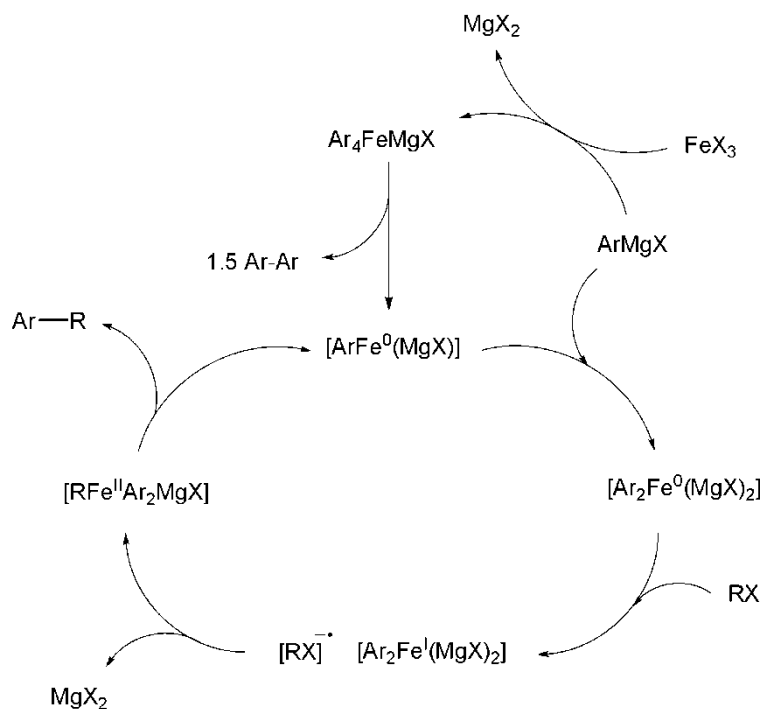
Die Alkyl-Eisen-Spezies wird in der Reaktion von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ und einem Überschuss an Grignard-Reagenz gebildet. Diese Alkyl-Eisen-Spezies addiert an das Alkin unter Bildung einer Alkenyl-Eisen-Spezies. Diese reagiert in einer Transmetallierungs-Reaktion mit dem

Dialkylcuprat, welches stöchiometrisch aus CuBr und Grignard-Reagenz gebildet wurde, zu einem Alkenylcuprat, wobei die Alkyl-Eisen-Spezies regeneriert wird. Dieses Alkenylcuprat reagiert ebenso in einer Transmetallierungs-Reaktion mit dem Grignard-Reagenz unter Bildung des gewünschten Produktes und gleichzeitiger Regeneration des Dialkylcuprates.^[2]

Es wäre erstrebenswert, diese Reaktion auch ohne Kupfer durchführen zu können. Dies wurde in dieser Arbeit mit zwei Alkinen untersucht. Es wurde ebenfalls untersucht, ob dieselben Reaktionen auch mit einem Cobaltsalz als Präkatalysator funktionieren.

1.3. Eisen-katalysierte Allylierungen von Arylmagnesiumbromiden

Bekanntlich können substituierte Allylbenzole mit Hilfe von Friedel-Crafts-Reaktionen in Anwesenheit von Lewis-Säuren hergestellt werden. Allerdings bereitet hierbei die Regioselektivität große Probleme. Als eine bessere Variante hat sich die übergangsmetallkatalysierte allylische Substitutionsreaktion mit nucleophilen Arylspezies durchgesetzt. Hierbei werden vorrangig Kupfer, Palladium, Iridium und Nickel als Katalysatoren verwendet.^[4] Auf dem Weg zur sogenannten „Green Chemistry“ versucht man, ebensolche Reaktionen auch Eisen-katalysiert durchzuführen.^[4] Formal handelt es sich hierbei um eine nucleophile Substitution. Ein vorgeschlagener Mechanismus ist nachfolgend gezeigt.



Schema 3: Vorgeschlagener Mechanismus nach Cahiez.^[5]

Zu Beginn wird vermutlich aus dem Eisen-Präkatalysator und der Grignard-Spezies unter Abspaltung eines Magnesiumsalzes MgX_2 eine Tetraaryleisenmagnesium-Spezies generiert, welche unter Abspaltung einer Biaryl-Spezies zu einer reaktiven Aryl- Fe^0 -Spezies reduziert wird. An diese addiert anschließend ein weiteres Grignardmolekül unter Bildung einer Diaryl- Fe^0 -Spezies. Diese wird in einer radikalischen Reaktion mit einem Elektrophil RX unter gleichzeitiger Bildung eines RX -Radikalanions zu einer Diaryl- Fe^I -Spezies oxidiert. Nach Abspaltung eines weiteren Moleküls MgX_2 wird eine Fe^{II} -Spezies generiert, welche dann unter Abspaltung des gewünschten Kupplungsprodukts $Ar-R$ wieder zur Aryl- Fe^0 -Spezies reduziert wird.^[5]

In dieser Arbeit werden mehrere Allylbenzolderivate nach der von *Name des Prof. et al.* beschriebenen Methode hergestellt.^[4]

2. Aufgabenstellung

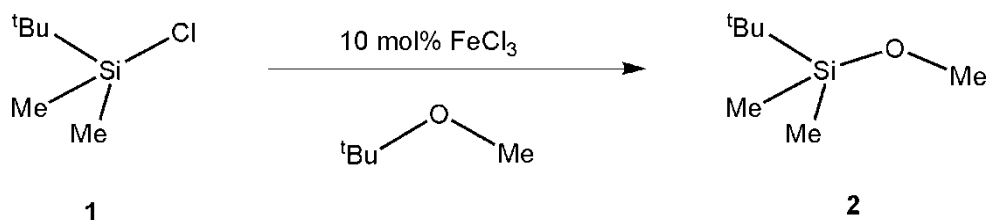
Das Ziel meines Forschungspraktikums bestand darin, die Etherspaltung mit Hilfe chlorierter Silane, die Carbometallierung von Alkinen und Kreuzkupplungen von o-Chlorstyrolen und Allyl-Elektrophilen mit Grignardverbindungen unter Verwendung von Eisensalzen als Präkatalysatoren zu untersuchen. Im Falle der Untersuchung der Alkine wurden vergleichsweise auch Reaktionen mit einem Cobaltsalz durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Reaktionen von Chlorsilanen mit Ethern in Gegenwart von FeCl_3

Das Ziel dieser folgenden Versuche bestand darin, festzustellen, inwiefern diverse Chlorsilane mit Ethern Eisen-katalysiert reagieren. Es wurde auch eine Reaktion mit Polyethylenglykol untersucht.

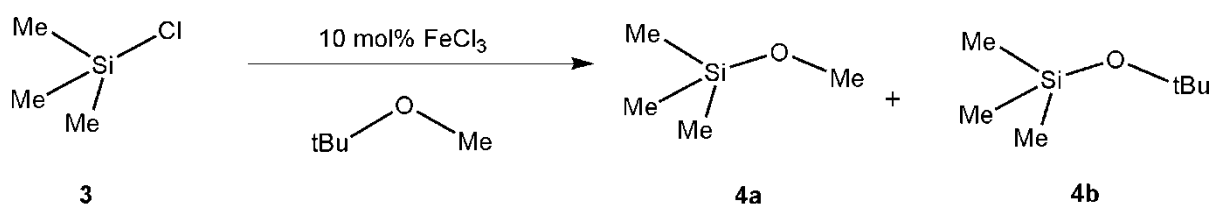
3.1.1. Reaktion von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (**1**) mit Methyl-*tert*-butylether



Schema 4: Reaktion von Dimethyl-*tert*-Butylsilylchlorid (**1**) mit Methyl-*tert*-butylether.

Es wurde zunächst die Reaktion von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (**1**) mit MTBE untersucht. Versetzt man eine Lösung von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (**1**) in MTBE bei Raumtemperatur mit FeCl_3 und rührt diese Mischung über Nacht, so kann man eine Gelbfärbung beobachten, was auf das Hexahydrat des Eisenchlorids schließen lässt. Die Rohsubstanz wurde per GC-MS analysiert. Im Spektrum ist zu erkennen, dass der Umsatz des Eduktes gering ist und die Produktausbeute bei 20% liegt. Eine Möglichkeit wäre, die Reaktion mit einer höheren Katalysatorladung oder mit einem anderen Eisensalz zu untersuchen. Ebenso könnte die Reaktionstemperatur variiert werden.

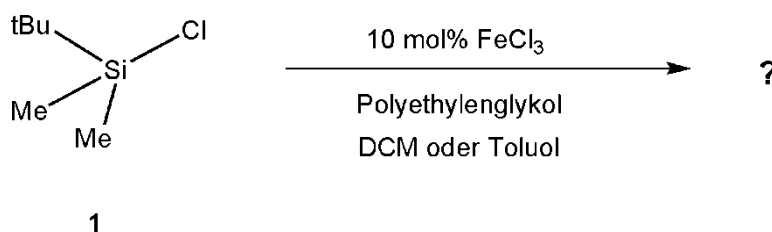
3.1.2. Reaktion von Chlorotrimethylsilan (3) mit Methyl-tert-butylether



Schema 5: Reaktion von Trimethylsilylchlorid (3) mit Methyl-tert-butylether.

Als nächstes wurde diese Reaktion mit Chlorotrimethylsilan (3) untersucht. Im GC-MS-Spektrum der Rohsubstanz findet man nicht das erwartete Produkt 4a, allerdings findet man eine Substanz mit der molaren Masse von 147.1 g/mol, was für das Produkt 4b sprechen würde. Im Gegensatz zur obigen Reaktion liegt hier bei dem Silyloxonium-Intermediat scheinbar keine so große sterische Hinderung zwischen den Methylgruppen des Silans und der tert-Butylgruppe des Ethers vor, so dass das Produkt 4b gebildet werden konnte.

3.1.3. Reaktion von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (1) mit Polyethylenglykol



Schema 6: Reaktion von Trimethylsilylchlorid (1) mit Polyethylenglykol.

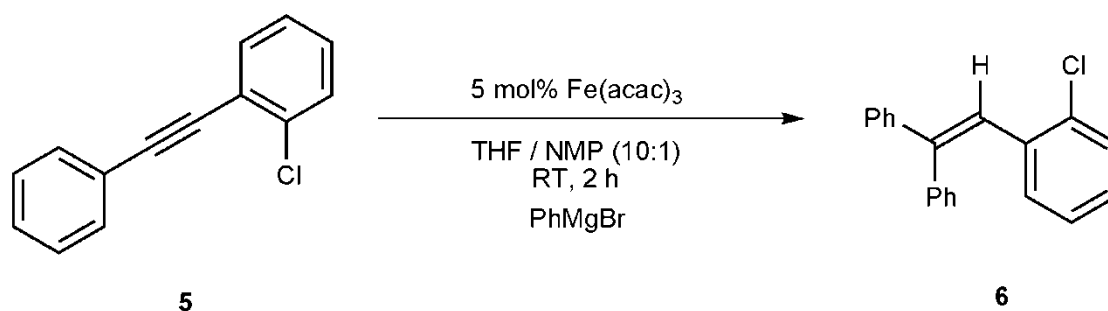
Ebenso wurde die Reaktion von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (1) mit Polyethylenglykol untersucht. Es wurde FeCl₃ bei Raumtemperatur mit einer Lösung von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (1) und PEG versetzt. Die Reaktion wurde zum Einen in Dichlormethan und zum Anderen in Toluol durchgeführt. Im GC-MS-Spektrum der in Dichlormethan gelösten Mischung findet man ausschließlich das Edukt, hier hat keine Reaktion des Silans mit dem Polyethylenglykol stattgefunden. Im GC-MS-Spektrum der in Toluol gelösten Mischung findet man neben dem Edukt außerdem noch ein Molekül mit der molaren Masse 92.1 g/mol. Allerdings kann diese Molekülmasse keinem Addukt zugeordnet werden. Aber auch hier hat keine Reaktion zwischen dem Silan und dem Polyethylenglykol stattge-

funden, was an der Größe des Polyethylenglykols liegen dürfte. Bei größeren PEG-Molekülen bildet sich eine Mäander-Struktur aus, welche ebenso zu einer geringeren Verfügbarkeit der Etherfunktionen führt. Das Silan und das FeCl_3 sind somit sterisch gehindert und können daher keine Reaktion mit dem Polyethylenglykol eingehen.

3.2. Reaktionen von Alkinen mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ oder $\text{Co}(\text{acac})_3$

Das Ziel dieser folgenden Versuche bestand darin, festzustellen, ob diverse Alkine mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ oder $\text{Co}(\text{acac})_3$ in einer Carbometallierungs-Reaktion reagieren.

3.2.1. Reaktion von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat



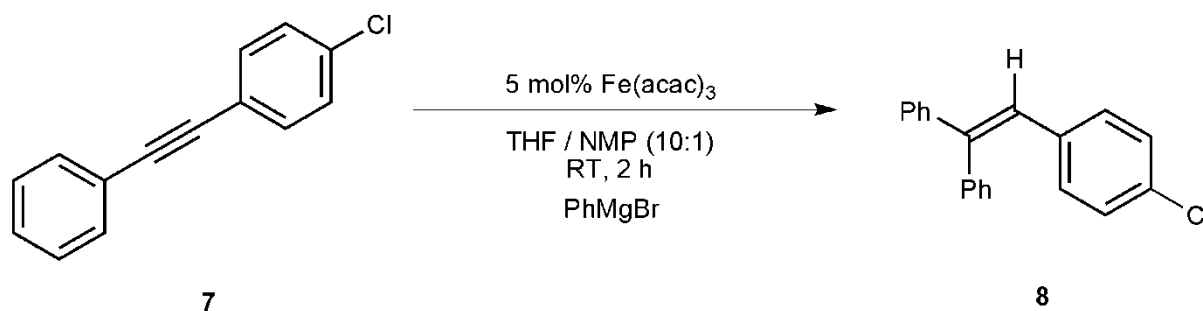
Schema 7: Reaktion von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Es wurde die Reaktion von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ untersucht. Versetzt man eine Lösung von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ und NMP in THF bei Raumtemperatur mit Phenylmagnesiumbromid und rührt diese zwei Stunden bei Raumtemperatur, so findet man nach anschließender Aufarbeitung im GC-MS-Spektrum sehr wenig von Produkt **6**. Allerdings war der Umsatz hier nur sehr gering.

Verantwortlich für die schlechte Ausbeute an Produkt **6** ist scheinbar das Fehlen eines Kupfer-Co-Katalysators, der für eine höhere Ausbeute unbedingt notwendig ist. Allerdings hat die

Reaktion teilweise funktioniert. Wenn die Reaktionsbedingungen optimiert werden können, wäre es eventuell möglich, auf Kupferorganyle zu verzichten.

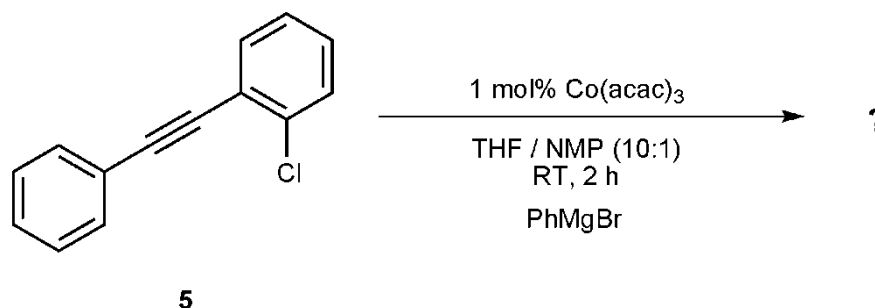
3.2.2. Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat



Schema 8: Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Fe(acac)₃.

Ebenso wurde die Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Fe(acac)₃ untersucht. Versetzt man eine Lösung von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**), Fe(acac)₃ und NMP in THF bei Raumtemperatur mit Phenylmagnesiumbromid und rührt diese zwei Stunden bei Raumtemperatur, so findet man nach anschließender Aufarbeitung im GC-MS-Spektrum auch nur sehr wenig von Produkt **8**. Auch hier war der Umsatz nur sehr gering. Hier verhält es sich ähnlich wie bei der obigen Reaktion. Ein Wechsel des Alkins führt nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute. Diese Reaktion würde bei Verwendung eines Kupferorganyls vermutlich ebenfalls höhere Ausbeuten erzielen. Aber auch hier gilt es, durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen den Co-Katalysator zu vermeiden.

3.2.3. Reaktion von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat

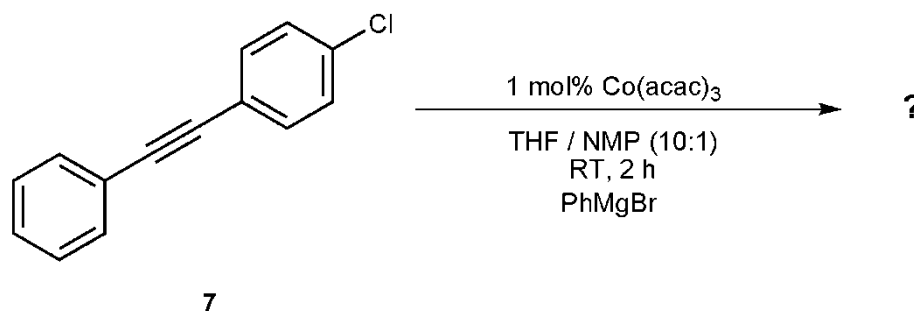


Schema 9: Reaktion von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von $\text{Co}(\text{acac})_3$.

Es sollte untersucht werden, ob diese Reaktion auch Cobalt-katalysiert abläuft. Versetzt man eine Lösung von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**), $\text{Co}(\text{acac})_3$ und NMP in THF bei Raumtemperatur mit Phenylmagnesiumbromid und rührt diese zwei Stunden bei Raumtemperatur, so findet man nach anschließender Aufarbeitung im GC-MS-Spektrum allerdings kein Produkt. Das Alkin wurde also nicht umgesetzt.

Bei Verwendung eines Cobaltsalzes als Präkatalysator funktioniert diese Reaktion also nicht. Dies resultiert wohl nicht aus der Menge des verwendeten Cobaltsalzes, vielmehr reagiert das Cobaltsalz in keiner Weise mit der Grignard-Verbindung.

3.2.4. Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat



Schema 10: Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von $\text{Co}(\text{acac})_3$.

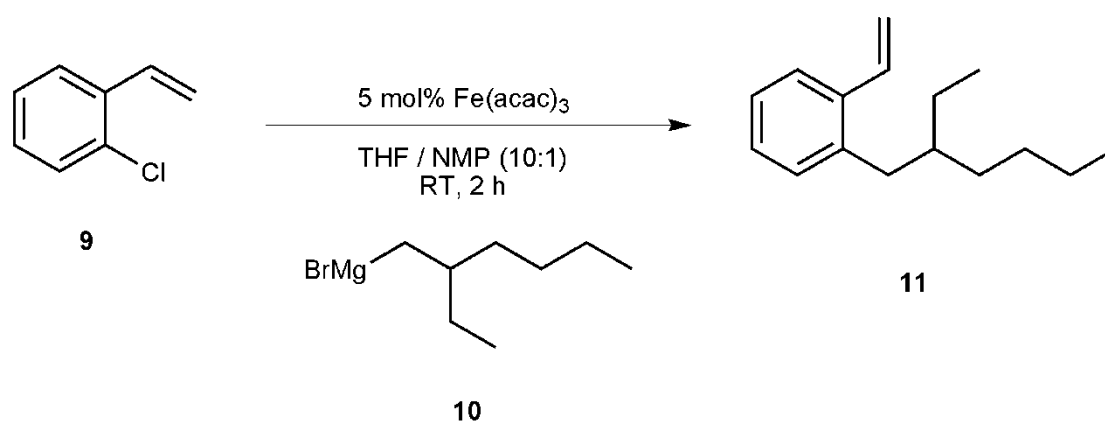
Ebenso wurde die Reaktion von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von $\text{Co}(\text{acac})_3$ untersucht. Versetzt man eine Lösung von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**7**), $\text{Co}(\text{acac})_3$ und NMP in THF bei Raumtemperatur mit Phenylmagnesiumbromid und rührt diese zwei Stunden bei Raumtemperatur, so findet man nach anschließender Aufarbeitung im GC-MS-Spektrum wie in der obigen Reaktion kein Produkt. Auch hier wurde das Alkin nicht umgesetzt.

Auch ein Wechsel des Alkins führt in diesem Fall zu keiner Verbesserung der Reaktion. Cobaltsalze sind für diese Reaktion somit nicht geeignet.

3.3. Reaktionen von o-Chlorstyrolen mit Grignardverbindungen in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Das Ziel dieser folgenden Versuche bestand darin, festzustellen, mit welchen Ausbeuten diverse o-Chlorstyrole mit Grignardverbindungen in unterschiedlichen Verhältnissen in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ reagieren.

3.3.1. Reaktion von o-Chlorstyrol (9) mit 2-Ethylhexylmagnesiumbromid (10)



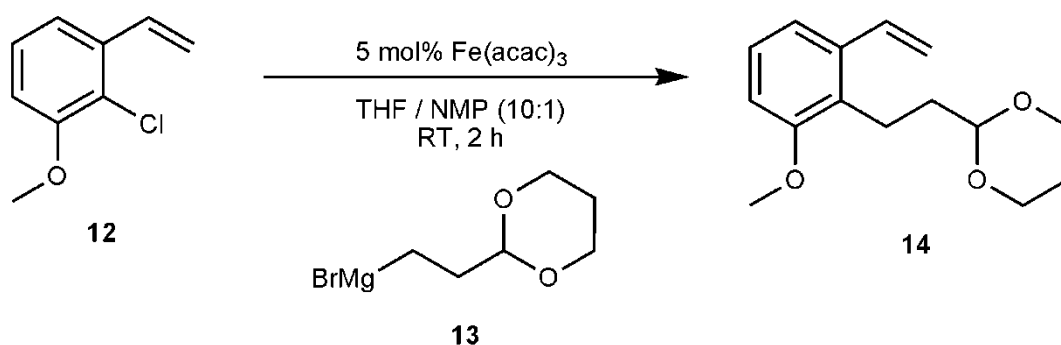
Schema 11: Reaktion von o-Chlorstyrol (9) mit 2-Ethylhexylmagnesiumbromid (10).

Es wurde die Reaktion von o-Chlorstyrol (9) mit 2-Ethylhexylmagnesiumbromid (10) untersucht. Versetzt man eine Lösung von o-Chlorstyrol (9), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ und NMP in THF bei Raumtemperatur mit 2-Ethylhexylmagnesiumbromid (10) und rührt diese zwei Stunden lang, so ergeben sich nach Auswertung der GC-FID-Spektren eine Ausbeute von 75% bei 1.5 Äquivalenten Grignard und 45% bei 1.2 Äquivalenten Grignard.

Es wird eine Koordination des Olefins an den Katalysator und eine anschließende haptotrope Wanderung des Katalysators entlang des konjugierten π -Systems in eine proximale Position zur C-Cl-Bindung postuliert.^[6]

In diesem Fall ist die Ausbeute stark von der Menge an eingesetztem Grignard abhängig, da der Katalysator hier auf Grund einer weniger hohen Elektronendichte als bei der nachfolgenden Reaktion nicht so gut stabilisiert wird.

3.3.2. Reaktion von 2-Chlor-3-methoxystyrol (**12**) mit (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromid (**13**)



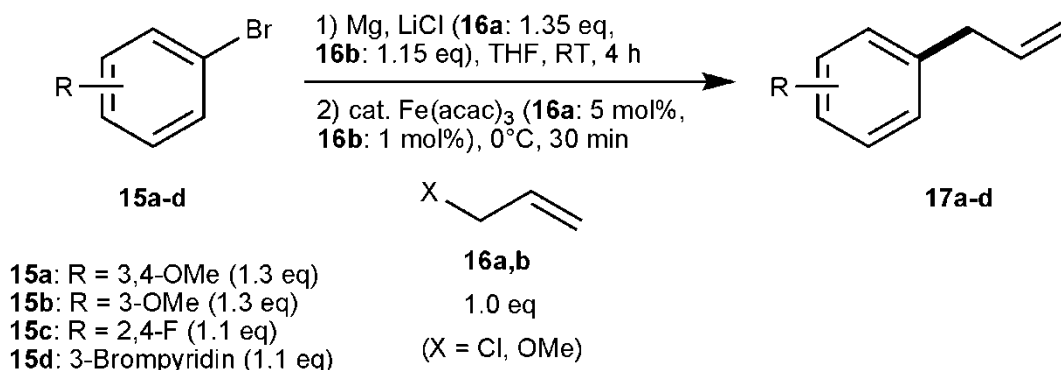
Schema 12: Reaktion von 2-Chlor-3-methoxystyrol (**12**) mit (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromid (**13**).

Ebenso wurde die Reaktion von 2-Chlor-3-methoxystyrol (**12**) mit (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromid (**13**) untersucht. Versetzt man eine Lösung von 2-Chlor-3-methoxystyrol (**12**), Fe(acac)₃ und NMP in THF bei Raumtemperatur mit (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromid (**13**) und rührt diese zwei Stunden lang, so ergeben sich nach Auswertung der GC-FID-Spektren eine Ausbeute von 82% bei 1.5 Äquivalenten Grignard und 80% bei 1.2 Äquivalenten Grignard.

Im Gegensatz zur obigen Reaktion ist hier die Ausbeute nicht von der Menge an eingesetztem Grignard abhängig, da durch den +M-Effekt der Methoxygruppe die Elektronendichte im konjugierten π -System erhöht wird und somit die Koordination des Katalysators stabilisiert wird.

3.4. Reaktionen von Arylmagnesiumbromiden mit Allyl-Elektrophilen in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Das Ziel dieser Versuche bestand darin, Arylbromide über deren Grignardverbindung mit Allyl-Elektrophilen umzusetzen.



Schema 13: Reaktionen von substituierten Arylbromiden mit Elektrophilen nach erfolgter Grignardbildung.

Es wurden vier Kupplungsreaktionen von diversen Arylmagnesiumbromiden mit Allyl-Elektrophilen durchgeführt. Dabei wurden 4-Bromveratrol (**15a**), 3-Bromanisol (**15b**), 1-Brom-2,4-Difluorbenzol (**15c**) und 3-Brompyridin (**15d**) mit Magnesium zu Grignardverbindungen umgesetzt und dann mit Allylmethylether (**16a**) bzw. Allylchlorid (**16b**) umgesetzt.

Versetzt man die Grignardverbindung bei 0°C mit einer $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Lösung in THF, wird zunächst durch Reduktion der Fe^{III} -Spezies die katalytisch aktive Spezies generiert. Dann erfolgt durch Zugabe des Allyl-Elektrophils eine Eisen-katalysierte Kreuzkupplung.

Nach Quenchen der Reaktionsmischung, säulenchromatographischer Auftrennung und fraktionierender Destillation, im Falle der Produkte **17a** und **17b**, wurden die Lösungen GC-MS- und NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei ergab sich, dass in allen Fällen das jeweilige Produkt gebildet wurde. Sowohl im GC-MS-Spektrum als auch im NMR-Spektrum des Produktes **17b** sieht man, dass das Produkt in zwei Isomeren gebildet wurde. Diese Isomere ließen sich sowohl säulenchromatographisch als auch destillativ nicht voneinander trennen. Das GC-MS-Spektrum des Produktes **17c** zeigt im Gegensatz zu den anderen Spektren, dass hier verhältnismäßig viel von der Biphenyl-Spezies gebildet wurde. Die GC-MS-Spektren der Produkte **17a** und **17d** zeigen jeweils nur das gewünschte Produkt.

Die geringen Ausbeuten der Produkte lassen sich in jedem Falle und ganz besonders im Falle des Produktes **17c** der Bildung einer Biaryl-Spezies zuordnen. Im Falle der Produkte **17a** und

17b führt vermutlich der zusätzliche Schritt einer Destillation zu Ausbeuteverlusten. Bei Produkt **17b** ist außerdem noch ein zweites Isomer gebildet worden, was ebenso zu einer Verringerung der Ausbeute führt. Im Falle der Produkte **17c** und **17d** ist die geringe Ausbeute wohl auch darauf zurückzuführen, dass zu wenig Grignard eingesetzt wurde.

In den NMR-Spektren von **17a** und **17c** sind Signale von Aceton bei 2.16 ppm, in den Spektren von **17b** und **17d** Signale von Ethylacetat bei 1.26 ppm (t), 2.05 ppm (s) und 4.13 ppm (q) zu erkennen. Die Signale von Aceton sind darauf zurückzuführen, dass die verwendeten NMR-Röhrchen noch nicht komplett trocken waren. Das Ethylacetat stammt aus dem für die Säulenchromatographie verwendeten Laufmittel. Abgesehen von diesen Signalen waren alle anderen Signale den jeweiligen Produkten zuzuordnen.

4. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Eisensalze sich generell gut als Präkatalysatoren für die untersuchten Reaktionen eignen. Jedoch müssen die Ausbeuten noch optimiert werden. Erstrebenswert wäre es, dies auch bei geringeren Mengen des verwendeten Eisensalzes zu erreichen. Dies kann durch die Verwendung eines anderen Eisensalzes geschehen oder aber auch durch eine Verbesserung der Reaktionsbedingungen, z.B. Variation der Reaktionstemperatur oder Variation des Verhältnisses der eingesetzten Edukte.

Die Untersuchungen mit dem Cobaltsalz als Präkatalysator haben gezeigt, dass Alkine keine Reaktion in deren Anwesenheit eingehen. Allerdings ist auch das Eisen hier nicht sehr viel besser geeignet. Bis dato ist bei diesen Reaktionen Kupfer als Co-Katalysator notwendig.

Es ist also notwendig, neue Katalysatorsysteme zu entwickeln, die in diesen Reaktionen als ein effektiver Präkatalysator fungieren können.

5. Experimenteller Teil

5.1. Umsetzungen von Chlorsilanen mit Ethern in Gegenwart von FeCl_3

5.1.1. Umsetzung von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (1) mit Methyl-*tert*-butylether

In einem ausgeheizten Zentrifugenglas wurden 754 mg (5 mmol) *tert*-Butylchlorodimethylsilan und 8 mg (0.05 mmol) FeCl_3 in 2 mL (1.48 g, 16.5 mmol) Methyl-*tert*-butylether gelöst. Die Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wurden 2 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung unter starkem Rühren zugegeben, 10 Minuten gerührt und mit Ethylacetat extrahiert.

Analytische Daten:

GC-MS m/z : 150.0 (1, 2.6 min), 146.1 (2, 2.5 min), 132.0 ($^t\text{BuOH}$, 2.7 min)

5.1.2. Umsetzung von Chlorotrimethylsilan (3) mit Methyl-*tert*-butylether

In einem ausgeheizten Zentrifugenglas wurden 450 μL (543 mg, 5 mmol) Chlorotrimethylsilan und 8 mg (0.05 mmol) FeCl_3 in 2 mL (1.48 g, 16.5 mmol) Methyl-*tert*-butylether gelöst. Die Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wurden 2 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung unter starkem Rühren zugegeben, 10 Minuten gerührt und mit Ethylacetat extrahiert.

Analytische Daten:

GC-MS m/z : 221.1 (3.3 min), 207.0 (2.9 min), 147.1 (4b, 2.4 min)

5.1.3. Umsetzung von *tert*-Butylchlorodimethylsilan (1) mit Polyethylenglykol

In einem ausgeheizten Zentrifugenglas wurden 754 mg (5 mmol) *tert*-Butylchlorodimethylsilan und 80 mg ($M \approx 8000$ g/mol; 0.01 mmol) Polyethylenglykol und 14 mg (0.09 mmol) FeCl_3 in wenig Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde anschließend bei 40°C über Nacht gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wurden 2 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung unter starkem Rühren zugegeben, 10 Minuten gerührt und mit Ethylacetat extrahiert.

Analytische Daten:

GC-MS m/z : 150.1 (1, 2.6 min)

5.2. Umsetzungen von Alkinen mit Phenylmagnesiumumbromid in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ oder $\text{Co}(\text{acac})_3$

5.2.1. Umsetzung von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (5) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat

In einem ausgeheizten Zentrifugenglas wurden 100 mg (0.5 mmol) 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol und 8.5 mg (0.025 mmol) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in 2 mL THF vorgelegt und mit 0.2 mL NMP versetzt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 0.6 mL einer 1-molaren Lösung Phenylmagnesiumbromid (0.6 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden unter starkem Rühren 2 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung und 125 μL (0.45 mmol) *n*-Pentadecan zugegeben, 10 Minuten lang gerührt und mit Ethylacetat extrahiert.

Analytische Daten:

GC-MS m/z : 290.1 (6, 11.2 min), 212.0 (5, 9.6 min), 212.0 ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, 7.7 min)

5.2.2. Umsetzung von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (**7**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat

In einem ausgeheizten Zentrifugenglas wurden 100 mg (0.5 mmol) 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol und 8.5 mg (0.025 mmol) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in 2 mL THF vorgelegt und mit 0.2 mL NMP versetzt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 0.6 mL einer 1-molaren Lösung Phenylmagnesiumbromid (0.6 mmol) gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden unter starkem Rühren 2 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung und 125 μL (0.45 mmol) n-Pentadecan zugegeben, 10 Minuten lang gerührt und mit Ethylacetat extrahiert.

Analytische Daten:

GC-MS m/z : 290.1 (**8**, 11.5 min), 212.0 (**5**, 9.6 min), 212.0 ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, 7.7 min)

5.2.3. Umsetzung von 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol (**5**) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat

In einem ausgeheizten Zentrifugenglas wurden 100 mg (0.5 mmol) 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol und 1.75 mg (0.005 mmol) $\text{Co}(\text{acac})_3$ in 2 mL THF vorgelegt und mit 0.2 mL NMP versetzt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 0.6 mL einer 1-molaren Lösung Phenylmagnesiumbromid (0.6 mmol) gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

Nach zwei Stunden wurden unter starkem Rühren 2 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung und 125 μL (0.45 mmol) n-Pentadecan zugegeben, 10 Minuten gerührt und mit Ethylacetat extrahiert.

Analytische Daten:

GC-MS m/z : 212.0 (**5**, 9.6 min), 212.0 ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, 7.7 min)

5.2.4. Umsetzung von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol (7) mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cobalt(III)-acetylacetonat

In einem ausgeheizten Zentrifugenglas wurden 100 mg (0.5 mmol) 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol und 1.75 mg (0.005 mmol) $\text{Co}(\text{acac})_3$ in 2 mL THF vorgelegt und mit 0.2 mL NMP versetzt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 0.6 mL einer 1-molaren Lösung Phenylmagnesiumbromid (0.6 mmol) gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

Nach zwei Stunden wurden unter starkem Rühren 2 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung und 125 μL (0.45 mmol) n-Pentadecan zugegeben, 10 Minuten gerührt und mit Ethylacetat extrahiert.

Analytische Daten:

GC-MS m/z : 212.0 (5, 9.6 min), 212.0 ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, 7.7 min)

5.3. Umsetzungen von o-Chlorstyrolen mit Grignardverbindungen in Gegenwart von Fe(acac)₃

5.3.1. Umsetzung von o-Chlorstyrol (9) mit 2-Ethylhexylmagnesiumbromid (10)

In zwei ausgeheizten 25 mL-Kolben wurden jeweils 18 mg (0.05 mmol) Fe(acac)₃ in 4 mL THF gelöst und mit 0.4 mL NMP versetzt. Zu jeder dieser Lösungen wurden 130 µL (139 mg, 1 mmol) o-Chlorstyrol gegeben. Anschließend wurden bei Raumtemperatur a) 0.5 mL (0.5 mmol) b) 0.2 mL (0.2 mmol) einer 1-molaren Lösung des 2-Ethylhexylmagnesiumbromids unter Rühren in einem Schuss zugegeben. Ein weiterer Milliliter (1.0 mmol) wurde innerhalb von 80 Minuten zugegeben.

Danach wurden die Reaktionsmischungen für weitere 40 Minuten (also insgesamt zwei Stunden) bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wurden 2 mL einer gesättigten Na₂CO₃-Lösung und 275 µL (1 mmol) n-Pentadecan als interner Standard unter starkem Rühren zugegeben und 10 Minuten lang gerührt. Anschließend wurden die Produkte mit Ethylacetat extrahiert.

GC-Ausbeute: a) 75 % b) 45 %

5.3.2. Umsetzung von 2-Chlor-3-methoxystyrol (12) mit (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromid (13)

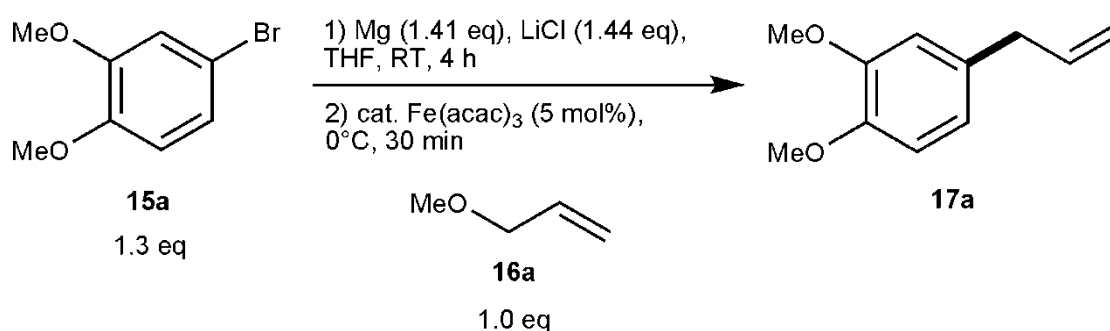
In zwei ausgeheizten 10 mL-Kolben wurden jeweils 17 mg (0.05 mmol) Fe(acac)₃ in 4 mL THF gelöst und mit 0.4 mL NMP versetzt. Zu jeder dieser Lösungen wurden 169 mg (1 mmol) 2-Chlor-3-methoxystyrol gegeben. Anschließend wurden bei Raumtemperatur a) 1 mL (0.5 mmol) b) 0.4 mL (0.2 mmol) einer 0.5-molaren Lösung des (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromids unter Rühren in einem Schuss zugegeben. Zwei weitere Milliliter (1 mmol) wurden innerhalb von 80 Minuten zugegeben. Danach wurden die Reaktionsmischungen für weitere 40 Minuten (also insgesamt zwei Stunden) bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wurden 2 mL einer gesättigten Na₂CO₃-Lösung und 275 µL (1 mmol) n-Pentadecan als interner Standard unter starkem Rühren zugegeben und 10 Minuten lang gerührt. Anschließend wurden die Produkte mit Ethylacetat extrahiert.

GC-Ausbeute: a) 82 % b) 80 %

5.4. Bildung von Arylmagnesiumbromiden aus den Arylbromiden und anschließende Allylierung in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{acac})_3$

5.4.1 Umsetzung von 4-Bromveratrol (15a) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylmethylether (16a)



Schema 14: Reaktion von 4-Bromveratrol (15a) zu 4-Allylveratrol (17a).

In einem ausgeheizten 50 mL-Schlenkkolben wurden 343 mg Magnesiumspäne (14.1 mmol, 1.41 eq) und 611 mg Lithiumchlorid (14.4 mmol, 1.44 eq) vorgelegt. Der Kolben wurde unter Vakuum und Rühren drei Minuten lang mit der Heißluftpistole erhitzt, um Feuchtigkeitsspuren aus dem Lithiumchlorid zu entfernen.

Nach Abkühlen wurde das Gemisch in 26 mL THF gelöst und anschließend mit 1.87 mL (2.82 g, 13 mmol, 1.3 eq) 4-Bromveratrol versetzt und vier Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Mischung braun.

Danach wurde unter Kühlung im Eisbad 5 mL einer 0.1-molaren Lösung von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in THF zugegeben und drei Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Hilfe einer Hamilton-Spritze mit 0.94 mL (721 mg, 10 mmol, 1.0 eq) Allylmethylether versetzt und 30 Minuten lang gerührt.

Anschließend wurden zum Quenchen der Reaktion etwa 10 mL einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung unter starkem Rühren zugegeben. Dann wurde die organische Phase abdekantiert und die wässrige Phase viermal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Natriumsulfat getrocknet, das Natriumsulfat danach abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wurde auf eine mit Kieselgel gepackte Säule (Durchmesser: 3 cm, Länge: 25 cm) aufgetragen. Als Laufmittel wurde eine Mischung von Pentan/Ethylacetat im Verhältnis 1:1 verwendet. Fraktionen, bei denen neben dem gewünschten Produkt noch Spuren von Nebenprodukten enthalten waren, wurden zusammengefasst, unter vermindertem Druck destilliert und das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt eine gelbe Flüssigkeit.

Destillationsprotokoll:

Ölbadtemperatur: 100°C, Druck: 1.4 mbar

Siedepunkt: 68-70°C

Gesamtausbeute: 256.5 mg (1.44 mmol, 14%)

Analytische Daten:

DC (Pentan/Ethylacetat 1/1)

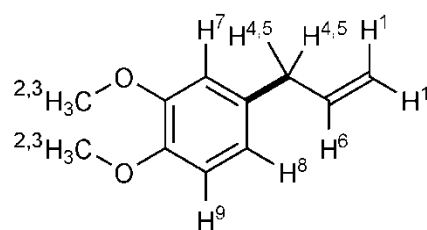
R_f (**17a**): 0.72

GC-MS

m/z: 178.1 (**17a**, 7.3 min)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

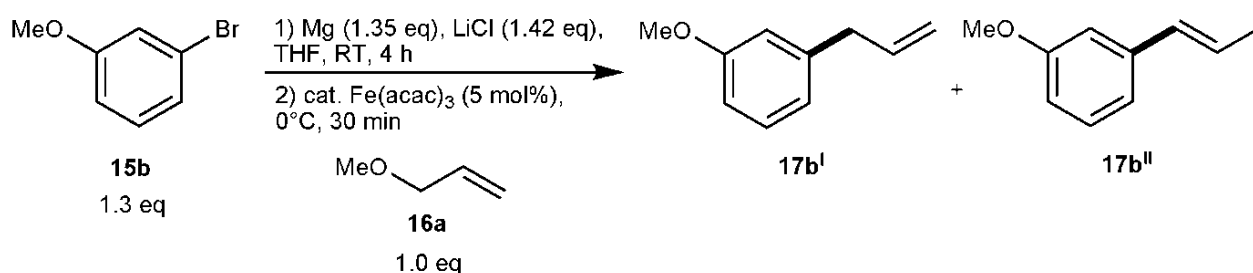
δ[ppm] = 6.80 (d, 1H, *J*_{H,H} = 7.9 Hz, **9**), 6.74 (d, 1H, *J*_{H,H} = 1.9 Hz, **8**), 6.71 (s, 1H, **7**), 5.96 (ddt, 1H, *J*_{H,H} = 16.8, 10.1, 6.7 Hz, **6**), 5.10 (m, 1H, **4,5**), 5.06 (m, 1H, **4,5**), 3.86 (s, 3H, **2,3**), 3.85 (s, 3H, **2,3**), 3.33 (d, 2H, *J*_{H,H} = 6.4 Hz, **1**).



17a



5.4.2 Umsetzung von 3-Bromanisol (**15b**) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylmethylether (**16a**)



Schema 15: Reaktion von 3-Bromanisol (**15b**) zu 3-Allylanisol (**17b^I**) und dem Isomer 3-Propenylanisol (**17b^{II}**).

In einem ausgeheizten 50 mL-Schlenkkolben wurden 328 mg Magnesiumspäne (13.5 mmol, 1.35 eq) und 601 mg Lithiumchlorid (14.2 mmol, 1.42 eq) vorgelegt. Der Kolben wurde unter Vakuum und Rühren drei Minuten lang mit der Heißluftpistole erhitzt, um Feuchtigkeitsspuren aus dem Lithiumchlorid zu entfernen.

Nach Abkühlen wurde das Gemisch in 26 mL THF gelöst und anschließend mit 1.63 mL (2.43 g, 13 mmol, 1.3 eq) 3-Bromanisol versetzt und vier Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Mischung braun.

Danach wurde unter Kühlung im Eisbad 5 mL einer 0.1-molaren Lösung von Fe(acac)₃ in THF zugegeben und drei Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Hilfe einer Hamilton-Spritze mit 0.94 mL (721 mg, 10 mmol, 1.0 eq) Allylmethylether versetzt und 30 Minuten lang gerührt.

Anschließend wurden zum Quenchen der Reaktion etwa 10 mL einer gesättigten NaHCO₃-Lösung unter starkem Rühren zugegeben. Dann wurde die organische Phase abdekantiert und die wässrige Phase viermal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Natriumsulfat getrocknet, das Natriumsulfat danach abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wurde auf eine mit Kieselgel gepackte Säule (Durchmesser: 3 cm, Länge: 20 cm) aufgetragen. Als Laufmittel wurde eine Mischung von Pentan/Ethylacetat im Verhältnis 95:5 verwendet. Die Fraktionen mit dem Isomergemisch des Produkts wurden vereinigt, unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert und das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt eine gelbe Flüssigkeit.

Destillationsprotokoll:

Ölbadtemperatur: 90°C, Druck: 1.2 mbar

Siedepunkte: 1. Fraktion: 43-45°C

2. Fraktion: 53°C

Gesamtausbeute (Isomergemisch): 460.4 mg (3.1 mmol, 31%)

Analytische Daten:

DC (Pentan/Ethylacetat 95/5)

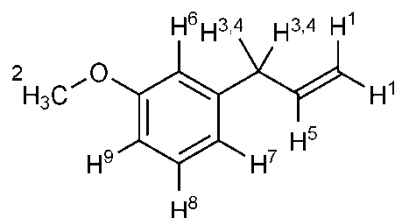
R_f (**17b^I** & **17b^{II}**): 0.62

GC-MS

m/z : 148.1 (**17b^I** oder **17b^{II}**, 6.1 min) 148.1 (**17b^I** oder **17b^{II}**, 6.6 min)

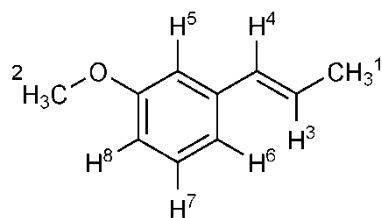
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

17b^I: δ [ppm] = 6.93 (m, 1H, **9**), 6.80 (m, 1H, **6**), 6.75 (m, 2H, **7,8**), 5.97 (ddt, 1H, $J_{H,H} = 16.8, 10.1, 6.8$ Hz, **5**), 5.12 (m, 1H, **3,4**), 5.07 (m, 1H, **3,4**), 3.80 (s, 3H, **2**), 3.37 (d, 2H, $J_{H,H} = 6.6$ Hz, **1**).



17b^I

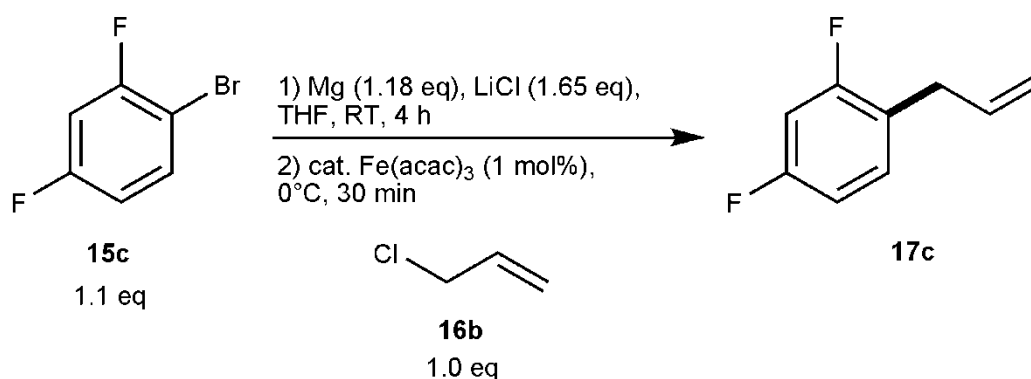
17b^{II}: δ [ppm] = 7.21 (m, 4H, **5-8**), 6.38 (dd, 1H, $J_{H,H} = 15.7, 1.4$ Hz, **4**), 6.24 (dq, 1H, $J_{H,H} = 15.7, 6.5$ Hz, **3**), 3.81 (s, 3H, **2**), 1.88 (dd, 3H, $J_{H,H} = 6.5, 1.5$ Hz, **1**).



17b^{II}

C₁₀H₁₂O

5.4.3 Umsetzung von 1-Brom-2,4-Difluorbenzol (15c) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylchlorid(16b)



Schema 16: Reaktion von 1-Brom-2,4-Difluorbenzol (15c) zu 1-Allyl-2,4-difluorobenzol (17c).

In einem ausgeheizten 50 mL-Schlenkkolben wurden 286 mg Magnesiumspäne (11.8 mmol, 1.18 eq) und 700 mg Lithiumchlorid (16.5 mmol, 1.65 eq) vorgelegt. Der Kolben wurde unter Vakuum und Rühren drei Minuten lang mit der Heißluftpistole erhitzt, um Feuchtigkeitsspuren aus dem Lithiumchlorid zu entfernen.

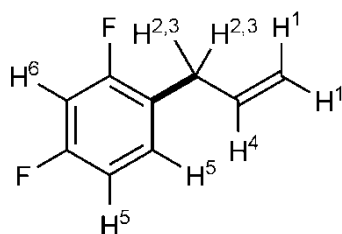
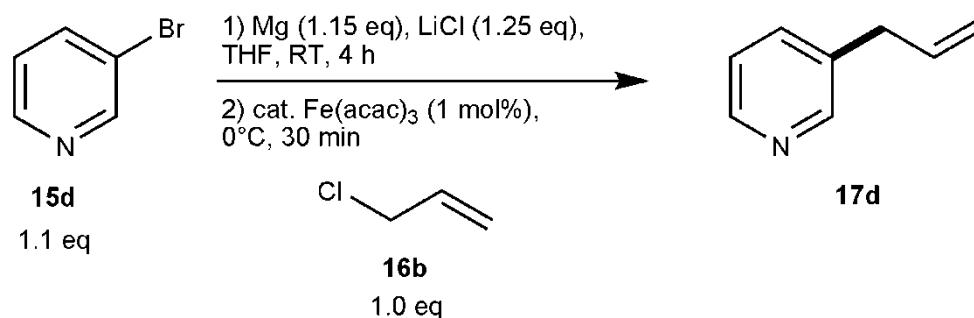
Nach Abkühlen wurde das Gemisch in 22 mL THF gelöst und anschließend mit 1.24 mL (2.12 g, 11 mmol, 1.1 eq) 1-Brom-2,4-Difluorbenzol versetzt und vier Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Mischung braun.

Danach wurde unter Kühlung im Eisbad 1 mL einer 0.1-molaren Lösung von Fe(acac)₃ in THF zugegeben und drei Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Hilfe einer Hamilton-Spritze mit 0.81 mL (765 mg, 10 mmol, 1.0 eq) Allylchlorid versetzt und 30 Minuten lang gerührt.

Anschließend wurden zum Quenchen der Reaktion etwa 10 mL einer gesättigten NaHCO₃-Lösung unter starkem Rühren zugegeben. Dann wurde die organische Phase abdekantiert und die wässrige Phase viermal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Natriumsulfat getrocknet, das Natriumsulfat danach abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wurde auf eine mit Kieselgel gepackte Säule (Durchmesser: 3 cm, Länge: 20 cm) aufgetragen. Als Laufmittel wurde Pentan verwendet. Gleiche Fraktionen wurden vereinigt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt eine gelbe Flüssigkeit.

Gesamtausbeute: 384.3 mg (2.5 mmol, 25%)

Analytische Daten:**DC(Pentan)** R_f (**17c**): 0.69**GC-MS** m/z : 226.1 (Biphenyl-Spezies, 6.6 min), 154.1 (**17c**, 4.1 min) **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.13 (m, 1H, **6**), 6.79 (m, 2H, **5**), 5.92 (ddt, 1H, $J_{\text{H,H}} = 16.7, 10.2, 6.5$ Hz, **4**), 5.08 (m, 1H, **2,3**), 5.03 (m, 1H, **2,3**), 3.36 (d, 2H, $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, **1**).**17c** $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_2$ **5.4.4 Umsetzung von 3-Brompyridin (15d) mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Allylchlorid (16b)****Schema 17:** Reaktion von 3-Brompyridin (**15d**) zu 3-Allylpyridin (**17d**).

In einem ausgeheizten 50 mL-Schlenkkolben wurden 280 mg Magnesiumspäne (11.5 mmol, 1.15 eq) und 528 mg Lithiumchlorid (12.5 mmol, 1.25 eq) vorgelegt. Der Kolben wurde unter Vakuum und Rühren drei Minuten lang mit der Heißluftpistole erhitzt, um Feuchtigkeitsspuren aus dem Lithiumchlorid zu entfernen.

Nach Abkühlen wurde das Gemisch in 22 mL THF gelöst und anschließend mit 1.06 mL (1.74 g, 11 mmol, 1.1 eq) 3-Brompyridin versetzt und vier Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Mischung schwarz.

Danach wurde unter Kühlung im Eisbad 1 mL einer 0.1-molaren Lösung von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in THF zugegeben und drei Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Hilfe

einer Hamilton-Spritze mit 0.81 mL (765 mg, 10 mmol, 1.0 eq) Allylchlorid versetzt und 30 Minuten lang gerührt.

Anschließend wurden zum Quenchen der Reaktion etwa 10 mL einer gesättigten NaHCO₃-Lösung unter starkem Rühren zugegeben. Dann wurde die organische Phase abdekantiert und die wässrige Phase viermal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Natriumsulfat getrocknet, das Natriumsulfat danach abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wurde auf eine mit Kieselgel gepackte Säule (Durchmesser: 3 cm, Länge: 25 cm) aufgetragen. Als Laufmittel wurde eine Mischung von Pentan/Ethylacetat im Verhältnis 1:1 verwendet. Zusätzlich wurde das Laufmittel mit 1% Methanol versetzt. Gleiche Fraktionen wurden vereinigt und das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt eine orange Flüssigkeit.

Gesamtausbeute: 224.7 mg (1.9 mmol, 19%)

Analytische Daten:

DC(Pentan/Ethylacetat 1/1 +
1% Methanol)

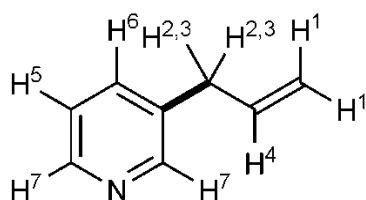
R_f(**17d**): 0.48

GC-MS

m/z: 118.1 (**17d**, 5.0 min)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ[ppm] = 8.45 (m, 2H, **7**), 7.49 (d, 1H, *J*_{H,H} = 7.7 Hz, **6**), 7.21 (dd, 2H, *J*_{H,H} = 7.7, 4.8 Hz, **5**), 5.93 (ddt, 1H, *J*_{H,H} = 13.2, 10.1, 6.6 Hz, **4**), 5.11 (m, 1H, **2,3**), 5.06 (m, 1H, **2,3**), 3.38 (d, 2H, *J*_{H,H} = 6.2 Hz, **1**).



17d

C₈H₉N

6. Anhang

6.1. Indizierung der NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett

Die obigen Abkürzungen wurden auch in Kombination verwendet, so bedeutet z. B. „dd“ Dublett von Dubletts, oder „ddt“ Dublett von Dubletts von Triplets.

6.2. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 *tert*-Butylchlorodimethylsilan
- 2 *tert*-Butyl(methoxy)dimethylsilan
- 3 Chlorotrimethylsilan
- 4a Methoxytrimethylsilan
- 4b *tert*-Butoxytrimethylsilan
- 5 1-Chloro-2-(phenylethynyl)benzol
- 6 (2-(2-chlorophenyl)-1,1-diphenylethen
- 7 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzol
- 8 (2-(4-chlorophenyl)-1,1-diphenylethen
- 9 2-Chlorstyrol
- 10 2-Ethylhexylmagnesiumbromid
- 11 2-(2-Ethylhexyl)styrol
- 12 2-Chlor-3-methoxystyrol
- 13 (1,3-Dioxan)-2-ylethylmagnesiumbromid

- 14** 2-(2-Methoxy-6-vinylphenethyl)-1,3-dioxan
- 15a** 4-Bromveratrol
- 15b** 3-Bromanisol
- 15c** 1-Brom-2,4-Difluorbenzol
- 15d** 3-Brompyridin
- 16a** Allylmethylether
- 16b** Allylchlorid
- 17a** 4-Allylveratrol
- 17b^I** 3-Allylanisol
- 17b^{II}** 3-Propenylanisol
- 17c** 1-Allyl-2,4-difluorobenzol
- 17d** 3-Allylpyridin

6.3. Literaturverzeichnis

- [1] R. Wakabayashi, Y. Sugiura, T. Shibue, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10896-10899.
- [2] E. Shirakawa, D. Ikeda, S. Masui, M. Yoshida, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 272–279.
- [3] R. S. Smith and J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 502-509.
- [4] M. Mayer, W. M. Czaplik, A. Jacobi von Wangelin, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2147-2152.
- [5] G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4364-4366.
- [6] S. Gülak, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1386-1390

6.4. Spektren

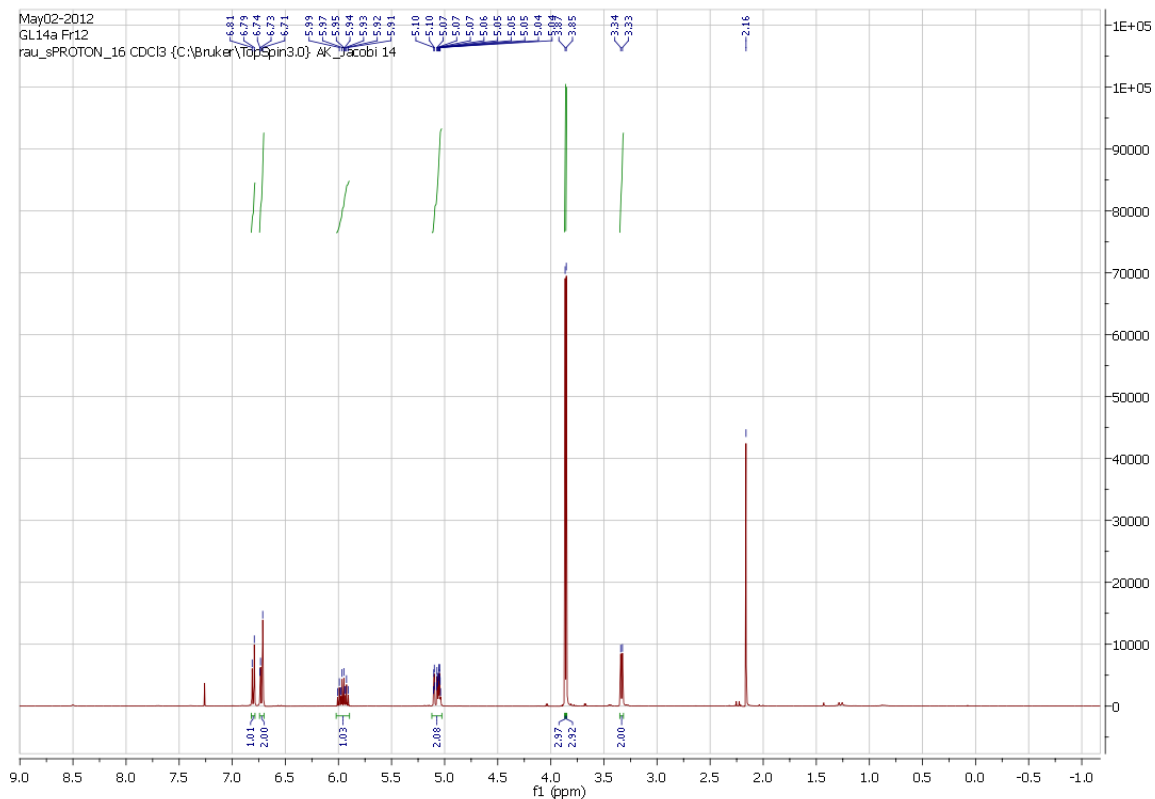


Abbildung 1: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 17a.

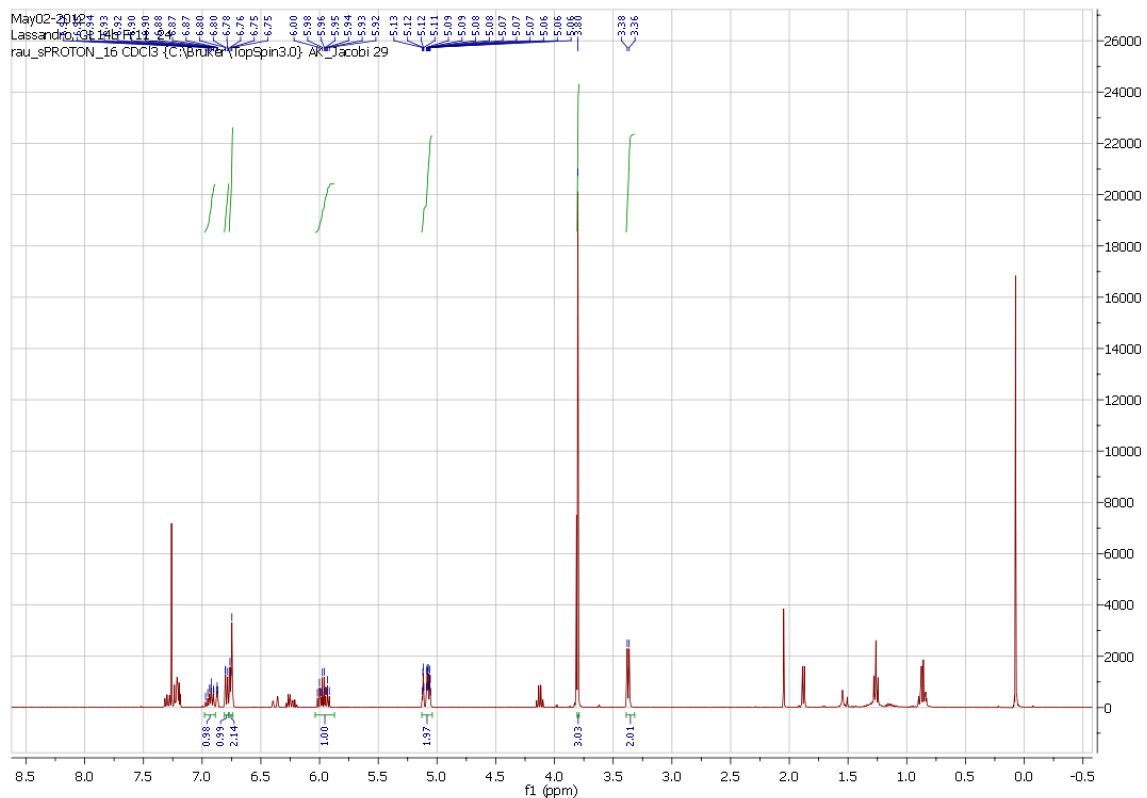


Abbildung 2: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 17b^I und 17b^{II} mit Augenmerk auf 17b^I.

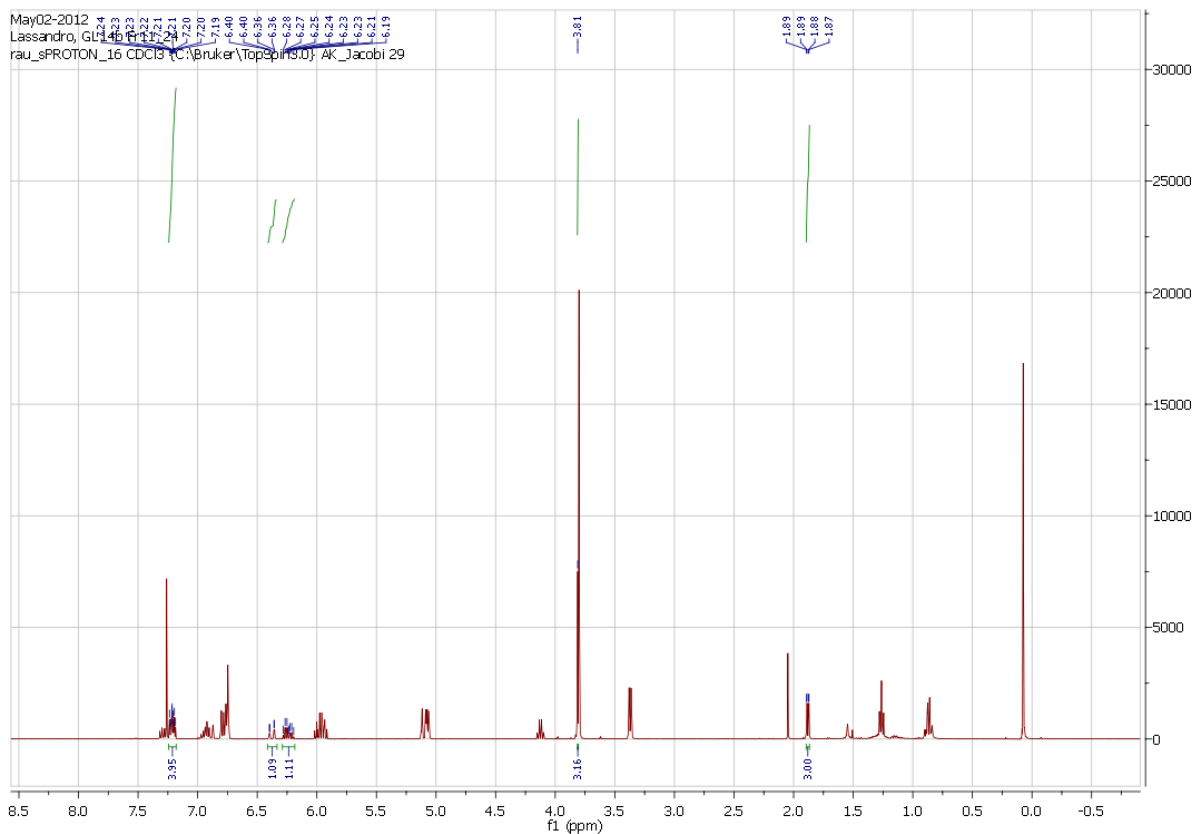


Abbildung 3: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 17b^{I} und 17b^{II} mit Augenmerk auf 17b^{II} .

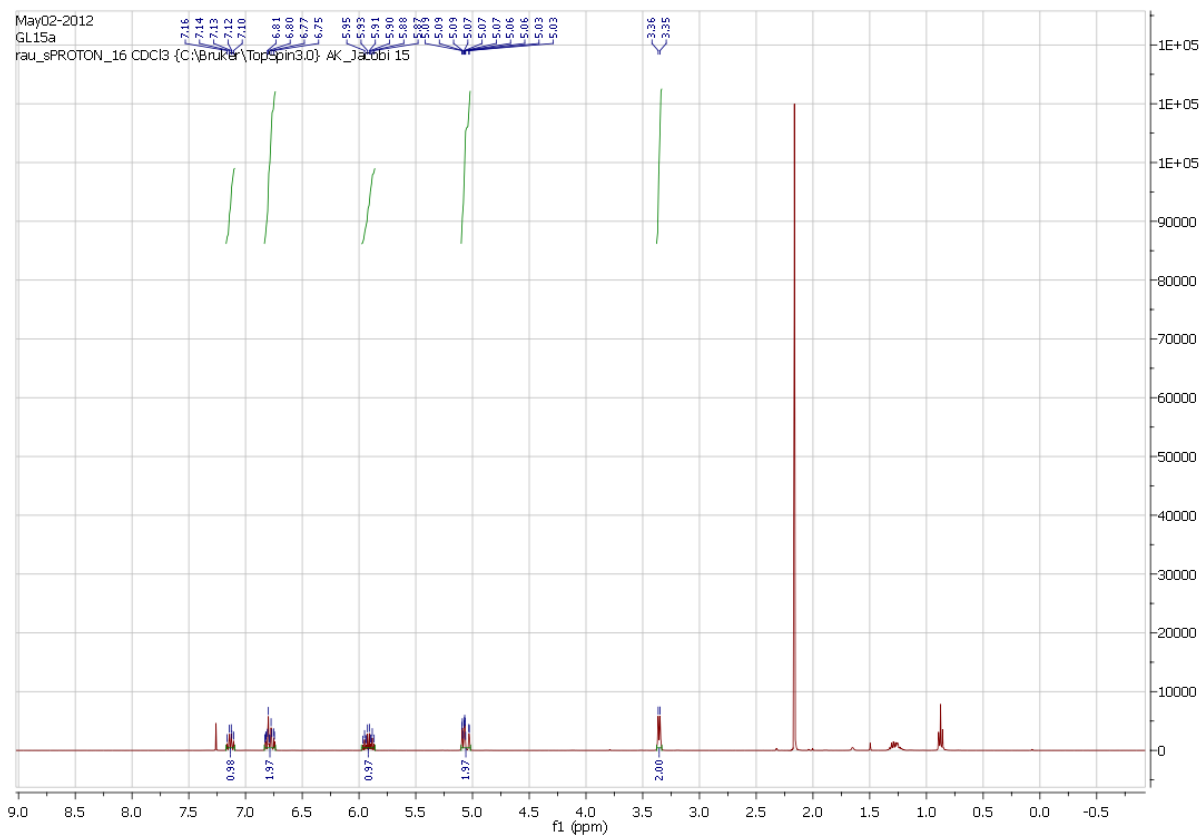


Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 17c .

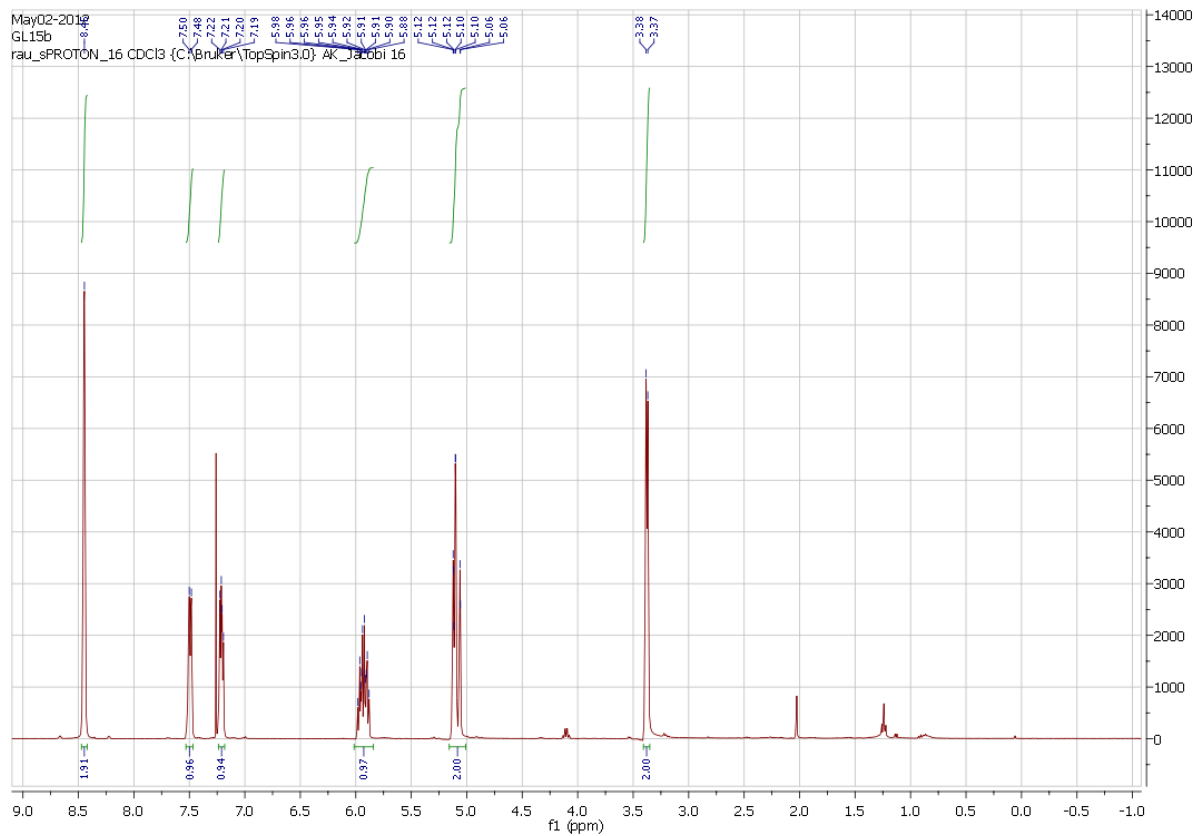


Abbildung 5: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 17d.

Ich habe die Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Regensburg, September 2012