

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	C–H-Bindungsaktivierung	1
1.1.1	Dirigierende Gruppen zur Unterstützung der Regioselektivität für die Funktionalisierung benachbarter C–H-Bindungen	3
1.1.2	Mechanismen der C–H-Bindungsaktivierung	4
1.2	Traceless Directing Groups - C–H-Bindungsaktivierung mit einer entfernbaren dirigierenden Gruppe	7
1.3	Synthese von Cinnolin-Derivaten	9
1.4	SO ₂ -Insertionen ausgehend von DABSO als SO ₂ -Surrogat	12
1.5	Metall katalysierte Trifluoromethylthiolierung	14
1.6	Metall katalysierte Chlorierung	17
2	Motivation	19
2.1	C–H-Bindungsaktivierung an Diazen-Carboxylaten mit anschließender Abspaltung der dirigierenden Gruppe	19
2.2	Selektive Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung für die direkte Synthese von neutralen Cinnolin-Derivaten	19
2.3	Selektive direkte SO ₂ -Insertion durch Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung mit DABSO als SO ₂ -Surrogat	20
2.4	Selektive Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung für die Darstellung von trifluoromethylthiolierten Reaktionsprodukten	21
2.5	Selektive Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung für die Chlorierung von Arenen, Olefinen und Heteroaromaten	22
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Strategie für die Verwendung von Diazen-Carboxylate als neue Traceless-Directing Group	23
3.1.1	Substratsynthese	24
3.1.2	Anwendungsbereich von Diazen-Carboxylaten als Traceless-Directing Group	24

3.2	Strategie für die direkte Synthese von Cinnolin-Derivaten durch Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung	27
3.2.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen für die direkte Darstellung von Cinnolin-Derivaten	29
3.3	Direkte SO ₂ -Insertion durch Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung mit DABSO als SO ₂ -Surrogat	37
3.3.1	Substratsynthese	37
3.3.2	Anwendung von DABSO in der Rh ^{III} -katalysierten C–H-Bindungsaktivierung	37
3.4	Rh ^{III} -katalysierte selektive <i>ortho</i> -Trifluoromethylthiolierung	44
3.4.1	Substratsynthese	44
3.4.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen	46
3.5	Rh ^{III} -katalysierte Chlorierung von Arenen, Olefinen und Heteroaromaten	55
3.5.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen und Substratanwendungsbereich	56
4	Zusammenfassung und Ausblick	71
4.1	Diazen-Carboxylate als Traceless-Directing Group	71
4.2	Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung für die Synthese von Cinnolin-Derivaten	72
4.3	Direkte SO ₂ -Insertion durch Rh ^{III} -katalysierte C–H-Bindungsaktivierung mit DABSO als SO ₂ -Surrogat	73
4.4	Rh ^{III} -katalysierte Trifluoromethylthiolierung	73
4.5	Rh ^{III} -katalysierte Chlorierung von Arenen, Olefinen und Heteroaromaten	74
5	Experimenteller Teil	77
5.1	Allgemeiner Teil	77
5.2	Substratsynthese und Katalysen	78
5.2.1	<i>Tert</i> -butyl-2-phenylhydrazin-1-carboxylat	78
5.2.2	<i>Tert</i> -butyl-(<i>E</i>)-2-phenyldiazen-1-carboxylat	79
5.2.3	Benzyl-3-oxobutanoat	80

5.2.4	Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung von Diazoverbindungen.....	80
5.2.5	Diethyl-2-diazomalonat.....	81
5.2.6	Methyl-2-diazo-3-oxobutanoat.....	81
5.2.7	Benzyl-2-diazo-3-oxobutanoat.....	82
5.2.8	(114,414-Diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl)bis(15-sulfanedion) [DABSO].....	82
5.2.9	2-Methylbenzo[<i>d</i>]isothiazol-3(2 <i>H</i>)-on-1,1-dioxid.....	83
5.2.10	Kupfertrifluoromethylthionat.....	83
5.2.11	2-((Trifluoromethyl)thio)isindolin-1,3-dion.....	84
5.2.12	1-((Trifluoromethyl)thio)pyrrolidin-2,5-dion.....	85
5.2.13	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der <i>para</i> -substituierten Perfluoropyridine.....	85
5.2.14	4-(Perfluoropyridin-4-yl)morpholin.....	86
5.2.15	<i>N</i> 1, <i>N</i> 2-Dimethyl- <i>N</i> 1, <i>N</i> 2-bis(perfluoropyridin-4-yl)ethan-1,2-diamin....	86
5.2.16	2,3,5,6-Tetrafluoro-4-(piperidin-1-yl)pyridin.....	87
5.2.17	<i>N,N</i> -Diethyl-2,3,5,6-tetrafluoropyridin-4-amin.....	87
5.2.18	<i>N,N</i> -Diisopropyl-4-methoxybenzamid.....	88
5.2.19	Benzyl-6-methoxy-3-methylcinnolin-4-carboxylat.....	89
5.2.20	Benzyl-3-methylcinnolin-4-carboxylat.....	89
5.2.21	Methyl-3-methylcinnolin-4-carboxylat.....	90
5.2.22	2-(2-((Trifluoromethyl)thio)phenyl)pyridin.....	91
5.2.23	Allgemeine Synthesevorschrift für die Chlorierung von Arenen, Olefinen und Heteroaromaten.....	92
5.2.24	2-Chloro- <i>N,N</i> -diisopropylbenzamid.....	93
5.2.25	2,4-Dichloro- <i>N,N</i> -diisopropylbenzamid.....	93
5.2.26	4-Bromo-2-chloro- <i>N,N</i> -diisopropylbenzamid.....	94
5.2.27	3-Chloro- <i>N,N</i> -diisopropyl-4-methoxybenzamid.....	95
5.2.28	2-Chloro- <i>N,N</i> -diisopropyl-4-methoxybenzamid.....	95

5.2.29	3-Chloro- <i>N,N</i> -diethyl-2-phenylacrylamid.....	96
5.2.30	(<i>Z</i>)-3-Chloro- <i>N,N</i> -diethyl-2,3-diphenylacrylamid	97
5.2.31	5-Chloro- <i>N,N</i> -diethylfuran-2-carboxamid.....	98
5.2.32	5-Chloro- <i>N,N</i> -diisopropylthiophen-2-carboxamid.....	98
6	Abkürzungsverzeichnis.....	101
7	Literatur	103