

Studien zur Synthese eines substituierten Pentacens

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Master of Science
Frederic Wagner

aus Langen

Marburg/Lahn, 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2014 bis April 2017 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ulrich Koert am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Koert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz

Eingereicht am: 22.03.2017

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2017

Für Bettina

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ulrich Koert danke ich für die gute Betreuung und fachliche Förderung im Laufe meiner Promotion, für ein spannendes und aktuelles Thema, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die guten Seminare, die ein breites synthetisches Wissen vermitteln und stets großen Wert auf Aktualität legen.

Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz möchte ich sehr herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Besonderer Dank gilt Martina Pfeiffer für die unbezahlbare organisatorische Unterstützung, sei es durch Bestellung von Chemikalien oder durch Beseitigung bürokratischer Hürden.

Marcus Müller gilt mein Dank für seinen tatkräftigen Einsatz innerhalb der Arbeitsgruppe.

Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen gilt mein Dank für die zügige und zuverlässige Durchführung zahlreicher Messungen. Gert Häde, Cornelia Mischke, Dr. Ronald Wagner und Dr. Xiulan Xie danke ich für zahlreiche NMR-Spektroskopische Messungen. Dr. Uwe Linne, Jan Bamberger und Anna-Lena Hemer danke ich für eine große Anzahl von Massenspektren. Radostan Riedel, Dr. Michael Marsch und Dr. Klaus Harms gilt mein Dank für die durchgeführten Röntgenstrukturanalysen.

Ich möchte mich herzlich bei meinen Vertiefungsstudenten Paul Nikodemiak, Corinna Arendt, Ahmed Merabet, Lukas Zygalski, Steffen Skowaisa, Christoph Middel, Dominik Göbel, Frank Kilgenstein und Matthias Tripp, von denen einige den Weg für ihre Abschlussarbeiten zurück in die Arbeitsgruppe gefunden haben, für die Beiträge zu dieser Arbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Bei den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für eine sehr angenehme und besondere Arbeitsatmosphäre bedanken. Viele amüsante Gespräche und fruchtbare Diskussionen werden mir genauso positiv in Erinnerung bleiben wie gemeinsame Unternehmungen und die große Hilfsbereitschaft in der Gruppe.

Philipp Hofmann, Erik Kerste und Timon Kurzawa möchte ich herzlich für die zügige und gewissenhafte Korrektur dieser Arbeit danken.

Ich danke Lars Selter sehr für die gemeinsame Zeit im gleichen Labor und die wertvolle Hilfestellung zu Beginn dieser Arbeit.

Meinen Laborkollegen Michel Fischer und Peter Sušnik danke ich nicht nur für die Korrektur dieser Arbeit, sondern in besonderem Maße für eine einmalige Arbeitsatmosphäre, die ihresgleichen sucht und die ich immer in sehr guter Erinnerung behalten werde. Ahmed Merabet hat in nicht unerheblich zu dieser schönen Zeit beigetragen.

Ich danke meinen Eltern und meinen Großeltern für ihre immerwährende Unterstützung und dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben, das nun in dieser Arbeit gipfelt. Auch meinen Schwiegereltern möchte ich für ihre Hilfe herzlich danken.

Mein größter Dank gilt meiner Ehefrau Bettina für ihre großartige Unterstützung und grenzenlose Geduld auch außerhalb der Chemie. Hätte sie mir nicht den Rücken frei gehalten, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke ihr für unsere bisherige gemeinsame Zeit und freue mich auf das, was ich in Zukunft zusammen mit ihr erleben darf.

Abkürzungsverzeichnis

abs.	Absolut
Ac	Acetyl
AcOH	Essigsäure
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation)
Ar	Aryl
aq	wässrig (aqueous)
b.p.	Siedepunkt (boiling point)
br	breit (broad)
Bu	Butyl
<i>c</i>	cyclo
calcd.	berechnet (calculated)
cat.	katalytisch (catalytic)
COD	Cyclooctadien
conc.	konzentriert (concentrated)
COSY	^1H - ^1H -correlated spectroscopy
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett (NMR)
d	Tage (days)
dba	Dibenzylidenaceton
decomp.	Zersetzung (decomposition)
DHP	Dihydropyran
DIBAL-H	<i>Diisobutylaluminiumhydrid</i>
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMP	DESS-MARTIN-Periodinan
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'- <i>Bis</i> (diphenylphosphano)ferrocen
EI	Elektronenstoßionisation (Electron impact ionisation)
eq	Äquivalente (equivalents)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)

Abkürzungsverzeichnis

EWG	elektronenziehende Gruppe (electron withdrawing group)
FG	Funktionelle Gruppe
FT	Fourier Transformation
h	Stunde (hours)
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (high resolution mass spectrometry)
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LA	LEWIS-Säure (LEWIS acid)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	tiefstes besetztes Molekülorbital (lowest occupied molecular orbital)
m	Multiplett (NMR)
m	medium (IR)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	molar ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
M	molare Masse
Me	Methyl
Mes	Mesityl (1,3,5-Trimethylbenzol)
min	Minute(n) (minute(s))
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MOM	Methoxymethyl
m.p.	Schmelzpunkt (melting point)
Ms	Methansulfonyl
MS	Massenspektrometrie
M.S.	Molekularsieb
<i>m/z</i>	Masse/Ladung
<i>n</i>	normal (unverzweigt)

Abkürzungsverzeichnis

n.d.	nicht bestimmt/bestimmbar/detektiert (not determined/determinable/detected)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OFET	Organischer Feldeffekttransistor (organic field effect transistor)
OLED	Organische Leuchtdiode (organic light emitting diode)
OPV	Organische Solarzellen (organic photovoltaics)
<i>p</i>	<i>para</i>
p.a.	für analytische Zwecke (pro analysi)
Ph	Phenyl
PEN	Pentacen
PFP	Perfluoropentacen
Pin	Pinakol
ppm	parts per million
PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluolsulfonat
Pr	Propyl
q	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
R	organischer Rest
R_f	Retentionsfaktor
r _{fx}	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
r.t.	room temperature
s	Singulett (NMR)
s	stark (strong) (IR)
sat.	gesättigt (saturated)
succ	Succinimid
t	Triplett (NMR)
t	Zeit (time)

Abkürzungsverzeichnis

<i>t</i>	<i>tert/tertiär</i>
T	Temperatur (temperature)
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TIPS	<i>Triisopropylsilyl</i>
TLC	Dünnschichtchromatography (Thin Layer Chromatography)
TMS	Trimethylsilyl
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
w	schwach (weak) (IR)
X	undefinierte Atomgruppe
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Organische Halbleitermaterialien	1
1.2. Ladungsträgertransport	4
1.3. Ladungsträgermobilitätsmessungen in organischen Festkörpern	5
1.4. Acene	6
1.5. Pentacen: Stabilität und Reaktivität	8
1.6. Pentacen: Synthese und Derivate	10
1.6.1. Fluorierung	15
1.6.2. Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe KOERT	17
1.7. Höhere Acene	19
2. Aufgabenstellung	21
3. Syntheseplanung	23
4. Synthesedurchführung	25
4.1 Synthese des Hydroxynaphthoates 67	25
4.1.1 Synthese von 67 über das Tricarbonylderivat 68	25
4.2 Neue Retrosynthetische Analyse zur Darstellung von Hydroxynaphthathat 67	28
4.2.1 Synthese von 67 : intramolekular dianionische Route A	30
4.2.2 Synthese von 67 : intramolekular monoanionische Route B	32
4.2.3 Synthese von 67 : intermolekular dianionische Route C	33
4.2.4 Synthese von 67 : HAUSER-HECK Reaktion und entschützende Aromatisierung	39
4.3 Derivatisierung von Naphthalinderivaten	44
4.3.1 Substitutionsmotiv: Verknüpfung durch Organometallverbindungen	44
4.3.2 Substitutionsmotiv: Verknüpfung durch Pd-katalysierte Kreuzkupplungen	49
4.4 Verknüpfung von Naphthalinderivaten und finaler Ringschluss	56
4.4.1 Substitutionsmotiv: FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung	56
4.5 Neue Retrosynthetische Analyse zum finalen Ringschluss	59
4.5.1 Substitutionsmotiv: LIEBESKIND-Kupplung	60
5. Zusammenfassung und Ausblick	69
6. Summary and Outlook	75
7. Experimenteller Teil	81
7.1 Vorbemerkungen zum experimentellen Teil	81
7.1.1 Materialien und Methoden	81
7.1.2 Chromatographie	82

7.1.3 Physikalische Daten	83
7.1.4 Sprache	84
7.2 Synthesis of 3-Hydroxy-2-Naphthoate 67	85
7.2.1 Preparation of trimethylsilyl enol ethers	104
7.2.2 Preparation of <i>bis</i> (trimethylsilyl) enol ethers	107
7.2.3 Optimization of reaction conditions for the preparation of γ -Aryl- β -ketoesters ...	111
7.2.4 Preparation of γ -Aryl- β -ketoesters	112
7.2.5 Preparation of cyclic 2-bromo-benzaldehyde acetals.....	130
7.2.6 Optimization of reaction conditions for the deprotective aromatization.....	137
7.2.7 Deprotective aromatization of diketoacetals	138
7.3 Derivatization of naphthalene derivatives	142
7.4 Crystal data.....	201
7.4.1 Crystal data of Compound 95	201
7.4.2 Crystal data of Compound 116	202
7.4.3 Crystal data of Compound 125	203
7.4.4 Crystal data of Compound 148	204
8. Literaturverzeichnis	206
9. Eidesstattliche Versicherung	213

1. Einleitung

1.1. Organische Halbleitermaterialien

Angetrieben sowohl durch die Industrie als auch durch die akademische Forschung, hat sich der Themenbereich der organischen Halbleiter zu einem dynamischen und lebhaften Betätigungsfeld für Wissenschaftler entwickelt. Der Startschuss fiel in den 1980er Jahren durch Realisierung des ersten organischen Feldeffekttransistors (OFET)^[1], der ersten organischen Photovoltaikzelle (OPV)^[2] und der ersten organischen Leuchtdiode (OLED)^[3]. Beiträge stammen hierbei aus zahlreichen naturwissenschaftlichen Disziplinen, von Chemie über Physik bis hin zu Material- sowie Ingenieurwissenschaften. Moleküle oder Polymere mit ausgedehnten aromatischen Systemen bieten faszinierende Möglichkeiten zum Erkenntnisgewinn, sodass zahlreiche Konzepte aufgrund des Wechselspiels zwischen ihrer π -elektronischen- und ihrer geometrischen Struktur aufgedeckt wurden.^[4] Die intensive Forschung führte bereits zu etlichen kommerziellen Anwendungen, beispielsweise in der Displaytechnik (OLED Beleuchtungstechnik und OFET Aktiv-Matrix-Displays) sowie im Bereich der organischen Photovoltaik. Viele weltweit führende Chemieunternehmen wie *BASF*, *DuPont* und *Sumitomo* betreiben ausgedehnte Forschung und Entwicklung, um effizienten Zugang zu Verbindungen und Präkursoren für organische Halbleitermaterialien zu erhalten. Ein Grund für den anhaltenden Vormarsch gegenüber anorganischen Halbleitern auf Basis amorphem Silicium sind geringere Produktionskosten und eine hohe strukturelle Flexibilität, durch die optische, elektrochemische und elektrische Eigenschaften beeinflusst werden können. Zudem sind sie zum Teil bereits leistungsfähiger als ihre anorganischen Pendanten (siehe Abbildung 1).

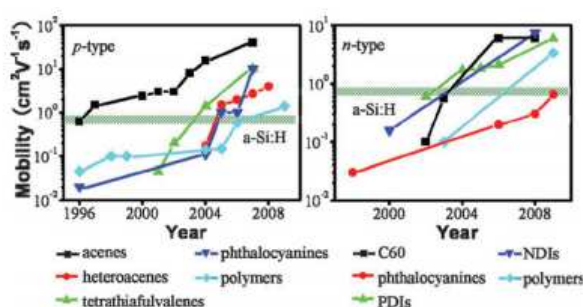


Abbildung 1: Vergleich von Ladungsträgermobilitäten organischer Halbleiter mit amorphem Silicium.^[5]

Ihre potentiell hohe Löslichkeit führt außerdem zu einer verbesserten Prozessierbarkeit, beispielsweise durch lösungsbasierte Druckverfahren.^[6] Hervorzuheben ist zudem eine generell geringere Verarbeitungstemperatur gegenüber den anorganischen Analoga.^[7] All den

oben genannten Bauteilen und ihren enthaltenen organischen Bestandteilen ist eine Eigenschaft gemein: Ihre Leistungsfähigkeit hängt in hohem Maße von der Effizienz ab, mit der Ladungsträger sich innerhalb des konjugierten π -Systems bewegen können. Das Maß dieser physikalischen Größe ist die Ladungsträgermobilität μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Neben der Einteilung der verwendeten Materialien in molekular oder polymer basierte Systeme, kann eine zusätzliche Einteilung den Ladungstransport betreffend getroffen werden: Erfolgt der Ladungstransport in Form von Elektronen, liegt ein *n*-Typ-Halbleiter vor. Werden Elektronendefekte, sogenannte Löcher transportiert, spricht man von einem *p*-Typ-Halbleiter. Die Erzeugung der Ladungsträger erfolgt im Falle von OLEDs oder OFETs durch Metall- bzw. Oxidelektroden oder durch photoneninduzierte Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Elektronenakzeptor- und Elektronendonorkomponenten in organischen Solarzellen.^[8] Die Höhe der Ladungsträgermobilität, und damit die Güte einer Verbindung als organischer Halbleiter, hängt sehr stark von der molekularen Anordnung, also dem Packungsmotiv der Verbindung in der Festphase ab. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der kristallinen Phase kritische Parameter sind, die es bei der Entwicklung neuer Materialien zu berücksichtigen gilt. Die Kontrolle über Morphologie und Kristallinität von, in Anwendungen vorwiegend eingesetzten, dünnen Filmen steht daher im Fokus anwendungsorientierter Gruppen.^[9] Gerade bei Materialien deren Prozessierung durch lösungsbasierte Verfahren erfolgen soll, sind die intermolekularen Wechselwirkungen zu beachten, da der verbreitete Ansatz, die Wechselwirkungen, die zu schlechter Löslichkeit führen, durch sterisch anspruchsvolle Substituenten zu stören, ungünstige elektronische Eigenschaften zur Folge haben kann.^[10] Neben dem zuvor erwähnten Einfluss des Packungsmotivs auf die Ladungsträgermobilität, (siehe Kapitel 1.2 und 1.3), ist sie von physikalischen Faktoren wie Temperatur^[11] und Druck^[12], sowie der Reinheit abhängig.^[13]

Abbildung 2 zeigt eine Auswahl an organischen, polymer basierten Halbleitern.

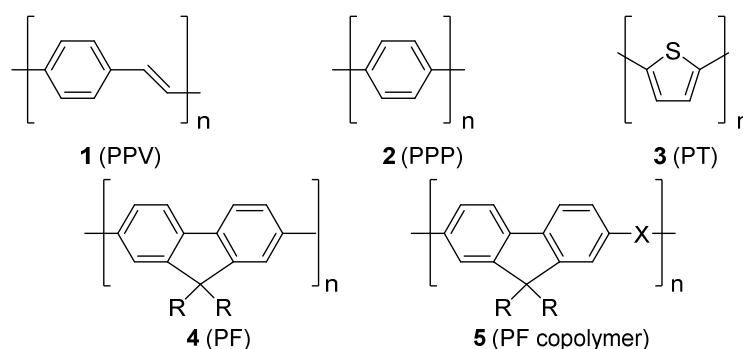


Abbildung 2: Polymer basierte organische Halbleiter 1-5.

Die Polymere Polyparaphenylenevinylen (**1**, PPV) und Polyparaphenylene (**2**, PPP) standen aufgrund ihrer hohen Lumineszenzquantenausbeute in der festen Phase im Fokus vieler theoretischer und experimenteller Studien. Diese Eigenschaft macht sie zu interessanten Verbindungen in OLED Anwendungen.^[14]

Polythiophene (**3**, PT) und ihre meist alkylsubstituierten Derivate sind aufgrund ihrer hochgeordneten Lamellenstruktur gute *p*-Typ Halbleiter, die durch das Einbringen von Fluorsubstituenten jedoch ebenfalls als *n*-Typ Halbleiter eingesetzt werden können.^[15]

Besondere Aufmerksamkeit erregte das Oligomer Sexithiophen ($n = 6$) seit seiner ersten Anwendung als OFET.^[16]

Die Polymere **4** und Copolymere **5** des Fluorens (PF) eignen sich für OLED Anwendungen und zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität aus.

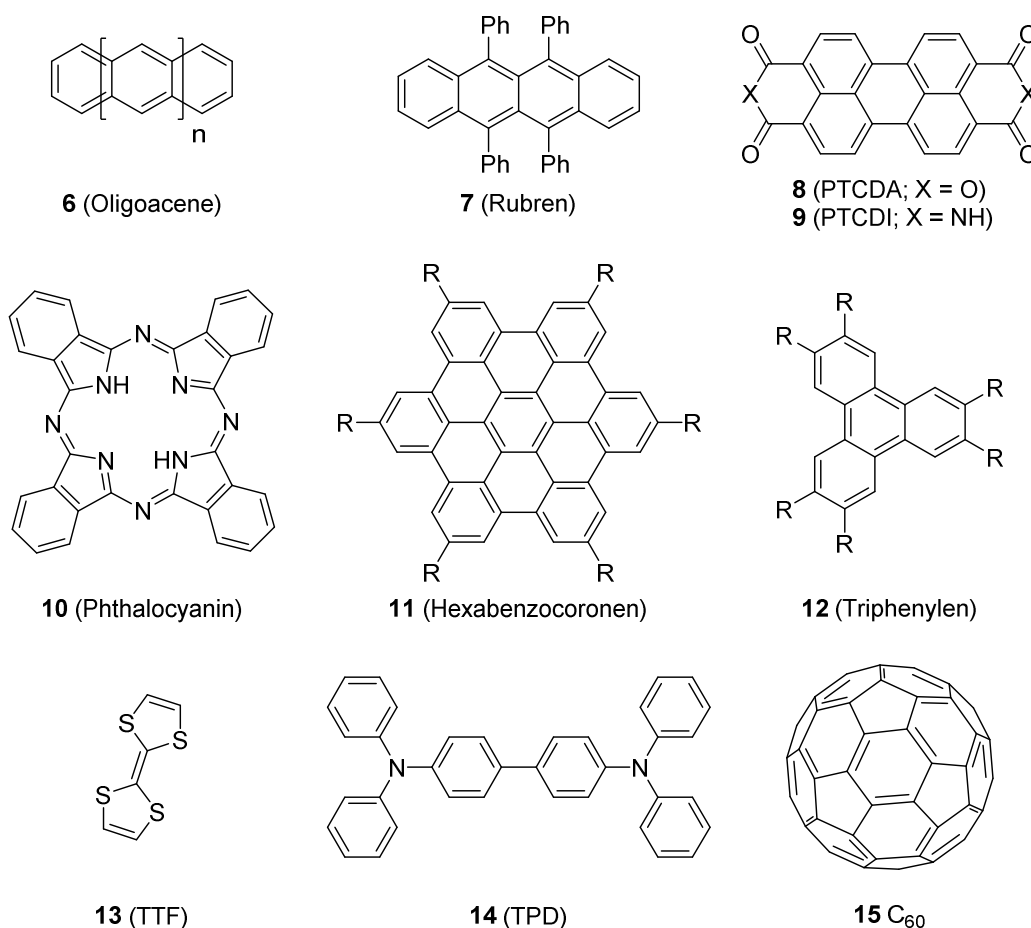


Abbildung 3: Organische molekulare Halbleiter **6-15**.

Abbildung 3 zeigt Halbleitermaterialien auf Basis kleiner Moleküle. Die Oligoacene **6**, in besonderem Maße Tetracen ($n = 2$) und Pentacen ($n = 3$) werden bereits seit einem langen Zeitraum^[17] erforscht und zeichnen sich durch ihre wohldefinierten Kristallstrukturen und gute Ladungsträgermobilitäten aus. Rubren **7** ist ein Derivat, bei dem qualitativ sehr

hochwertige Kristalle erhalten werden können.^[18] Die starke Wechselwirkung von Molekülen in Rubrenkristallen führte zu Ladungsträgermobilitäten von bis zu $\mu = 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und machte Rubren damit lange Zeit zum Goldstandard.^[19]

Unter dem Begriff diskotischer Flüssigkristalle werden Derivate zweidimensionaler, scheibenförmiger Moleküle mit einem zentralen, aromatischen Kern und verschiedenen Substitutionen in der Peripherie zusammengefasst. Repräsentanten dieser Verbindungsklasse sind Perylene (**8**, **9**), Metallphthalocyanine (**10**), Hexabenzocoronene (**11**) und Triphenylen (**12**). Trotz des Nichtvorhandenseins einer Kristallstruktur, konnten in den diskotischen Phasen des Hexabenzocoronens (**11**) gute Ladungsträgermobilitäten gemessen werden.^[20] Im Falle des Perylendiimids (**9**) konnten bei Raumtemperatur und Normaldruck höhere Ladungsträgermobilitäten als für amorphes Silicium erreicht werden.^[21]

Tetrathiafulvalen (**13**, TTF) und seine Derivate wurden zunächst als Donormoleküle in *charge-transfer* Salzen untersucht.^[22] Die Forschungen wurden nun auf die Transporteigenschaften in dünnen Filmen und Kristallen ausgeweitet.^[23]

TPD (**14**) ist der Prototyp der Stoffklasse der Triphenylamine, die eine lange Geschichte als Materialien in OLED Anwendungen in Form von vakuumprozessierten *p*-Typ Halbleitern haben.^[24]

Das Interesse an Fullerenen, im besonderen C₆₀ (**15**), basiert auf ihrer intensiven Nutzung als Akzeptormaterialien in OPV Zellen.^[25]

1.2. Ladungsträgertransport

Die fundamentale Eigenschaft, die es organischen Molekülen erlaubt, elektronische Ladung zu leiten ist die Konjugation, also das Vorhandensein alternierender Einfach- und Doppelbindungen zwischen kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen. Durch die Konjugation ist eines der vier Valenzelektronen jedes Kohlenstoffatoms, welches Teil des konjugierten Systems ist, delokalisiert, was effektiven Ladungstransport entlang des konjugierten Moleküls erlaubt.^[7] Die Dimension eines elektronischen Bauteils auf Basis organischer Moleküle überschreitet in der Regel die Größe eines individuellen Moleküls um ein Vielfaches. Üblicherweise wird ein dünner Film, in dem eine große Zahl konjugierter Moleküle mehr oder weniger geordnet vorliegen, verwendet. Da sich die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auf relativ schwache *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen beschränken, erstrecken sich die elektronischen Wellenfunktionen in der Regel über eine endliche Zahl oder über individuelle Moleküle. Die Mobilität von Ladungsträgern ist somit davon abhängig, wie leicht sie sich unter Einfluss eines elektrischen Felds von Molekül zu

Molekül bewegen können oder, anders formuliert, die Ausprägung des *trapping* in lokalisierten Zuständen.^[26] Wie zuvor bereits erwähnt hängt die Ladungsträgermobilität maßgeblich von der Wahl des Materials, der chemischen Reinheit und der Mikrostruktur im Festkörper ab. Zwei prominente Modelle versuchen den Mechanismus des Ladungstransports in organischen Halbleitern zu erklären. Das *variable-range hopping* (VRH) Modell postuliert das quantenmechanische Tunneln von Ladungsträgern zwischen lokalisierten Zuständen und erklärt damit die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgermobilität, da diese Tunnelprozesse thermisch aktiviert sind.^[27] Das *multiple trapping and release* (MTR) Modell geht dagegen von Ladungsträgern aus, die sich nicht direkt zwischen lokalen Zuständen bewegen können, sondern temporär in eine Art Leitungsband angeregt werden, in dem der Ladungstransport vorstättengeht.^[28]

1.3. Ladungsträgermobilitätsmessungen in organischen Festkörpern

Zur Messung von Ladungsträgermobilitäten existieren verschiedene Techniken. Bei der sogenannten *time of flight* (TOF) Methode wird ein Einkristall mit zwei Elektroden versehen, von denen eine transparent ist. Durch einen intensiven Lichtpuls werden in der Nähe der transparenten Elektrode Ladungsträger erzeugt. Durch die Spannung zwischen den Elektroden bewegen sich die Ladungsträger (im gezeigten Fall Elektronen-Löcher, Abbildung 4), in Richtung der nicht-transparenten Elektrode. Durch das Auftreffen der Ladungsträger wird eine Spannung erzeugt und die Ladungsträgermobilität wird aus der Dicke des Kristalls und der Dauer der Ladungsträgerwanderung ermittelt. Zwar ist diese direkte Messung der Mobilität recht komfortabel, jedoch muss der verwendete Kristall vergleichsweise groß sein und die generierten Ladungsträger müssen eine ausreichende Lebensdauer aufweisen, um den möglichst defektfreien Kristall in Gänze durchqueren zu können.^[29]

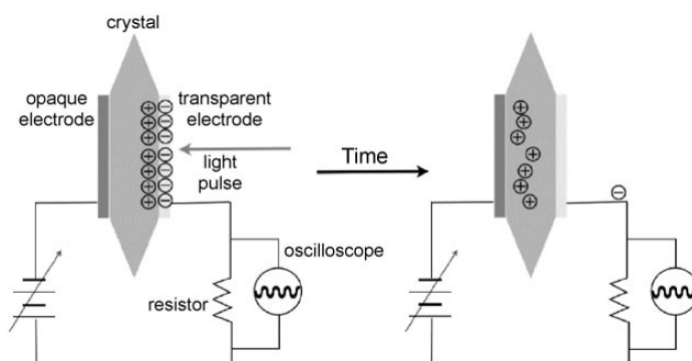


Abbildung 4: Schematische Abbildung einer TOF-Messung.^[29]

Feldeffekt-Transistoren sind als Messplattform zur Ermittlung von Ladungsträgermobilitäten hervorragend geeignet, da sie zusätzlich Informationen über Parameter wie die chemische Reinheit und die Qualität der Verbindung von Elektrode und Substrat liefern. Ein OFET kann auf zwei verschiedene Arten aufgebaut werden (siehe Abbildung 5). Man unterscheidet zwischen *bottom-contact* und *top-contact* Bauweise.

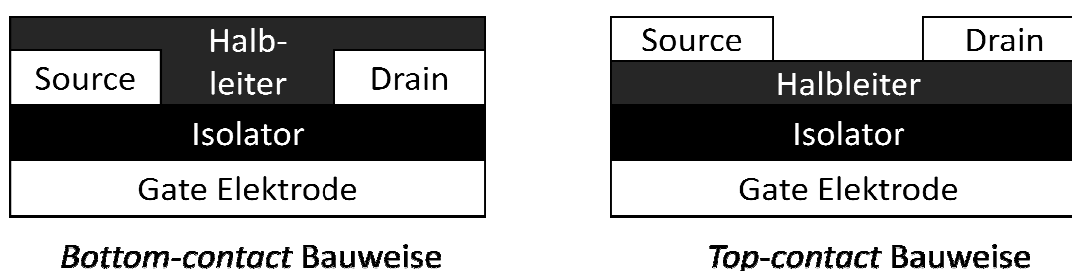


Abbildung 5: Bauweisen organischer Feldeffekt-Transistoren (OFET).^[29]

In beiden Fällen sind *source* und *drain* Elektrode in Kontakt mit dem Halbleitermaterial und werden durch einen Isolator mit hoher Dielektrizitätskonstante von der *gate* Elektrode getrennt. Wird an der *gate* Elektrode keine Spannung angelegt, fließt kein Strom zwischen *source* und *drain* Elektrode. Das Erzeugen einer Spannung an der *gate* Elektrode führt zu einer Aufladung der Isolatoroberfläche und erzeugt Ladungsträger in der Halbleiterschicht. Die gestiegene Zahl dieser Ladungsträger führt zu einer signifikant erhöhten Leitfähigkeit. Da OFETs bereits in flachen Displays zum Einsatz kommen, werden verbesserte Verfahren zur Studie ihrer Funktion auch den Fabrikationsprozessen der Industrie zu Gute kommen.^[29]

Die Ladungsträgermobilitäten die in verschiedenen Messmethoden erhalten werden, sind allerdings nur bedingt vergleichbar, da die Art der Präparation einen großen Einfluss auf die gemessenen Werte hat.

1.4. Acene

Die Rolle der Acene im Gebiet der organischen Halbleitermaterialien soll im Folgenden detaillierter betrachtet werden. Sie sind die ausgedehnteste Klasse polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, die sich durch die geringste Zahl lokalisierter CLAR'scher Elektronensextetts auszeichnen.^[30] Die Acene Naphthalin und Anthracen sind in großen Mengen verfügbar, da sie aus Erdölfraktionen durch Destillation gewonnen werden können.^[31] Ihre intrinsischen Ladungstransportmechanismen und die Einflüsse von Verunreinigungen wurden detailliert untersucht.^[32] Die für technische Anwendungen interessanten Eigenschaften verbessern sich rapide mit der Verlängerung des Oligomers. So

haben Acene den kleinsten HOMO-LUMO Abstand verglichen mit allen Kohlenwasserstoffen mit gleicher Anzahl aromatischer Ringe. Zudem sinkt mit steigender Anzahl der Ringe die Reorganisationsenergie^[33], also die nötige Energie für die Umstrukturierung von Molekül und Medium vor einem Elektronentransfer und die Ladungsträgermobilität^[34] steigt.

Wie bereits erwähnt, ist eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den Molekülen die Voraussetzung für eine gute Eignung als Material in organischen Halbleiteranwendungen. Acene nehmen in der Regel zwei Packungsmotive im Festkörper ein: die sogenannte *herringbone* Struktur, bei der aromatische *edge-to-face* Wechselwirkungen dominieren (Abbildung 6, oben)^[35], oder eine coplanare Anordnung, die in der Regel mit einer gewissen Verschiebung entlang der Achsen der Moleküle einhergeht (Abbildung 6, unten).^[36]

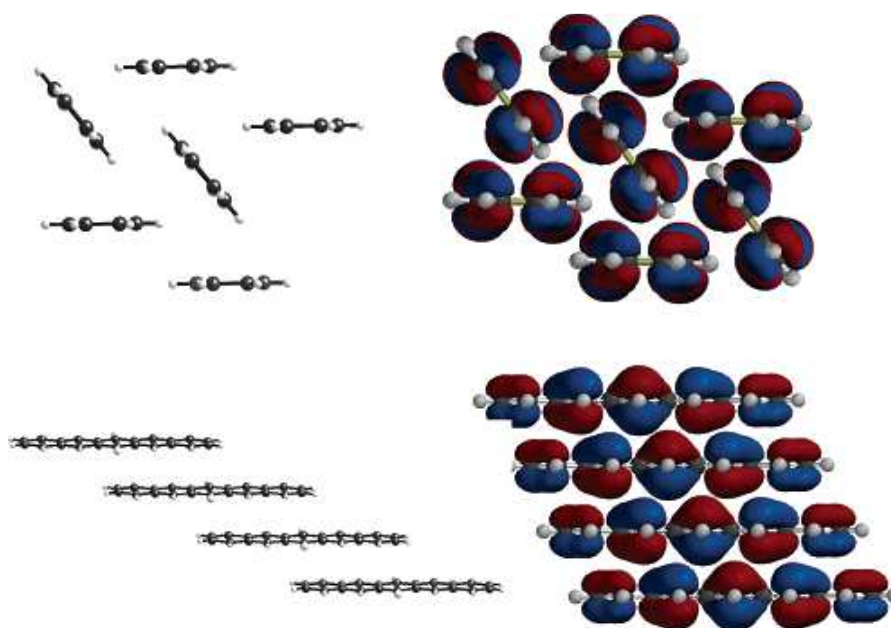


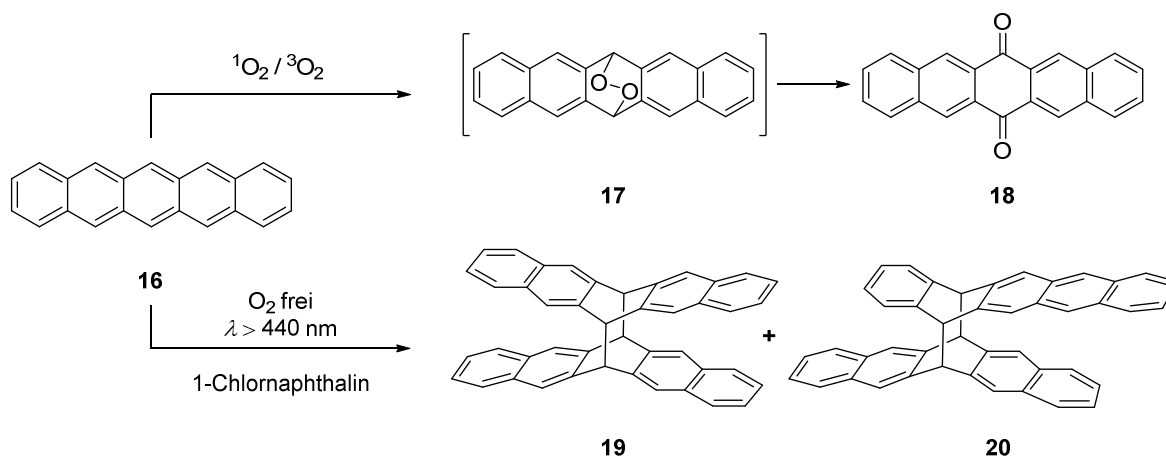
Abbildung 6: Packungsmotive in Acenen.^[35]

Die starke Wechselwirkung der π -elektronenreichen Oberflächen (π -faces) führt zu einer starken elektronischen Kopplung innerhalb eines solchen Molekülstapels. Zusätzliche Wechselwirkungen zwischen zwei Stapeln erzeugt eine zweidimensionale elektronische Kopplung im Festkörper.

1.5. Pentacen: Stabilität und Reaktivität

Pentacen **16**, welches aus fünf lateral annellierten Ringen besteht, ist ein tiefblauer, kristalliner Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln eine geringe Löslichkeit aufweist. Die resultierenden Lösungen weisen eine intensive rote Fluoreszenz mit einer maximalen Absorptionswellenlänge von $\lambda = 578 \text{ nm}^{[37]}$ und einer Quantenfluoreszenzausbeute von 8% (in Cyclohexan^[38], $\lambda = 585 \text{ nm}^{[39]}$) auf. Pentacen ist, wie Tetracen auch, in Lösungen kinetisch instabil was nach CLAR^[30] dem geringen HOMO-LUMO Abstand von $2.21 \text{ eV}^{[40]}$ zuzuordnen ist. Sehr verdünnte Lösungen von Pentacen in 1,2-Dichlorbenzol bleichen innerhalb von fünf Minuten, falls sie nicht sorgfältig vor Licht- und Sauerstoffeinflüssen geschützt sind. Lösungen in heißem 1,2,4-Trichlorbenzol können in ausreichender Konzentration hergestellt werden um lösungsbasierte Fabrikationen zu ermöglichen.^[41]

Das Hauptoxidationsprodukt von **16** ist das 6,13-Pentacenchinon **18**, das sowohl durch Reaktion mit Singulett-Sauerstoff in einer konzertierten Art und Weise, als auch mit Triplett-Sauerstoff in einem schrittweisen Radikalmechanismus gebildet werden kann.^[42] Das aus dieser Reaktion hervorgehende Endoperoxid **17** wird schnell zu **18** umgewandelt (siehe Schema 1).



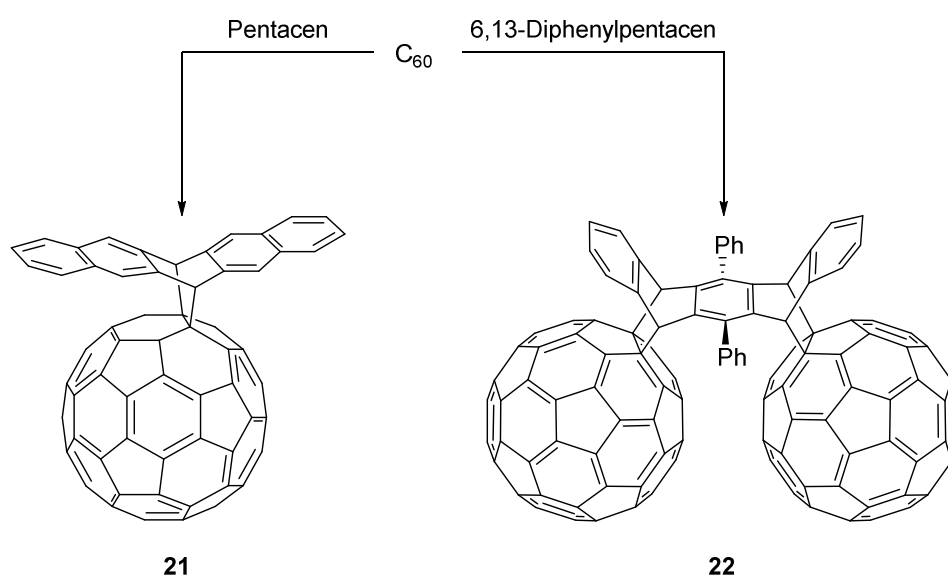
Schema 1: Reaktionen von **16** mit Licht und Sauerstoff.

Auch unter Ausschluss von Sauerstoff kann sich **16** zersetzen und **19** oder **20** als Produkt einer photoinduzierten Dimerisierung bilden. Während diese Reaktion im Falle des Tetracens reversibel ist und das Ausgangsmaterial durch Erhitzen zurückerhalten werden kann, ist dieser Weg bei Pentacen nicht trivial. Das Dimer **19** konnte präparativ durch Bestrahlung einer entgasteten Lösung von **16** in 1-Chlornaphthalin bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden, wobei ebenfalls das asymmetrische Dimer **20** erhalten wurde. Röntgenstrukturanalyse von **19** zeigte sehr

lange Bindungen zwischen den Pentaceneinheiten (1.58 Å). Das thermisch stabile Dimer konnte durch UV-Bestrahlung wieder in **16** überführt werden.^[43]

Neben den zuvor angesprochenen Reaktionen ist **16** ebenfalls ein gutes Dien in DIELS-ALDER Reaktionen. Die Reaktion zwischen C_{60} und **16** ist in Lösung sehr schnell und resultiert in dem 1:1 Addukt **21**. Sind die reaktivsten Positionen 6 und 13 funktionalisiert, kann eine DIELS-ALDER Reaktion an den, dem mittleren Ring benachbarten, Ringen stattfinden und im Falle von Fulleren-Dienophilen das *bis*-Addukt **22** bilden, das isoliert und mittels Röntgenstruktur kristallographisch untersucht wurde (siehe Schema 2).^[44] Die Erklärung der vorliegenden Regioselektivität sowohl für die DIELS-ALDER Reaktion als auch die angesprochenen Zersetzungsreaktionen, kann in der nach CLAR abnehmenden Aromatizität des mittleren Ringes gefunden werden.^[45] Neueren Studien zufolge bleibt die Aromatizität über die gesamte Länge des aromatischen Systems relativ stabil und nimmt im mittleren Ring sogar zu.^[46] Die gleichzeitig ansteigenden Orbitalkoeffizienten liefern jedoch eine Erklärung für die beobachtete Regioselektivität, besonders im Falle der DIELS-ALDER Reaktion.^[47]

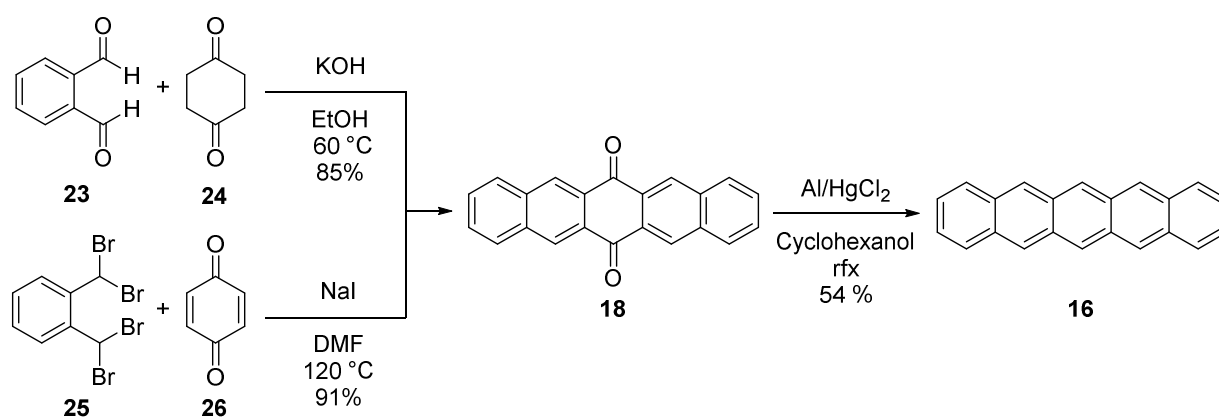
Außerdem wurde die Stabilität von Pentacendünnschichten gegenüber Röntgenstrahlung untersucht, um ihre grundsätzliche Eignung für Anwendungen im All zu ermitteln. Die Leistung eines Pentacen-basierten Transistors sank nach dessen Exposition gegenüber intensiver Strahlung um ungefähr 14%. Dieses Ergebnis wurde dahingehend interpretiert, dass Pentacene intrinsisch stabil gegenüber Strahlungsschäden sind.^[48]



Schema 2: Pentacen als Dien in DIELS-ALDER Reaktionen.

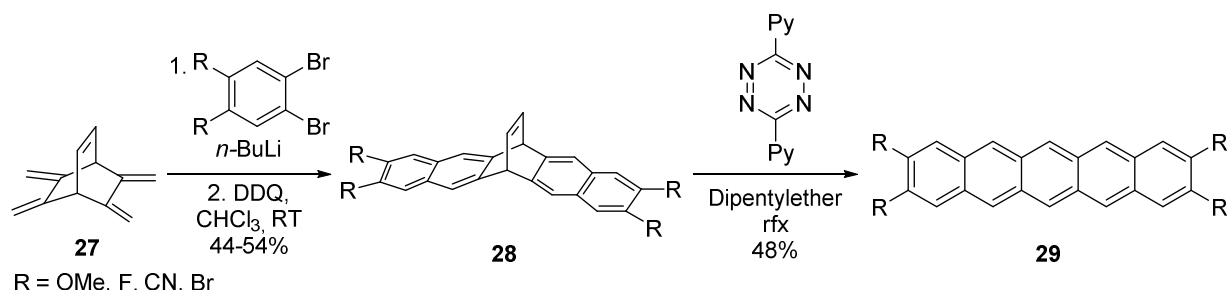
1.6. Pentacen: Synthese und Derivate

Unsubstituiertes Pentacen **16** ist auf komfortable Art und Weise aus dem Pentacenchinon **18** durch Reduktion zugänglich, wobei **18** durch eine vierfache Aldolkondensation aus Phthalaldehyd **23** und 1,4-Cyclohexandion **24** darstellbar ist.^[49] Ein anderer synthetischer Zugang geht vom Tetrabromid **25** aus. Erhitzen in Gegenwart von Benzochinon **26** erzeugt ein *ortho*-Chinodimethan, das nach DIELS-ALDER Reaktion und Eliminierung von HBr das Pentacenchinon **18** bildet (siehe Schema 3).^[50]



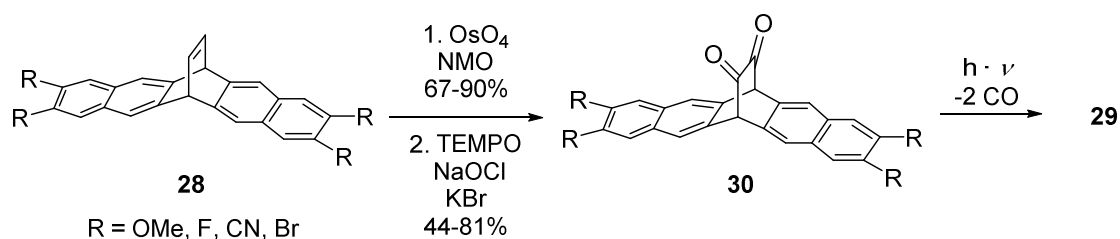
Schema 3: Synthese des unsubstituierten Pentacens **16**.

BETTINGER *et al.* entwickelten in jüngerer Vergangenheit einen synthetischen Zugang zu Pentacenen, der von 2,3,5,6-Tetrakis(methylen)bicyclo[2.2.2]oct-7-en (**27**; siehe Schema 4) ausgeht.^[51] Dieser stabile Präkursor wird mit einem oder zwei Äquivalenten eines *in situ* generierten Arins umgesetzt, das nach Aromatisierung den Pentacenvorläufer **28** liefert, der gemischt substituiert sein kann. Dieser kann in einer DIELS-ALDER-retro-DIELS-ALDER Synthesesequenz direkt zum Pentacen **29** umgesetzt werden (siehe Schema 4).^[52]



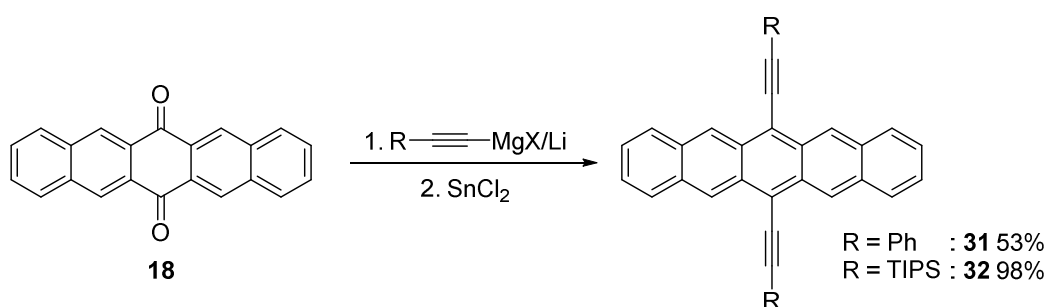
Schema 4: Synthese substituerter Pentacene **29** nach BETTINGER *et al.* durch DIELS-ALDER-retro-DIELS-ALDER Reaktion.

Alternativ kann man nach UPJOHN-*Bis*hydroxylierung und anschließender Oxidation durch photochemische Freisetzung von zwei Äquivalenten CO aus **30**, **29** erhalten (siehe Schema 5).^[53] In beiden Fällen werden verschiedene Substituenten toleriert.



Schema 5: Synthese substituierter Pentacene **29** nach BETTINGER *et al.* Photochemische Freisetzung von CO.

Das Pentacenchinon **18**, ist das ideale Vorläufermolekül um Pentacene mit Substituenten in den 6,13-Positionen zu erhalten. Eine Klasse funktionalisierter Pentacene, die am besten zugänglich sind, trägt Alkynylsubstituenten. Die Addition eines Alkynylnukleophils, oftmals in Form der lithiierten Spezies oder des GRIGNARD-Reagenzes, gefolgt von Reduktion durch Zinn(II)-chlorid, liefert die alkylsubstituierten Pentacene in guten Ausbeuten. Phenylethynylpentacene **31** ist eines der am längsten bekannten Systeme und zeichnet sich durch seine intensiv rote Fluoreszenz aus.^[54]



Schema 6: Allgemeine Syntheseroute zu Alkynylpentacenen **31** und **32**.

Werden sphärische Trialkylsilylreste als Substituenten am Alkin gewählt, kann dadurch Einfluss auf die Struktur der Moleküle im Festkörper genommen werden. ANTHONY *et al.* waren durch das Anbringen von Silylalkynylsubstituenten in der Lage, den Überlapp der π -Systeme der Pentacenmoleküle signifikant zu erhöhen. Grund hierfür ist die Störung der *edge-to-face* Wechselwirkungen, die durch das *herringbone* Packungsmotiv bedingt sind. Die in Abbildung 7 gezeigte Anordnung ist für Reste, die in deren Durchmesser in etwa der halben Länge eines Pentacenmoleküls entsprechen (z.B. R = *i*-Propyl \equiv TIPS), am wahrscheinlichsten.^[55]

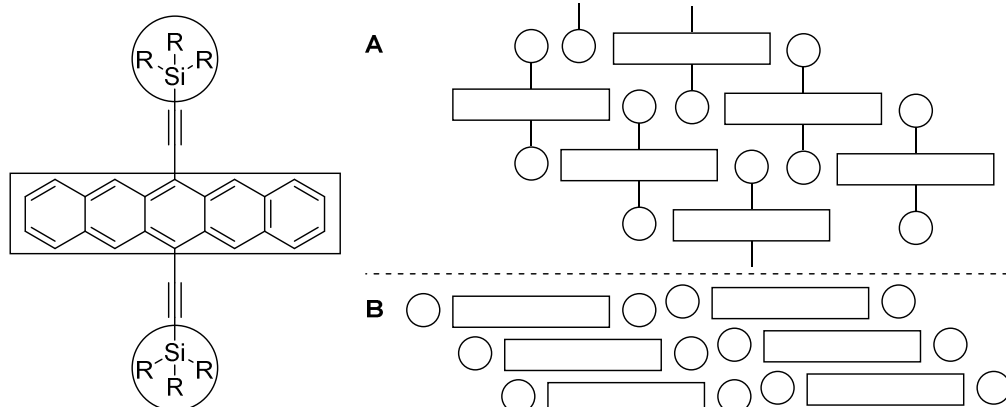


Abbildung 7: Packungsmotiv in Silylalkinylsubstituiertem Pentacen. **A:** Blick auf die Ebene der aromatischen Ringe; **B:** Blick auf die kurze Achse der aromatischen Ringe, zeigt Verschiebung innerhalb eines Molekülstapels.

Aufgrund dieser Tatsache ist das sogenannte TIPS-Acetylen der am weitesten verbreitete Substituent für alkinylsubstituierte Pentacene. Mit der gezeigten Substitution geht außerdem eine drastische Erhöhung der Löslichkeit und der Stabilität einher.^[56]

Neben der Substitution der 6,13 Positionen sind Substitutionen der äußeren Ringe beliebte Struktur motive zur Funktionalisierung von Pentacenen, da diese Reste in diesen Positionen kompatibel mit der gezeigten Syntheseroute über das Pentacenchinon sind. Substituenten in den 2,3,9,10-Positionen sind erwiesenermaßen geeignet, um die Redoxeigenschaften und HOMO-LUMO Abstände der Materialien zu verändern. Die Substitution dieser Positionen mit Alkylresten oder TMS-Gruppen zu 2,3,9,10-Tetramethylpentacen^[57] oder 2,3,9,10-Tetrakis(trimethylsilyl)pentacen führt beispielsweise zu einer Senkung des Oxidationspotentials der Verbindungen und setzt die Stabilität der Verbindungen drastisch herab.^[58] Im Gegensatz dazu existiert eine Klasse von stabilen Pentacenethern (**33** und **34**), die ein vergleichsweise hohes Oxidationspotential aufweisen (siehe Abbildung 8).^[59]

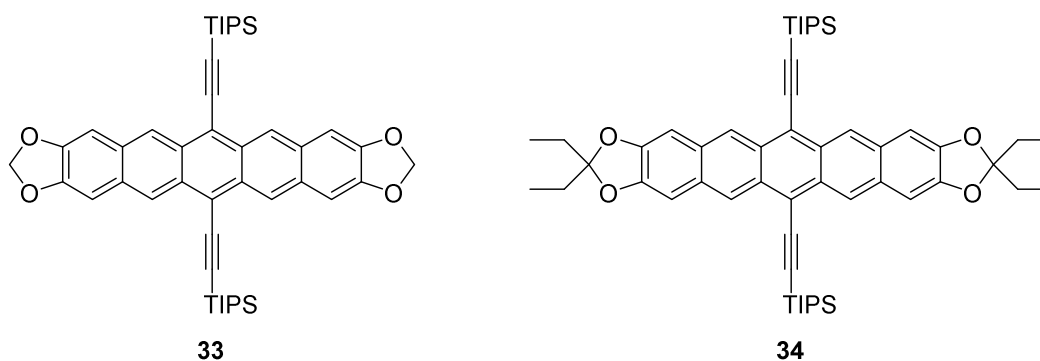
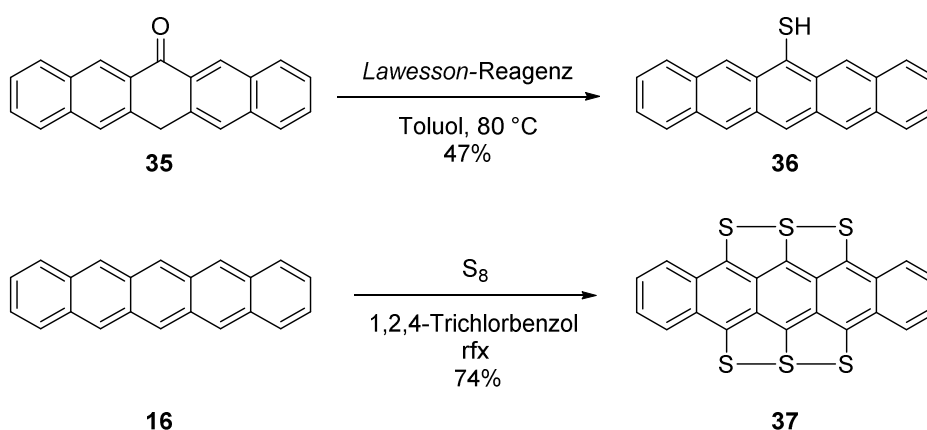


Abbildung 8: Auswahl von TIPS-Pentacenethern **33** und **34**.

Die Dioxolan-funktionalisierten Systeme **33** und **34** weisen neben der erhöhten Stabilität eine weitere interessante Eigenschaft auf: Im Vergleich zu **32** sind sowohl Absorption als auch Emission signifikant blauverschoben. Dies führt zu Fluoreszenz in einem Bereich, der die Moleküle für die Anwendung als rote OLEDs interessant macht.

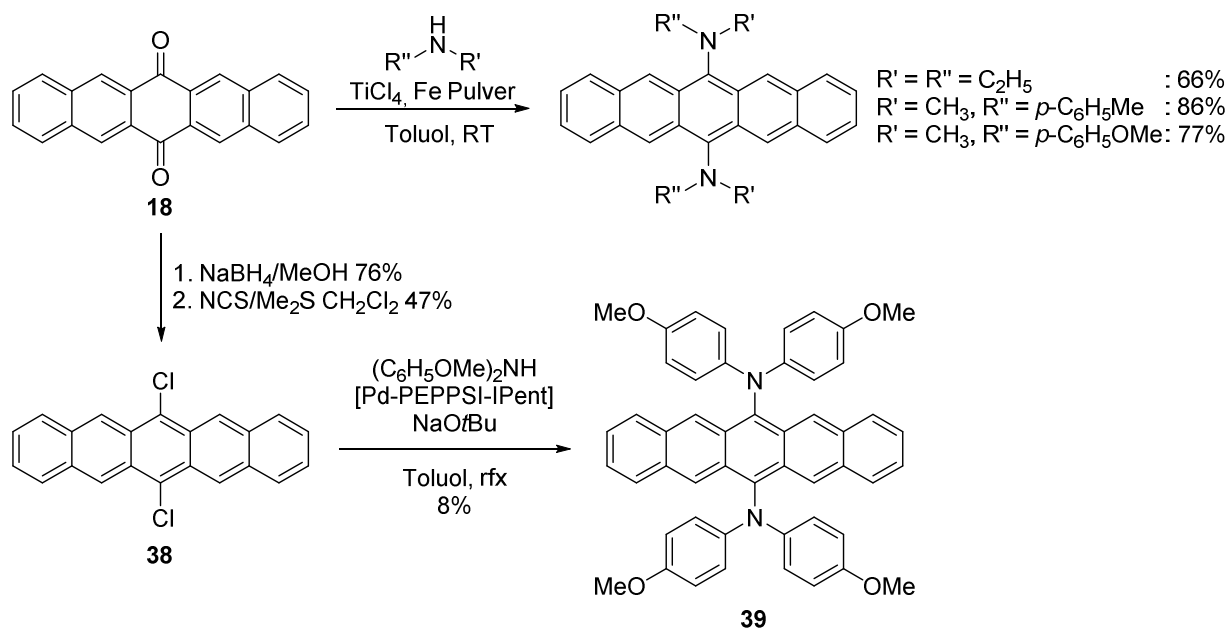
Zusätzlich zur Substitution mit Sauerstoff ist die Substitution von Pentacene mit π -donierenden Gruppen auf Schwefelbasis möglich. Das durch die Umsetzung von **35** mit LAWESSONS Reagenz erhaltene 6-Pentacenthio[⁶⁰] (**36**) kann, aufgrund der Affinität des Schwefels für Gold, zur Beschichtung von Goldelektroden in Feldeffekttransistoren genutzt werden. Die Ladungsträgermobilität steigt bei Verwendung der behandelten Elektroden gegenüber nicht behandelten erheblich.^[61] Hexathiapentacene (**37**) wird durch die Reaktion von **16** mit elementarem Schwefel gewonnen und zeichnet sich durch einen großen Überlapp der π -Systeme im Festkörper aus, die mit engen S-S Abständen einhergehen (siehe Schema 7).^[62]



Schema 7: Synthese Schwefelsubstituierter Pentacene **36** und **37**.

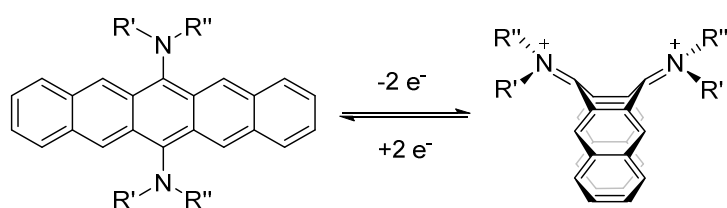
Neben der Substitution von Pentacene mit Heteroatomen, wie Sauerstoff und Schwefel wurde kürzlich ein elektronenreiches Pentacene mit Aminosubstituenten dargestellt. Ausgehend von **18** kann das Pentacene durch Reaktion mit einem sekundären Amin mit anschließender Reduktion dargestellt werden. Es wurde ebenfalls ein besonders elektronenreiches Derivat dargestellt, an dem das sekundäre Amin mit zwei Anisolresten substituiert ist. Hierzu wird **18** reduziert und in das Chlorid **38** überführt, welches anschließend in einer HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung zur Zielverbindung **39** umgesetzt wird (siehe Schema 8).^[63]

Einleitung



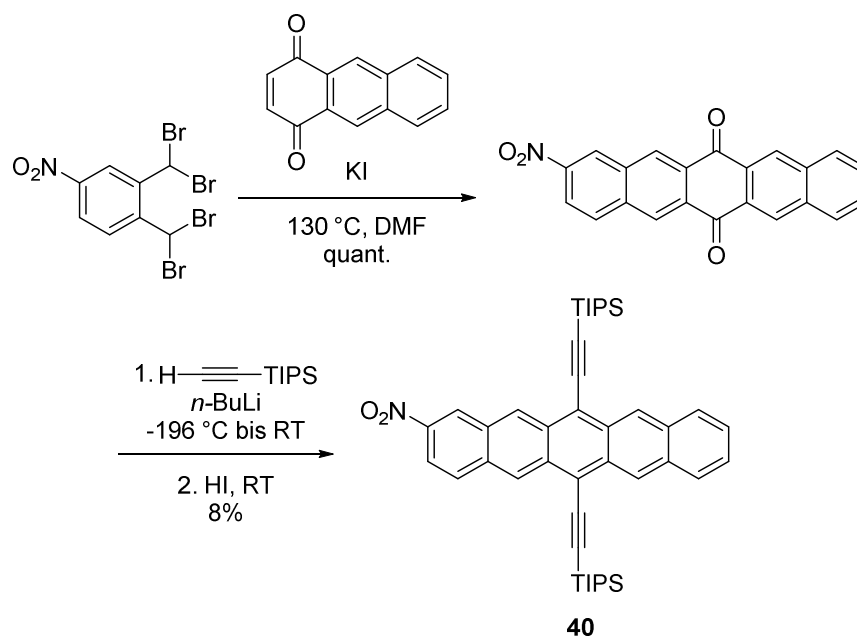
Schema 8: Darstellung elektronenreicher Diaminopentacene.

Die erhaltenen Moleküle gehen bereitwillig zweielektronen Oxidationen ein und bilden die schmetterlingsartige Konformation aus (siehe Schema 9).



Schema 9: Strukturänderung des Diaminopentacens durch Oxidation.

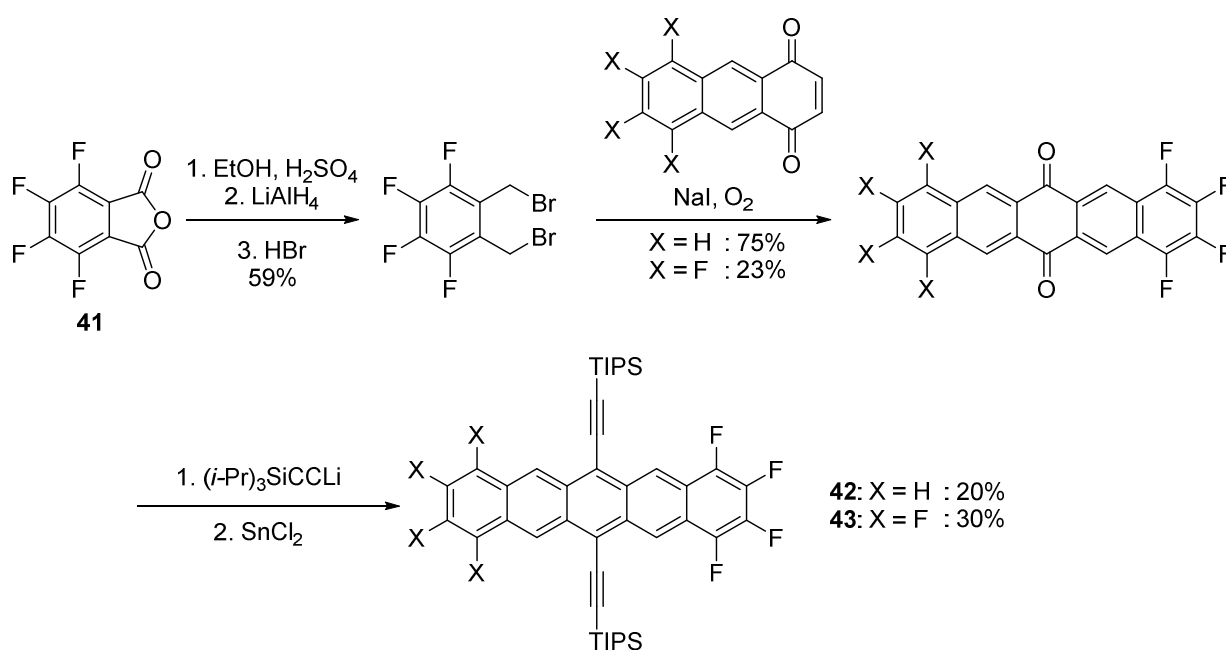
ANTHONY *et al.* haben zudem ein Pentacen **40** synthetisiert, das mit der Nitrogruppe einen elektronenziehenden Stickstoffsubstituenten zusätzlich zu TIPS-Acetylen Substituenten in 6,13-Position trägt. Wie zu erwarten setzt diese Substitution die Lage des LUMOs deutlich, stärker als Nitril- oder Perfluoralkylsubstituenten, herab. Die Synthese erfolgt klassisch über das *ortho*-Chinodimethan.^[64]



Schema 10: Synthese eines nitrosubstituierten Pentacens **40**.

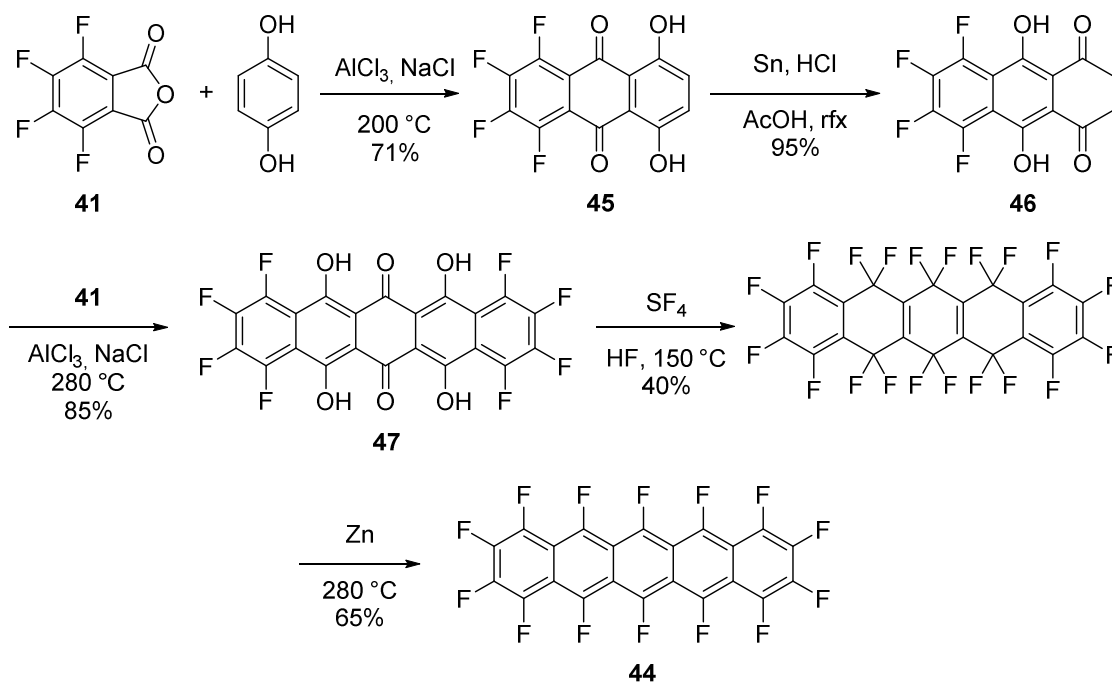
1.6.1. Fluorierung

Um Pentacene zu erhalten, die *n*-Typ-Halbleitereigenschaften aufweisen, können diese mit elektronenziehenden Substituenten versehen werden. Fluorid ist als elektronegativstes Element, das zudem vergleichsweise klein ist, sehr gut geeignet, elektronenarme Derivate zu erhalten, ohne deren molekulare Ausmaße in hohem Maße zu erhöhen. Die Synthese teilfluorierter Pentacene kann angelehnt an bekannte Routen erfolgen (siehe Schema 11).^[65]



Schema 11: Synthese teilweise fluorierter Pentacene **42** und **43**.

Im Jahr 2004 veröffentlichten SUZUKI *et al.* die Synthese des Perfluoropentacens (**44**, PFP).^[40] Die Synthese beginnt mit einer FRIEDEL-CRAFTS Acylierung von Tetrafluorphthalsäureanhydrid (**41**) und Hydrochinon. Das Anthrachinon **45** wurde durch Reduktion mit Zinn in das 2,3-Dihydro-1,4-anthracendion **46** überführt, das nach einer erneuten FRIEDEL-CRAFTS Acylierung das 6,13-Pentacenchinon **47** liefert. Dieses wird fluoriert um **48** zu erhalten, welches mit Zink zu PFP **44** aromatisiert wird (siehe Schema 12).



Schema 12: Synthese des Perfluoropentacens **44** nach SUZUKI *et al.*.

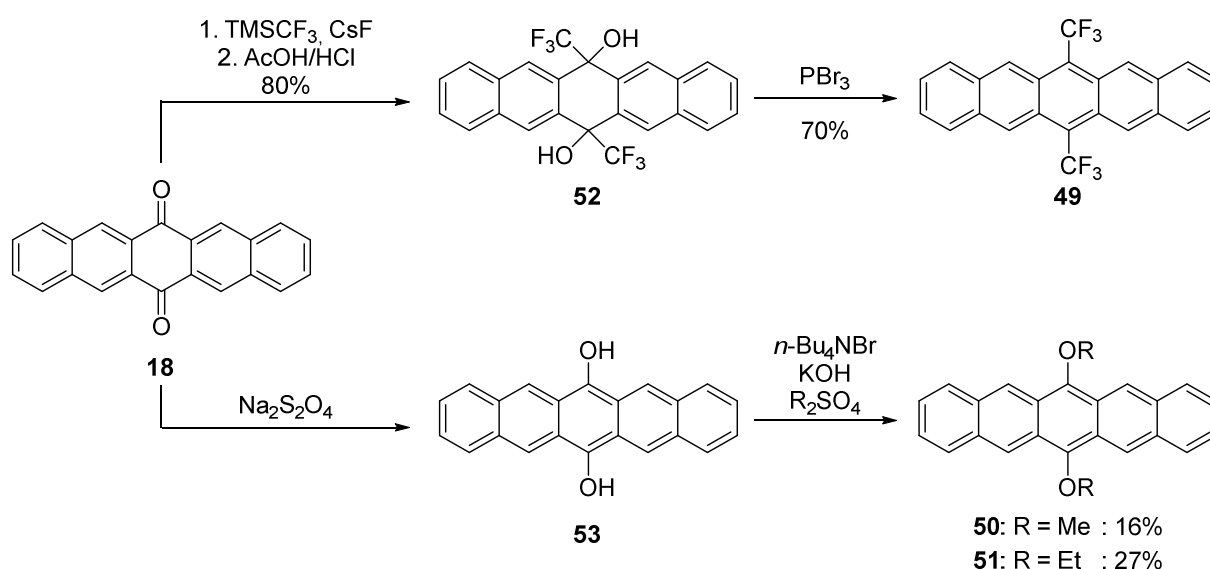
Die veränderten elektronischen Eigenschaften haben einen Einfluss auf die Struktur des PFP im Festkörper: So bleibt zwar das *herringbone* Motiv erhalten, jedoch mit einem veränderten *edge-to-face* Winkel von ca. 90° (vgl. PEN: 52° ; siehe Abbildung 9).



Abbildung 9: *edge-to-face* Winkel in PFP **44** (links) und PEN **16** (rechts).^[40]

1.6.2. Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe KOERT

Die Arbeitsgruppe KOERT beschäftigt sich bereits seit längerem mit der Synthese von 6,13-substituierten Pentacenen, wobei zunächst die Darstellung symmetrischer Derivate im Vordergrund stand. Ausgehend vom Pentacenchinon **18** wurde ein elektronenarmes Pentacen mit CF₃-Gruppen **49** und elektronenreiche Derivate mit Alkoxy substituenten (**50** bzw. **51**) dargestellt. Die Darstellung von **49** beginnt mit der Umsetzung von **18** mit dem RUPPERT-Reagenz. Dem folgte eine Entschützung von **52** sowie Aromatisierung mit PBr₃. Die Synthese von **50** bzw. **51** geht von **18** aus, dass nach Dithionit Reduktion zu **53** *in situ* alkyliert wurde (siehe Schema 13).

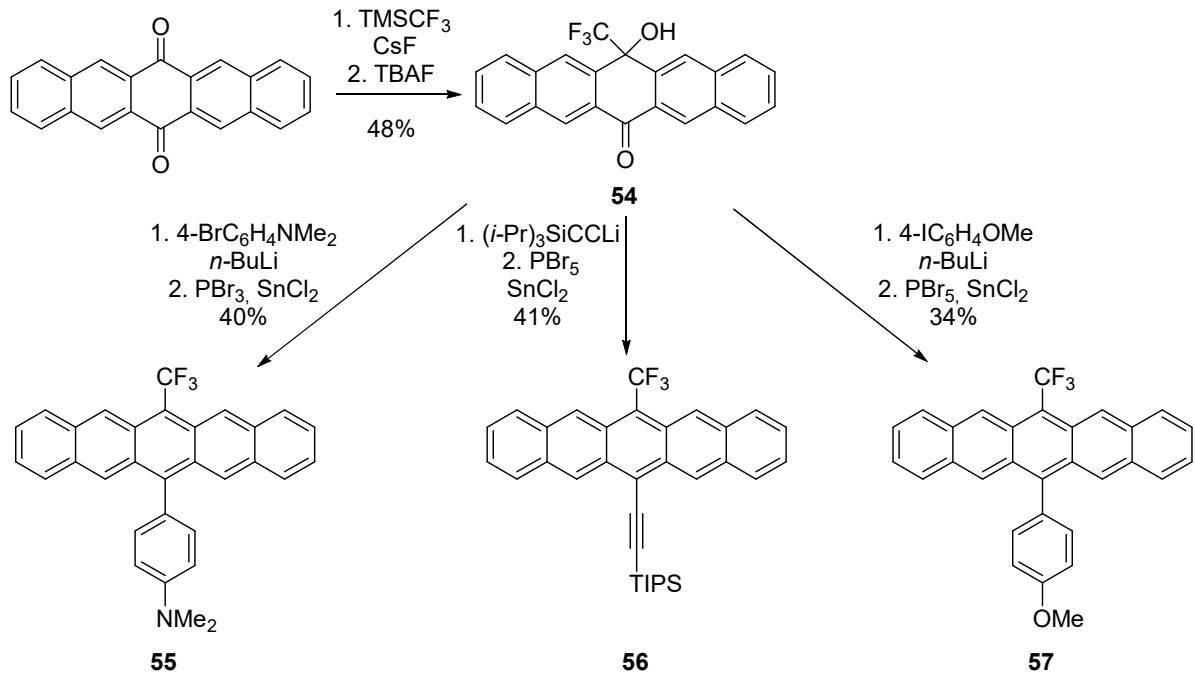


Schema 13: Synthese symmetrisch 6,13-substituierter Pentacene nach KOERT *et al.*.

Alle gezeigten Derivate zeichnen sich durch ausgeprägte *face-to-face* Wechselwirkungen im Kristall aus.^[66]

Nach der erfolgreichen Darstellung der gezeigten Pentacene, wurde die Aufmerksamkeit auf die Synthese unsymmetrisch 6,13-substituierter Derivate gelegt. Als Ausgangsverbindung diente hierbei **54**, welches aus der einfachen Addition des RUPPERT-Reagenzes mit nachfolgender Entschützung hervorgeht. Dieser Vorläufer wurde dann mit Organolithiumverbindungen umgesetzt, wodurch verschiedene elektronenreiche Substituenten eingeführt werden konnten (siehe Schema 14). Neben den *N,N*-Dimethylanilin- und Anisolsubstituierten Derivaten (**55** und **56**), konnte außerdem ein TIPS-Acetylen substituiertes Derivat **57** dargestellt werden. Die Verwendung von PBr₅ im Aromatisierungsschritt zu **55** führte zu Nebenreaktionen durch Bromierung. Ein Problem, das durch die Verwendung von PBr₃ behoben werden konnte.

Einleitung



Schema 14: Synthese unsymmetrisch 6,13-substituierter Pentacene **55-57** nach KOERT *et al.*.

Durch die Einführung der elektronenreichen Substituenten wird im Molekül ein permanentes Dipolmoment erzeugt. Diese sogenannte *push-pull* Substitution führt zu einem interessanten Phänomen im Festkörper: Es kommt zu einer alternierenden Anordnung der Substituenten, wobei immer ein elektronenarmer über einem elektronenreichen Rest zum Liegen kommt (siehe Abbildung 10).^[67] Somit kann durch dieses Verfahren direkt Einfluss auf die Struktur im Festkörper genommen werden.

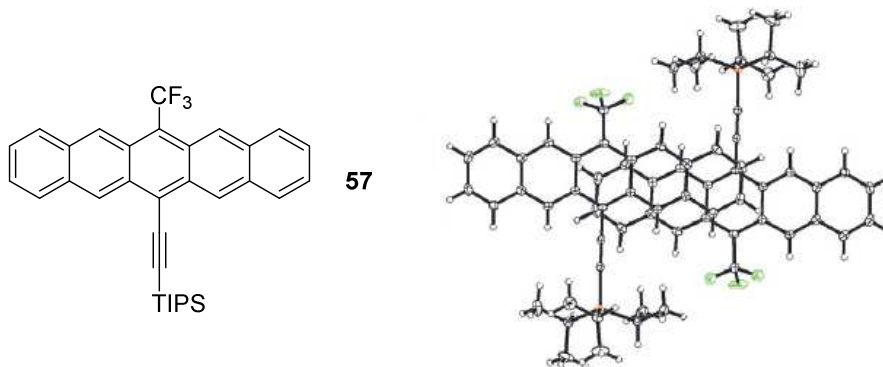


Abbildung 10: Packungsmotiv in push-pull substituiertem Pentacen **57**.^[67]

1.7. Höhere Acene

Da eine weitere Erhöhung der Anzahl annelierter Ringe über fünf hinaus mit einer geringeren Bandlücke, einer verminderten Reorganisationsenergie und einer erhöhten Zustandsdichte einhergeht, würde dies die Eigenschaften als Halbleitermaterialien positiv beeinflussen.^[34,68] Wie im Falle des Pentacens, ist das größte Hindernis bei der Synthese höherer Acene ihre geringe Löslichkeit sowie die geringe Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff; Eigenschaften, die bei einer Erhöhung der Anzahl annelierter Ringe in noch verstärkterem Maße zu Tage treten. Die Substitution mit Silylethynyleinheiten konnte die Stabilität im Falle des Hexacens deutlich erhöhen, wobei in diesem Falle sterisch anspruchsvollere Silylgruppen verwendet wurden. Teilweise Fluorierung (**58**) oder das Einführen von Dioxolanresten (**59**) lieferte Hexacene, die stabil genug für Untersuchungen in Feldeffekt Transistoren sind.^[69] Das Einbringen von Thioarylsubstituenten ist sehr gut geeignet, um die Stabilität von Acenen gegenüber Photooxidativer Zersetzung zu erhöhen. Heptacene **60** ist als Feststoff wochen-, und in Lösung tagelang stabil.^[70]

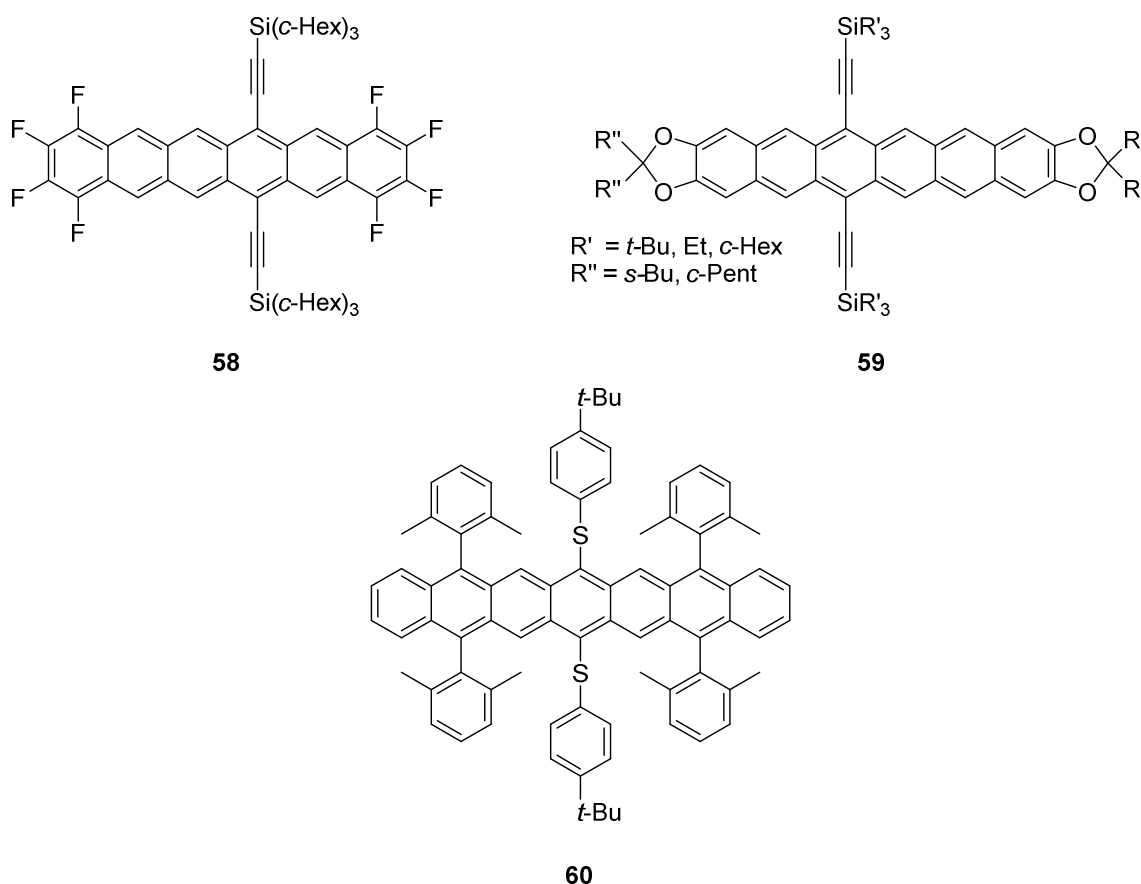
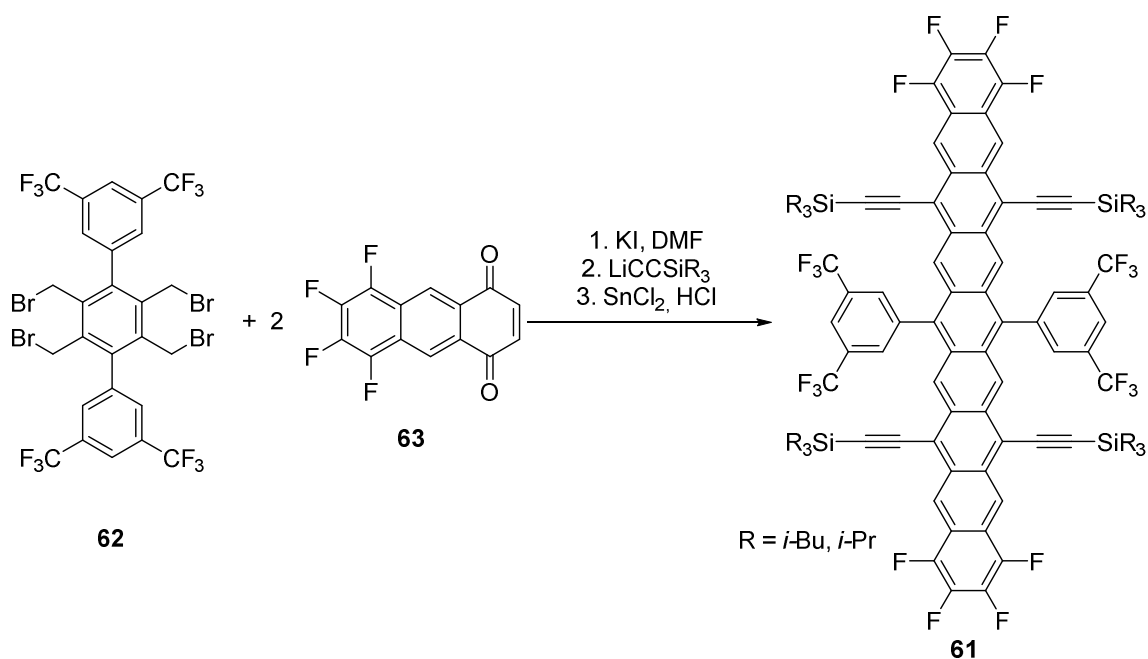


Abbildung 11: Beispiele stabiler Hexa –und Heptacene **58-60**.

Die Bestrebungen stabile, höhere Acene zu gewinnen und ihre physikalischen Eigenschaften zu studieren, führte bis hin zu einem Nonacen **61**, das durch die Einführung von elektronenziehenden und sterisch anspruchsvollen Trialkylsilylethynylsubstituenten gewonnen werden konnte. Die Synthese erfolgte durch nukleophile Addition an ein bis-Chinon, das durch doppelte DIELS-ALDER-Reaktion eines *ortho*-Chinodimethanvorläufers **62** mit den entsprechenden Chinon **63** erhalten wurde (siehe Schema 15).^[71] Werden Lösungen von **61** Licht und Sauerstoff ausgesetzt, führt dies zu vollständiger Zersetzung unter Ausbildung verschiedener Endperoxide.



Schema 15: Synthese eines stabilen Nonacens **61**.

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen des interdisziplinären Sonderforschungsbereichs SFB 1083 besteht eine Kooperation zwischen den Arbeitsgruppen KOERT und WITTE (Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg). Als Teil dieser Zusammenarbeit sollen neue Pentacenderivate synthetisiert und charakterisiert werden. Die darzustellenden Pentacene sollen funktionalisiert sein und im Idealfall definierte Strukturen auf anorganischen Substraten ausbilden. Diese Strukturen sollen als Modellsysteme für die Untersuchung interner Grenzflächen (organisch/anorganisch) dienen (siehe Abbildung 12).

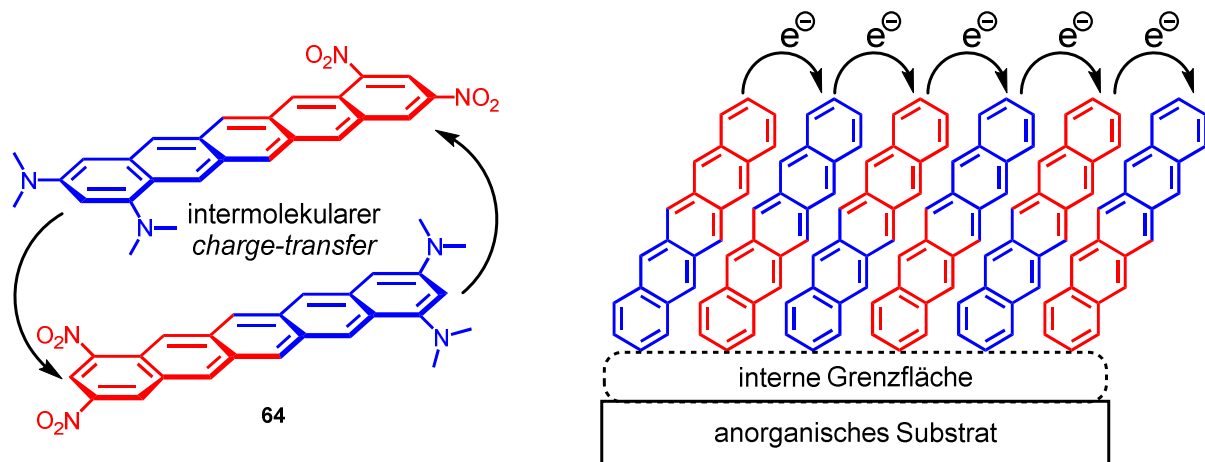


Abbildung 12: Schematische Darstellung zur geplanten Erzeugung von internen Grenzflächen zwischen substituierten Pentacenen und anorganischen Substraten.

Im Rahmen des angesprochenen Kooperationsprojektes wurde das substituierte Pentacen **64** entworfen. Durch das Einbringen sehr potenter Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten wird im Molekül ein sehr starkes, permanentes Dipolmoment erzeugt. In Vorarbeiten innerhalb des Sonderforschungsbereichs konnte bereits gezeigt werden, dass ein permanentes Dipolmoment in Pentacenen direkten Einfluss auf die Struktur der Moleküle im Festkörper hat, wobei immer elektronenarme über elektronenreichen Teilstrukturen zum liegen kommen.^[66,67] Zur Unterstützung dieses Phänomens sollen die Substituenten in einem bisher noch nicht bekannten Muster angeordnet werden. Durch die gewünschte 1,3,8,10-Substitution werden Lücken zwischen den Amino- bzw. Nitrosobstituenten ausgebildet, in denen jeweils andere Reste zum Liegen kommen können (siehe Abbildung 13).

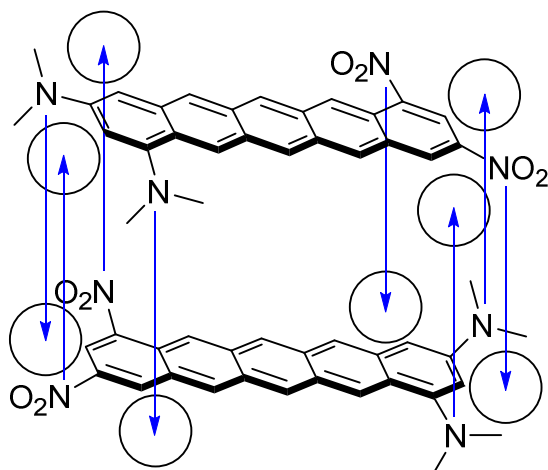


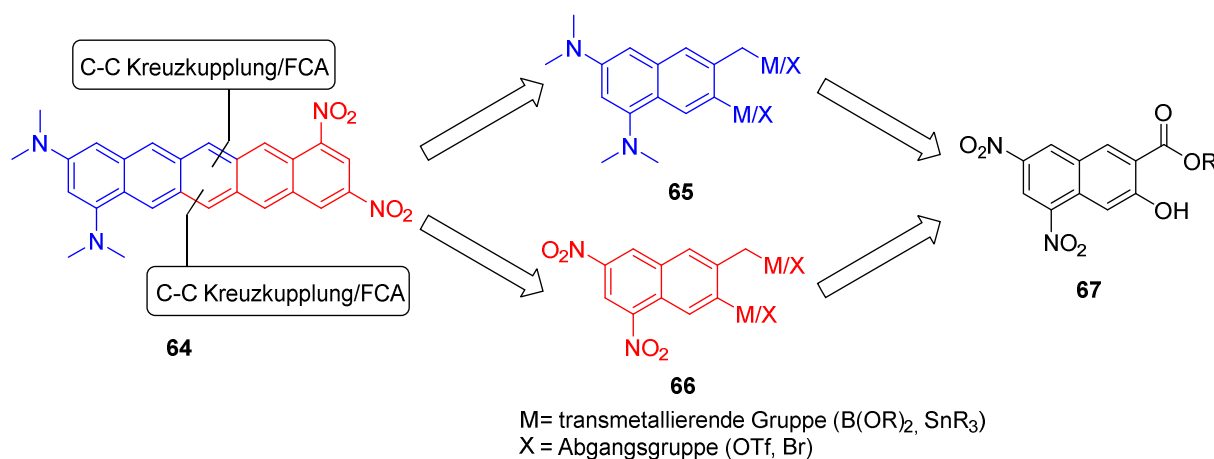
Abbildung 13: Schematische Darstellung der erwarteten Anordnung von **64** im Festkörper.

Von besonderer Bedeutung für die Verwendungen von Acenen in elektronischen Bauteilen wie OFETs ist ihre Leitfähigkeit im Festkörper. Diese ist maßgeblich von der Qualität der π -Wechselwirkungen in der festen Phase abhängig. Die Art der Substitution soll diese Kopplungen zwischen den Molekülen, durch intermolekulare *charge-transfer* Übergänge und die Position der Substituenten intensivieren. Außerdem soll auf sterisch anspruchsvolle Substituenten verzichtet werden, die einer solchen Kopplung entgegenwirken könnten.

Das Ziel dieser Arbeit kann in drei Bereiche aufgliedert werden. Zunächst soll ein neuartiger synthetischer Zugang zu einem nitrosubstituierten 3-Hydroxy-2-naphthoat erarbeitet werden. Sobald eine zuverlässige Syntheseroute zu einem solchen Molekül besteht, soll im nächsten Teilabschnitt der Arbeit eine Derivatisierung dieser Verbindung erfolgen. Es sollen verschiedene elektronenreiche und elektronenarme Naphthaline dargestellt und miteinander verknüpft werden. Nach erfolgreicher Verbindung der Teilstrukturen soll im finalen Kapitel der letzte Ringschluss und die Aromatisierung zu **64** durchgeführt werden.

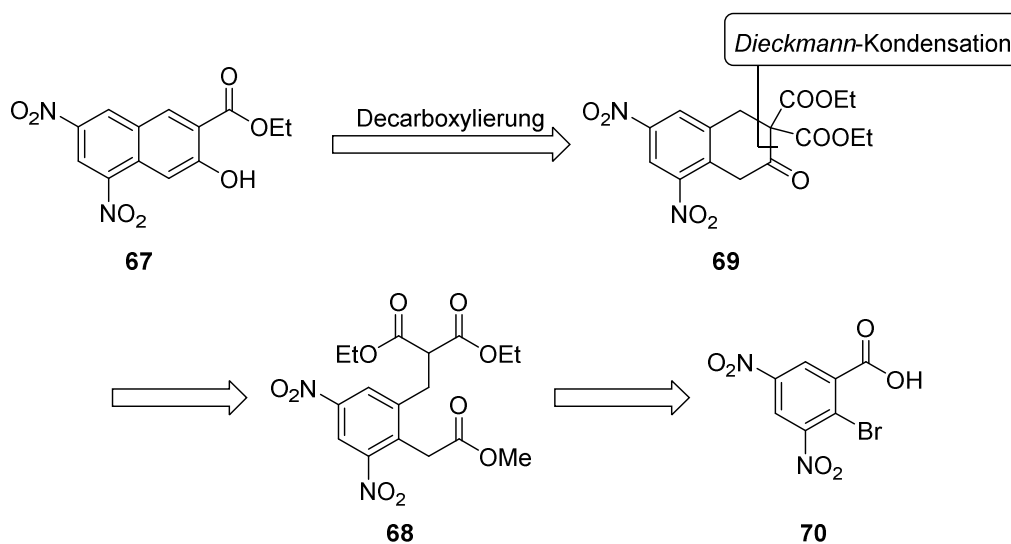
3. Syntheseplanung

Im Syntheseplan zur Darstellung von Pentacen **64**, soll der Aufbau des Pentacengrundkörpers durch Verknüpfung von zwei Naphthalinen erfolgen. Im Laufe dieser Verknüpfung erfolgt der Aufbau des zentralen Ringes. Beide Naphthalinbausteine tragen eine, für den Aufbau des zentralen Ringes notwendige, C₁-Gruppe. Diese sind entsprechend des finalen Substitutionsmusters im Zielmolekül angeordnet. Die Verknüpfung der beiden Naphthalinbausteine soll durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen erfolgen und der finale Ringschluss könnte beispielsweise durch eine FRIEDEL-CRAFTS Acylierung (FCA) bewerkstelligt werden. Die hohe intrinsische Reaktivität der Nitrosubstituenten schränkt die Wahl der Reaktionsbedingungen für Transformationen in ihrer Gegenwart ein. Um die Kupplungsreaktionen realisieren zu können, muss die entsprechende Substitution in den Naphthalinbausteinen vorliegen. Hierfür sollen die Bausteine **65** und **66** auf das 3-Hydroxy-2-naphthoat **67** zurückgeführt werden. Dieses strukturell flexible Molekül trägt bereits die benötigten Nitrogruppen des Zielmoleküls, die gleichzeitig als Vorläufer für die Aminofunktionalitäten dienen, sowie den C₁-Baustein in Form eines Esters. Dieser kann in eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen überführt werden und kann theoretisch sowohl in eine Abgangsgruppe als auch in eine, für Kreuzkupplungsreaktionen benötigte transmetallierende Gruppe transformiert werden. Die phenolische OH-Gruppe kann direkt zur Darstellung einer Abgangsgruppe, beispielsweise durch Triflierung, verwendet werden. Dieses kann dann wiederum in eine transmetallierende Spezies transformiert werden. Da starke Nucleophile, wie beispielsweise GRIGNARD-Verbindungen, schwer mit den elektrophilen Nitrogruppen in Einklang zu bringen sind, werden milde Bedingungen mit einer hohen Toleranz funktioneller Gruppen benötigt. Aus diesem Grund sind SUZUKI- oder STILLE-Kreuzkupplungsreaktionen anderen wie NEGISHI- oder KUMADA-Reaktionen vorzuziehen.



Schema 16: Retrosynthetischer Ansatz: Rückführung des Pentacens auf den Naphthalinbaustein **67**.

Wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, ist Naphthalin **67** ein entscheidendes Intermediat in dem erarbeiteten Synthesepfad. Zunächst muss also ein Weg gefunden werden, um dieses Derivat in großen Mengen darstellen zu können. Hierzu wurde die Tricarbonylverbindung **68** als geeignetes Vorläufermolekül entwickelt. Dieses soll im Sinne einer DIECKMANN-Kondensation mit anschließender Decarboxylierung des Intermediats **69** das Naphthalin nach Tautomerisierung liefern. Der Baustein **68** wiederum soll aus der kommerziell erhältlichen Carbonsäure **70** gewonnen werden. Dieses hochfunktionalisierte Molekül kann mittels Reduktion in den Benzylalkohol überführt werden, der nach Einbringen einer Abgangsgruppe mit einem 1,3-Diesteranion alkyliert werden kann. Die letzte Carbonylfunktion soll durch Kreuzkupplung mit einem Silylketenacetal dargestellt werden.



Schema 17: Retrosynthetischer Ansatz: Darstellung des substituierten Naphthalins **67**.

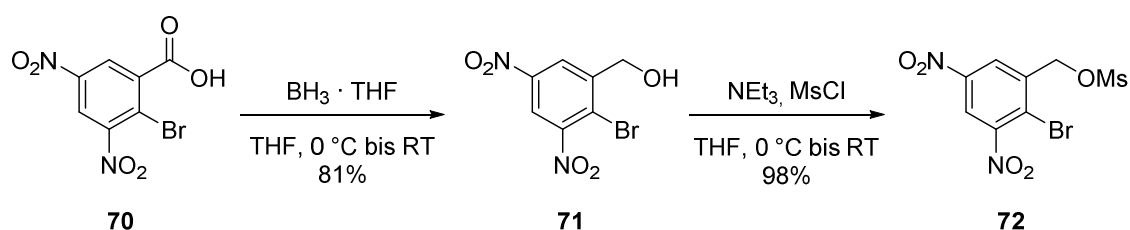
4. Synthesedurchführung

4.1 Synthese des Hydroxynaphthoates 67

4.1.1 Synthese von 67 über das Tricarbonylderivat 68

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben, war die erste Aufgabe dieser Arbeit die Synthese des Nitrosubstituierten 3-Hydroxy-2-Naphthoates **67**. Das Ausgangsmaterial war die kommerziell erhältliche Carbonsäure **70**, die zunächst in den Benzylalkohol **71** überführt werden sollte. Da die direkte, einstufige Reduktion der Carbonsäure durch einen komplexes Metallhydrid wie beispielsweise LiAlH_4 in Gegenwart der Nitrosubstituenten nicht durchführbar war, wurde auf den Boran-Tetrahydrofuran Komplex zurückgegriffen, der laut einer Publikation von BROWN *et al.*^[72] sowohl die Nitro-, als auch den Bromsubstituenten toleriert und trotzdem in nur einer Stufe den gewünschten Benzylalkohol **71** liefert. Das gewünschte Produkt wurde in einer guten Ausbeute von 81% erhalten, die auch bei *upscaling* bis zum 100 mmol Maßstab stabil blieb.

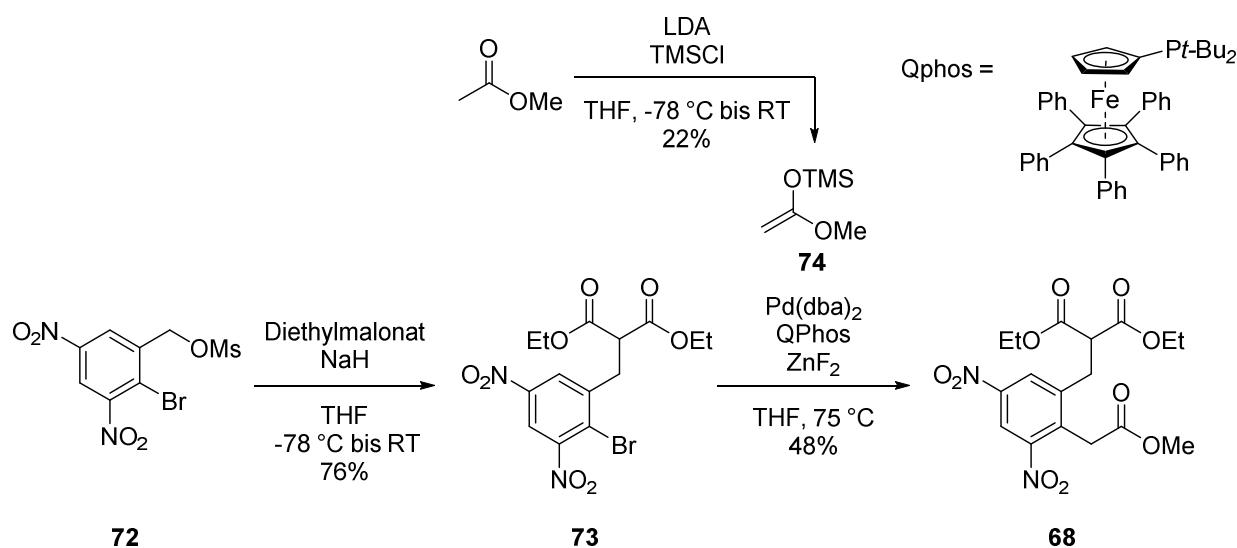
Der erhaltene Benzylalkohol **71** sollte dann in das entsprechende Tosylat überführt werden. Hierzu wurde der Alkohol mit Triethylamin versetzt und TsCl zugegeben. Eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigte zwar vollständigen Umsatz, jedoch konnten das gewünschte Produkt nicht isoliert werden: Möglicherweise fand eine Substitution des Tosylates *in situ* durch ein Chlorid-Anion statt. Wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen TsCl durch MsCl ersetzt, wurde das gewünschte Mesylat **72**, welches die formal etwas schwächere Abgangsgruppe darstellt, in 98% Ausbeute ohne Notwendigkeit eines Aufreinigungsschritts erhalten (siehe Schema 18).



Schema 18: Darstellung des Mesylats **72** über den Benzylalkohol **71**.

Das auf diese Art und Weise erhaltene Mesylat sollte nun in den 1,3-Diester **73** überführt werden. Hierzu wurde Mesylat **72** mit einem leichten Überschuss des deprotonierten Malonsäurediethylesters umgesetzt. Als Base wurde Natriumhydrid verwendet. Um eine befriedigende Ausbeute zu erhalten, musste das Natriumenolat des 1,3-Diesters bei tiefen Temperaturen zu **72** gegeben werden. Der 1,3-Diester **73** konnte dann 76% Ausbeute erhalten werden.

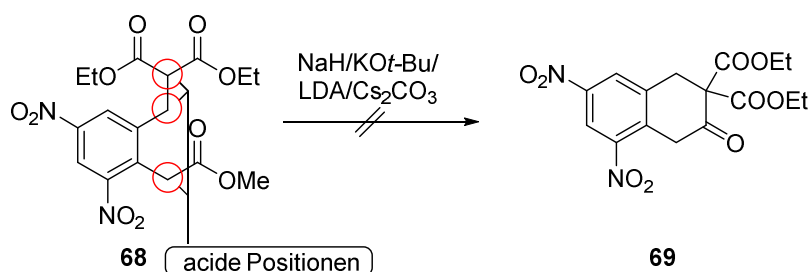
Das Produkt **73** wurde dann in einer Kreuzkupplungsreaktion mit einem Silylketenacetal **74** zur Reaktion gebracht. Dieses wurde zunächst aus Essigsäuremethylester durch Deprotonierung und Reaktion mit frisch destilliertem TMSCl dargestellt. Hierbei konnte die mäßige Literaturausbeute^[73] (24%) reproduziert (22%) werden. Für die Kreuzkupplungsreaktion wurde eine Vorschrift entwickelt, die an zwei Veröffentlichungen HARTWIG *et al.* angelehnt war: Die Kombination aus Pd(dba)₂ und dem QPhos Liganden erwies sich als geeignetes Katalysatorsystem^[74] und durch Zugabe von ZnF₂ wurde *in situ* ein Zinkenolat generiert.^[75] Auf diese Weise konnte die gewünschte Tricarbonylverbindung **68** nach geringer Optimierung in 48% Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 19).



Schema 19: Darstellung der Tricarbonylverbindung **68**.

Der Reaktion zur Darstellung der Tricarbonylverbindung **68** sollte nun eine Zyklisierung im Sinne einer DIECKMANN-Kondensation folgen. Die Verbindung **68** wurde hierzu mit einem Äquivalent verschiedener Basen umgesetzt. Das gewünschte Produkt konnte jedoch weder unter kinetischen Bedingungen, mit einer starken Base wie LDA, oder unter thermodynamischen Bedingungen, durch Erhitzen in Gegenwart von KO*t*-Bu in *t*-BuOH, erhalten werden. Auch die Reaktionen von **68** mit Cs₂CO₃ und NaH führten nicht zum Zyklisierungsprodukt **69**. In allen beschriebenen Fällen wurde lediglich mangelnder Umsatz oder Zersetzung des Startmaterials beobachtet. In Molekül **68** sind verschiedene acide Protonen vorhanden (siehe Schema 20). Neben dem Proton des 1,3-Diesters, welches in der vorgesehenen Kondensationsreaktion adressiert werden soll, existieren weiterhin zwei benzyliche Positionen, die durch den starken Elektronenzug der Nitrosubstituenten des Aromaten aktiviert werden. Im Falle der benzylichen Position, die den Methylester trägt, ist besagte Aktivierung besonders ausgeprägt. Die Zugabe eines weiteren Äquivalentes Base würde in der Bildung einer dianionischen Spezies resultieren, die dann, aufgrund mangelnder Elektrophilie, nicht im Sinne einer DIECKMANN-Kondensation reagieren kann.

Ein weiteres konzeptionelles Problem ist das Fehlen eines stabilen Enolats nach der formalen Addition und die damit einhergehende Reversibilität der Reaktion.



Schema 20: Reaktion des Tricarbonyls **68** mit verschiedenen Basen.

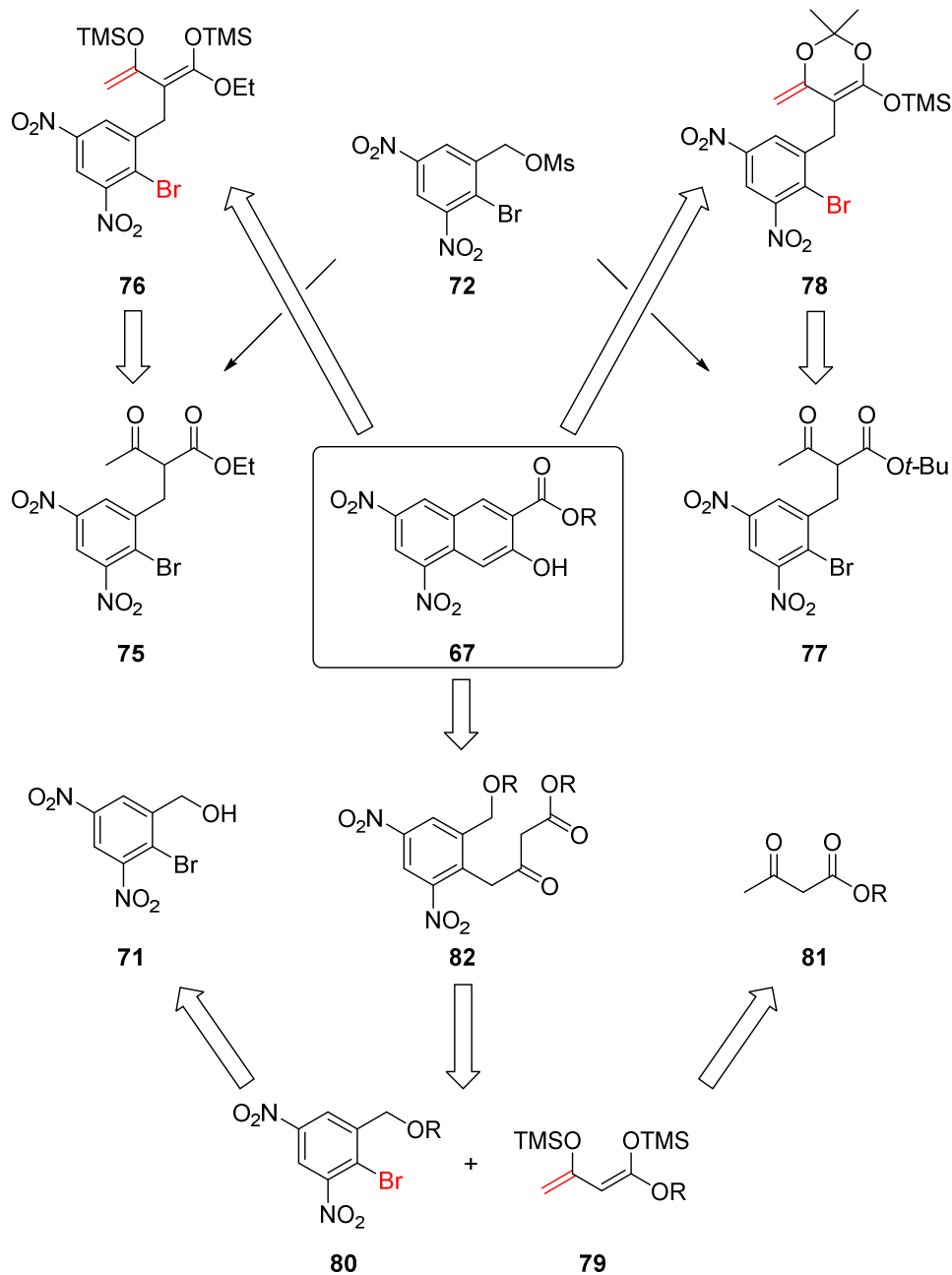
Zusätzlich zur Reaktion von **68** mit verschiedenen Basen, wurde ebenfalls untersucht, ob der Ringschluss durch Zugabe von Säure zu erreichen ist. Das Produkt **69** wurde jedoch auch nach Erhitzen unter Rückfluss in Essigsäure oder in Gegenwart katalytischer Mengen *para*-Toluolsulfonsäure nicht erhalten. Daraufhin wurden verschiedene neue retrosynthetische Ansätze zur Darstellung des 3-Hydroxy-2-Naphthoates **67** erarbeitet.

4.2 Neue Retrosynthetische Analyse zur Darstellung von Hydroxynaphthth 67

Aufgrund des Scheiterns der in 4.1.1 beschriebenen Syntheseroute, wurden verschiedene neue retrosynthetische Ansätze für die Darstellung von **67** erarbeitet. Diese sind in Schema 21 dargestellt.

A: Intramolekular dianionisch

B: Intramolekular monoanionisch



C: Intermolekular dianionisch

Schema 21: Neue retrosynthetische Analyse zur Darstellung von **67**.

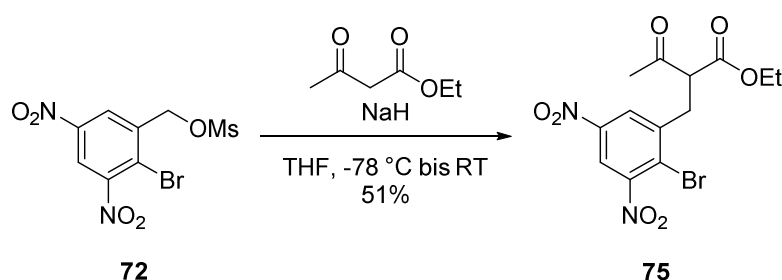
Allen in Schema 21 gezeigten retrosynthetischen Ansätzen liegt ein ähnliches Konzept zu Grunde: So ist der Schlüsselschritt jeweils die Pd(0)-katalysierte Kupplung eines Enolatäquivalentes, in Form eines Silylenoethers, mit dem Bromsubstituenten des Aromaten. Im Falle von **A** wird im Alkylierungsschritt anstelle eines 1,3-Diesters ein β -Ketoester **75** erzeugt. Durch dessen doppelte Deprotonierung und anschließender Reaktion mit TMSCl soll ein *Bis*(trimethylsilyl)enoether **76** dargestellt werden, welcher dann den Ringschluss intramolekular vollziehen kann.

Das Vorgehen für Route **B** ist vergleichbar: Wieder soll im Alkylierungsschritt ein β -Ketoesterderivat dargestellt werden, wieder -wie in Route **A**- ausgehend von Mesylat **72**. In diesem Falle soll nun der säurelabile *tert*-Butylester **77** erzeugt werden. Dieser soll dann in ein Acetonid überführt werden, welches durch Deprotonierung und Reaktion mit TMSCl im silylierten Dioxinderivat **78** resultieren soll. Dieses soll dann, ebenfalls intramolekular, den Ringschluss vollziehen.

Die Arbeitshypothese für Syntheseweg **C** unterscheidet sich von den vorhergegangenen dadurch, dass die Kupplungsreaktion eines *Bis*(trimethylsilyl)enoethers **79** intermolekular ablaufen soll. Da eine solche Kreuzkupplungsreaktion nicht literaturbekannt ist, müssen die geeigneten Bedingungen für eine solche neuartige Methode entwickelt werden. Als Partner für die Reaktion mit **79** kommt ein geschütztes Derivat des Alkohols **80** in Frage. Der *Bis*(trimethylsilyl)enoether ist wiederum aus Acetessigestern **81** darstellbar. Das Kupplungsprodukt **82** soll dann zu weiter zu **67** umgesetzt werden.

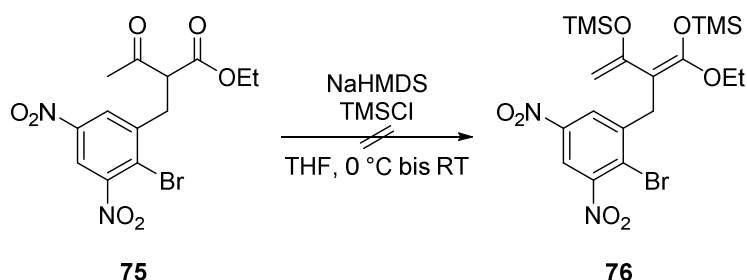
4.2.1 Synthese von 67: intramolekular dianionische Route A

Vergleichbar mit der unter 4.1.1 beschriebenen Synthese beginnt auch diese Route mit der Reduktion der kommerziell erhältlichen Carbonsäure **70** und anschließender Überführung in das Mesylat **72**. Anstelle des Diethylmalonates wurde für den Alkylierungsschritt jedoch Acetessigsäureethylester verwendet. Die Ausbeute die in diesem Fall erreicht wurde betrug nur 51%. Die Reaktion wurde jedoch praktisch ohne Optimierungsarbeit durchgeführt, da das Augenmerk auf die Durchführbarkeit der folgenden Stufen gelegt wurde, um schnell Erkenntnisse über die Gangbarkeit der Syntheseroute zu gewinnen.



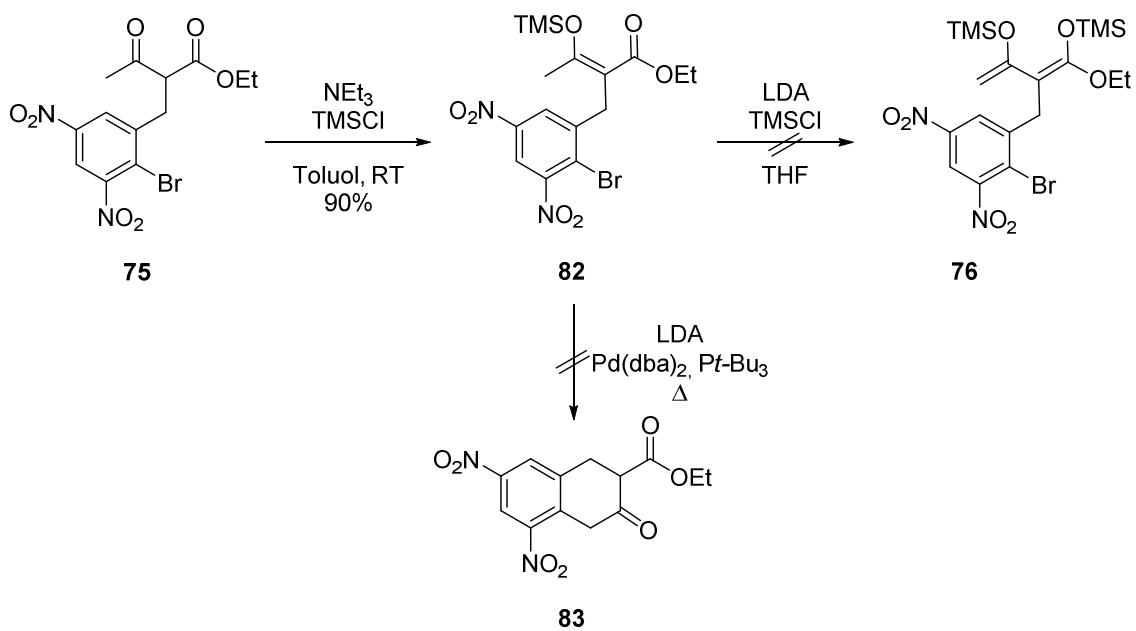
Schema 22: Darstellung des β -Ketoesters **75**.

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung **75**, sollte nun zum *Bis*(trimethylsilyl)enolether umgesetzt werden. Der Versuch, beide Silylenolether *one-pot*, einer Vorschrift von TANABE *et al.*^[76] folgend, darzustellen schlug jedoch fehl. Nach der Reaktion von **75** mit einem Überschuss NaHMDS und TMSCl konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Nach der Reaktion waren ausschließlich Zersetzungsprodukte zu beobachten (siehe Schema 23).



Schema 23: Versuchte Darstellung des *Bis*(trimethylsilyl)enolethers **76**.

Aufgrund dieses Ergebnisses sollten die Silylenolether schrittweise eingeführt werden. Nach der Reaktion von **75** mit Triethylamin und TMSCl konnte der Silylenolether **82** in sehr guter Ausbeute und Reinheit, ohne einen zusätzlichen Aufreinigungsschritt, isoliert werden. Es war jedoch nicht möglich, den zweiten Silylenolether durch Deprotonierung mit LDA und anschließender Reaktion mit TMSCl darzustellen (siehe Schema 24).

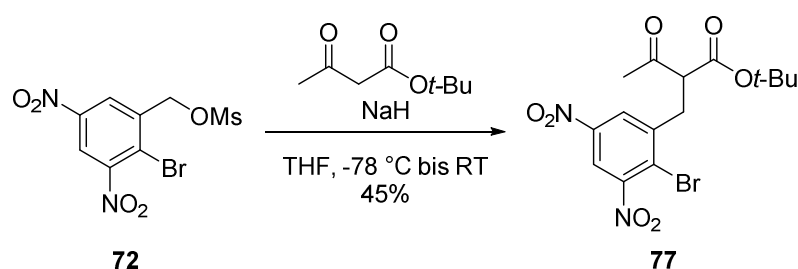


Schema 24: Versuchte Darstellung des *Bis*(trimethylsilyl)enolethers **76** und *in situ* Kupplungsreaktion.

Da die Isolierung der gewünschten *Bis*(trimethylsilyl)enolethers nicht möglich war, wurde nun untersucht, ob der Ringschluss direkt ausgehend von **82** möglich ist. Hierzu wurde **82** in THF gelöst und LDA zugegeben. Dem folgte die Zugabe eines Palladiumkatalysators bestehend aus Pd(dba)₂ und *t*-Bu₃P. Die Reaktionsmischung wurde dann erhitzt. Auch durch diese Reaktionsführung war der Ringschluss zu **83** nicht zu bewerkstelligen (siehe Schema 24).

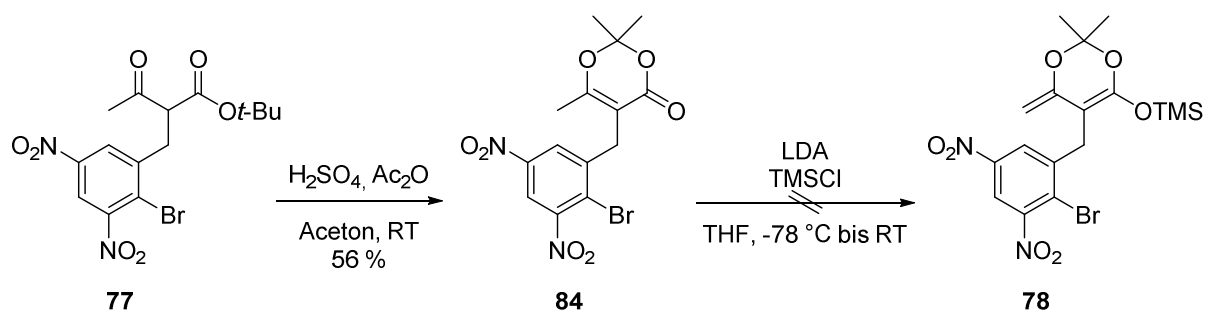
4.2.2 Synthese von **67**: intramolekular monoanionische Route B

Ein weiterer Versuch, den Ringschluss zur Naphthalinstruktur zu erreichen war die Überführung von **72** in ein Acetessigsäure-*tert*-butylesterderivat. Dieses wurde erneut durch Deprotonierung mit NaH und Zugabe zu **72** dargestellt. Es wurde eine vergleichbare Ausbeute wie im Falle von **75** erreicht (siehe Schema 25).



Schema 25: Darstellung des β -Ketoesters **77**.

Die so erhaltene Verbindung **77** wurde dann unter sauren Bedingungen zum Acetonid **84** umgesetzt. Die Verbindung **84** wurde in 56% Ausbeute erhalten. Da jedoch auch in diesem Falle eine weitere Umsetzung zum Silylenolether **78** nicht möglich war, wurde die Reaktion zu **84** nicht weiter optimiert (siehe Schema 26).

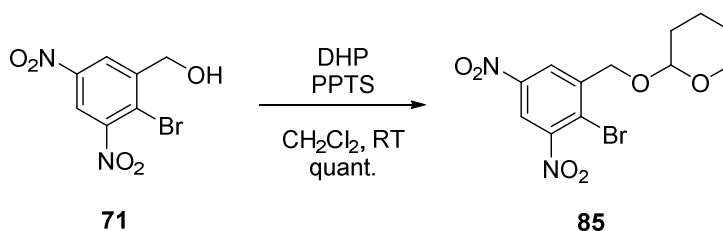


Schema 26: Synthese von Acetonid **84** und Versuch der Darstellung von Silylenolether **78**.

Wie auch für den Fall **A** liegt die Vermutung nahe, dass die benzyliche Position des Moleküls eine höhere Acidität aufweist als die zu adressierenden Positionen in den Verbindungen **82** und **84**. Aus diesem Grund wurde das Augenmerk auf synthetische Methoden gelegt, die weniger basische Reaktionsbedingungen benötigen.

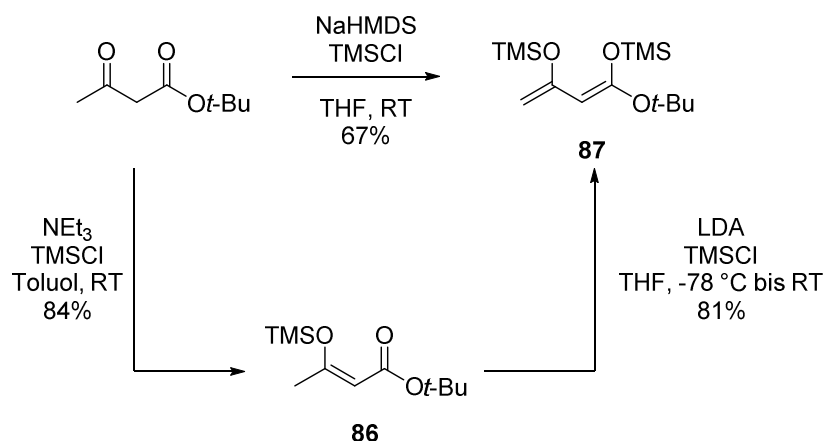
4.2.3 Synthese von **67**: intermolekular dianionische Route C

Anders als in den zuvor behandelten Syntheserouten wurde für die Durchführung von **C** nicht **72** gebildet und alkyliert, sondern der aus der Reduktion von Carbonsäure **70** erhaltene Alkohol **71** mit einer Schutzgruppe versehen, um mögliche Nebenreaktionen während einer Kreuzkupplungsreaktion von **71** mit einem *Bis*(trimethylsilyl)enoletter zu vermeiden. Die Wahl der Schutzgruppe fiel auf die THP-Schutzgruppe, da diese unter den gewünschten Reaktionsbedingungen stabil ist und zudem vergleichsweise leicht gebildet und abgespalten werden kann. Die Reaktion von **71** mit einem Überschuss DHP und katalytischen Mengen PPTS in Dichlormethan liefert den THP-geschützten Benzylalkohol **85** in quantitativer Ausbeute (siehe Schema 27).

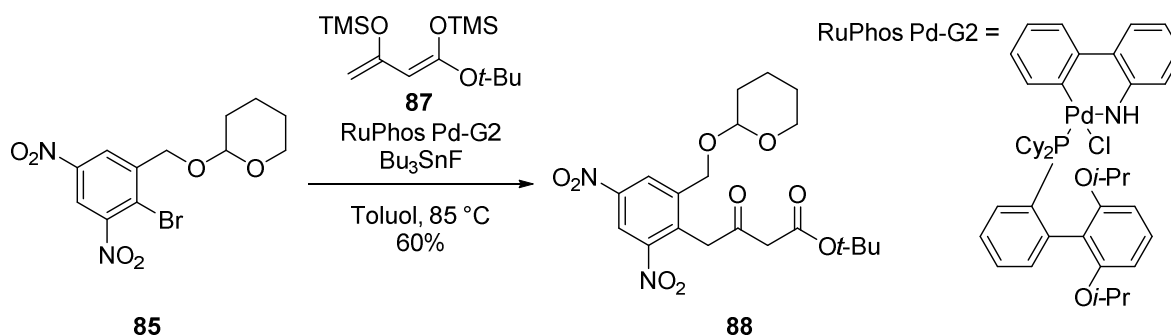


Schema 27: Darstellung des THP-geschützten Alkohols **85**.

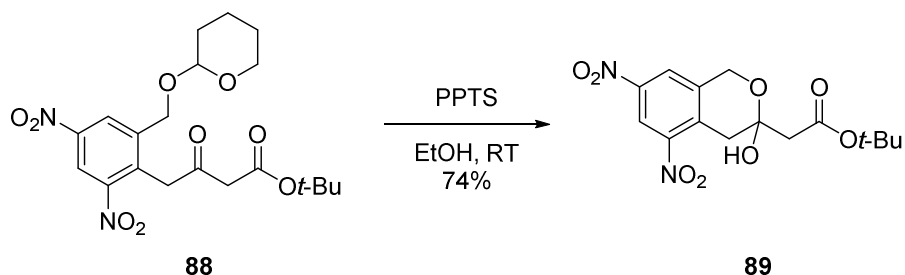
Der *Bis*(trimethylsilyl)enoletter **79**, der in der Kreuzkupplungsreaktion zum Einsatz kommen soll, ist kommerziell nicht erhältlich und muss aus daher ebenfalls synthetisiert werden. Hierfür wurde erneut auf die Vorschrift von TANABE *et al.*^[76] zurückgegriffen. Dort wurde der *Bis*(trimethylsilyl)enoletter des Acetessigsäure-*tert*-butylesters in einer Stufe, durch doppelte Deprotonierung mit NaHMDS und Reaktion des Dianions mit TMSCl, in guten Ausbeuten erhalten. Es war jedoch nur ein einziges Mal möglich, die in der Veröffentlichung angegebene Ausbeute (76%) annähernd zu reproduzieren (67%). Aufgrund der schwankenden Ausbeuten wurde ein zweistufiger Ansatz, in Anlehnung an eine Publikation von LANGER *et al.*^[77], entwickelt. In diesem wurden die Silylenolethereinheiten nacheinander eingeführt. Zunächst wurde Acetessigsäure-*tert*-butylester mit Triethylamin deprotoniert und durch Zugabe von TMSCl der Silylenolether **86** gebildet. Im zweiten Schritt wurde mittels LDA bei tiefen Temperaturen deprotoniert und ebenfalls TMSCl zugegeben. Auf diese Art und Weise konnte der *Bis*(trimethylsilyl)enoletter **87** zuverlässig und in guten Ausbeuten dargestellt werden (siehe Schema 28).


 Schema 28: Ein- beziehungsweise zweistufige Darstellung von *Bis*(trimethylsilyl)enoether **87**.

Nun sollte die Kreuzkupplungsreaktion zwischen dem Arylbromid **85** und dem *Bis*(trimethylsilyl)enoether **87** realisiert werden. KUWAJIMA und URABE berichteten bereits im Jahr 1982 von der Arylierung von Silylenoethern in Gegenwart von Tri-*n*-butylzinnfluorid. Die Autoren postulieren die Generierung eines α -Stannylketons *in situ* durch einen Silyl/Stannyl-Austausch.^[78] Dieses Intermediat wird dann aryliert. Neben der Verwendung von Tri-*n*-butylzinnfluorid wurde mit RuPhos Pd-G2 ein BUCHWALD Präkatalysator eingesetzt. Tatsächlich wurde die Reaktion von Arylbromid **85** mit dem *Bis*(trimethylsilyl)enoether **87** schnell zum Erfolg gebracht und das Kupplungsprodukt **88** konnte nach Optimierung in 60% Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 29).

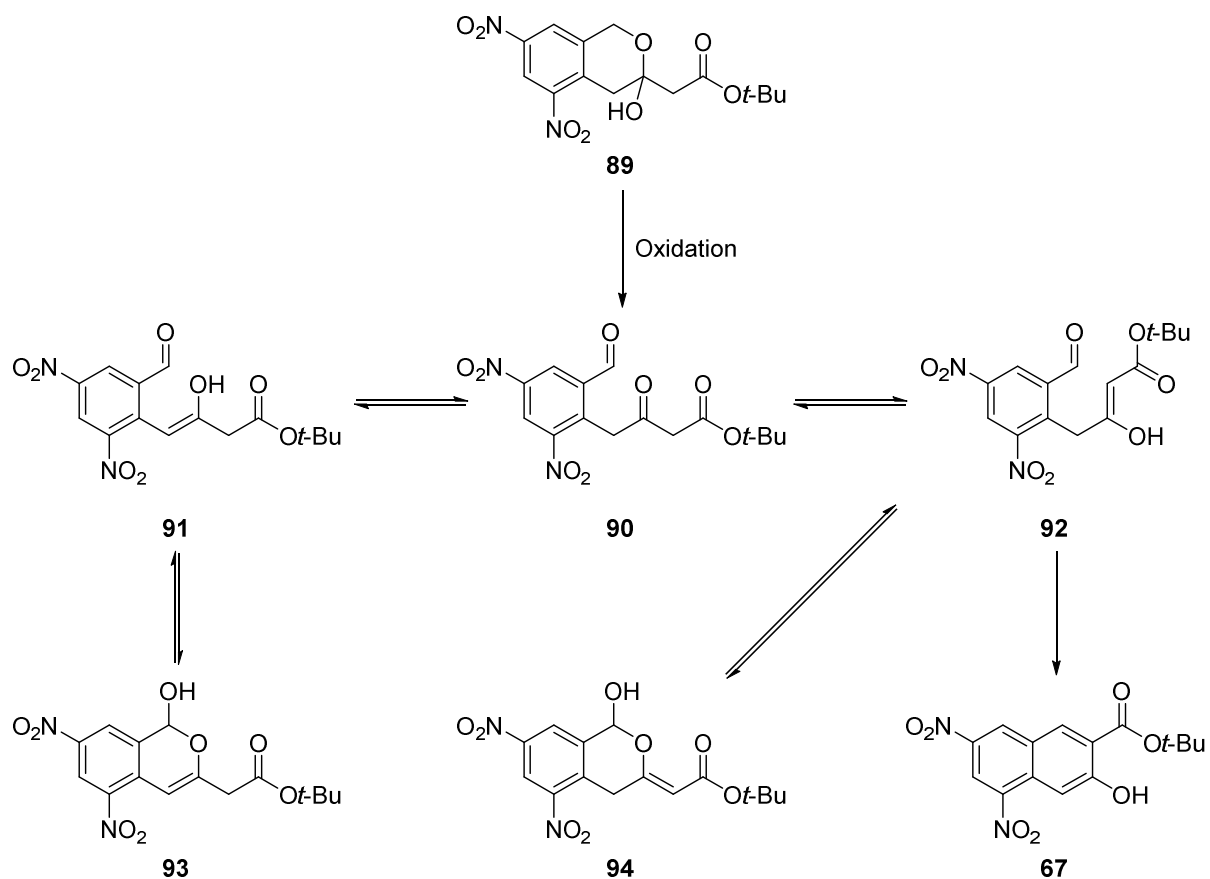

 Schema 29: Kreuzkupplungsreaktion zwischen Arylbromid **85** und *Bis*(trimethylsilyl)enoether **87**.

Nun sollte die Entschützung der Alkoholfunktion erfolgen. Hierzu wurde das aus der Kreuzkupplungsreaktion hervorgehende Molekül erneut in Gegenwart katalytischer Mengen von PPTS in EtOH erhitzt. Die Reaktion resultierte in vollständigem Umsatz, lieferte jedoch nicht die gewünschte freie Alkoholfunktion, sondern resultierte in dem Isochromanderivat **89**, einem Halbketal das aus der Alkoholfunktion und dem Keton der Verbindung (siehe Schema 30).



Schema 30: Darstellung des Isochromans **89** im Verlauf der THP Entschützung von **88**.

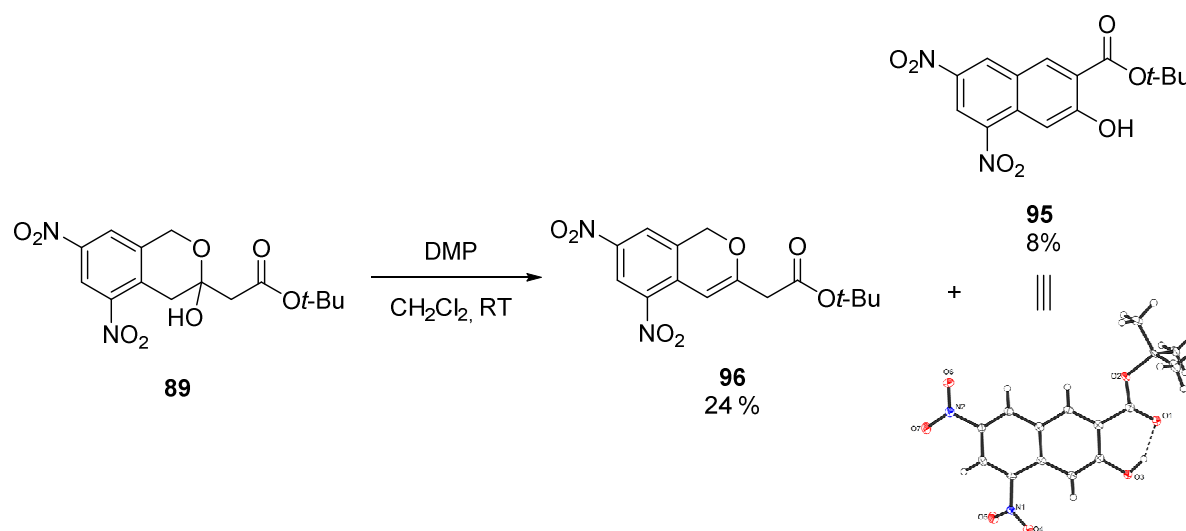
Es wurden verschiedene Verfahren zur Entschützung des THP-Ethers getestet. Die Umsetzung von **88** im Sauren resultierte immer in der Bildung des Isochromans und Reaktionsbedingungen, die die THP-Etherfunktionalität direkt in ein Bromid als Abgangsgruppe überführen sollten, waren nicht zielführend. Die in **89** vorliegende Halbketalfunktion kann formal jedoch oxidiert werden. Der aus der Oxidation von **89** hervorgehende Keto-Aldehyd **90** steht im Gleichgewicht mit den in Schema 31 gezeigten Verbindungen.



Schema 31: Formale Oxidation von **89** und die daraus hervorgehenden Gleichgewichtsreaktionen.

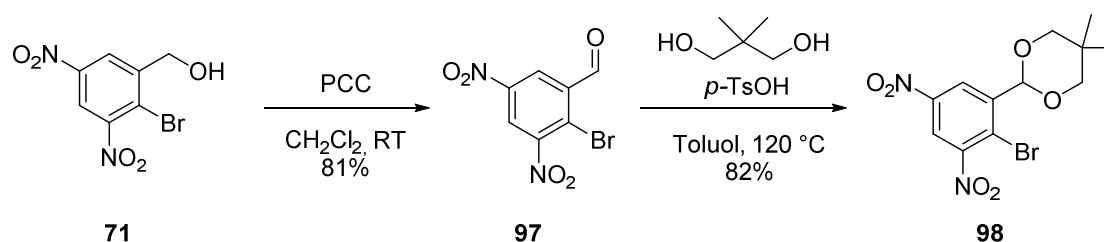
Eine hypothetische Enolisierung des Keto-Aldehyds **90** ist sowohl in Richtung der benzyliischen Position **91** als auch in Richtung der Esterfunktionalität **92** denkbar. In beiden Fällen resultiert eine Ringschlussreaktion über den Sauerstoff in der reversiblen Ausbildung der Lactole **93** bzw. **94**. Im Falle von **92** sollte jedoch ebenfalls eine Ringschlussreaktion über den α -Kohlenstoff des β -Keto-Esters möglich sein. Dieser irreversible Schritt sollte nach Eliminierung von Wasser und Aromatisierung das Naphthalinderivat **95** liefern.

Das Isochroman **89** wurde daraufhin mit verschiedenen Oxidationsmitteln umgesetzt. Nach Reaktion von **89** mit DMP wurden zwei Verbindungen isoliert, die sich nach Analyse als das gewünschte 3-Hydroxy-2-Naphthoat **67** und das dehydratisierte Produkt **96** herausstellten (siehe Schema 32). Wie in den vorangestellten Überlegungen dargelegt, scheint tatsächlich ein Gleichgewicht vorzuliegen, das unter anderem in der Bildung von **67** resultiert. Nun wurde versucht, die Bildung von **67** zu begünstigen, um die Ausbeute zu erhöhen. Durch die Zugabe von Trocknungsmitteln wie Molsieb (4 \AA) oder die Erhöhung der Temperatur bei der Umsetzung von **89** mit DMP, wurde jedoch ausschließlich **96** gebildet. Die Durchführung der Reaktion unter neutralen Bedingungen, also unter Zugabe von NaHCO_3 um entstehende Essigsäure zu puffern, erhöhte die Ausbeute von **95** nicht. Auch der Wechsel des Oxidationsmittels zu PCC lieferte kein verbessertes Ergebnis.



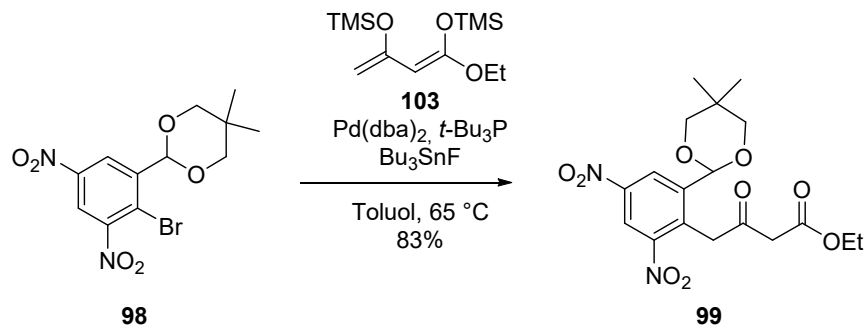
Schema 32: Oxidation von **89** unter Bildung von **96** und dem Naphthalin **95**.

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse sollte die Oxidationsstufe des Aldehyds festgelegt werden, bevor die Kreuzkupplungsreaktion durchgeführt wird. Aus diesem Grund wurde der aus der Reduktion des Ausgangsmaterials **70** erhaltene Benzylalkohol zum Benzaldehyd **97** reoxidiert. Hierbei wurden verschiedene Oxidationsmethoden getestet. Die Oxidation unter SWERN-Bedingungen lieferte zwar gute Ausbeuten, war jedoch schlecht reproduzierbar und präparativ aufwendig, was sich besonders bei der Umsetzung großer Mengen **71** als problematisch erwies. Die Oxidation mit DMP lieferte ebenfalls gute Ausbeuten, jedoch muss das Oxidationsmittel in diesem Falle über zwei Stufen selbst dargestellt werden. Die Reaktion von **71** mit kommerziell erhältlichem PCC erwies sich als befriedigende Alternative. Es wurde eine gute Ausbeute erreicht und sowohl Reaktionsführung als auch Aufreinigung waren präparativ wenig aufwendig. Da die verwendeten *Bis*(trimethylsilyl)enoether gute Nucleophile sind und **97** sehr Elektrophil ist, wurde der Aldehyd in Form eines Acetals geschützt. Hierfür wurde 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol zur Darstellung des Acetals gewählt (siehe Schema 33).



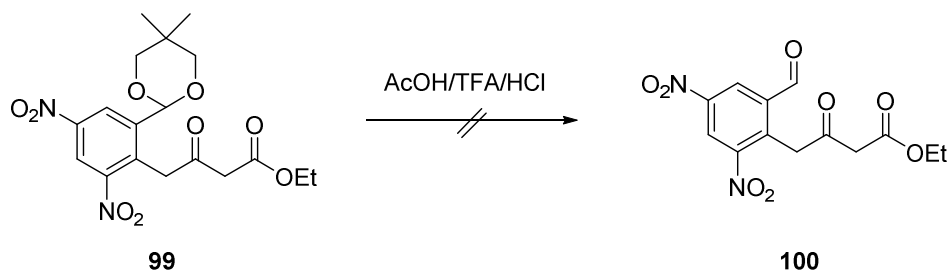
Schema 33: Oxidation von **71** zum Benzaldehyd **97** und Schützung als Acetal.

Da die Spaltung von Acetalen in saurem Medium stattfindet ist ein *tert*-Butylester für eine solche Reaktionssequenz ungeeignet. Es wurden daher die *Bis*(trimethylsilyl)enoether des Acetessigsäuremethyl- bzw. ethylesters dargestellt (siehe Kapitel 4.2.4). Diese wurden in der bereits zuvor verwendeten Kreuzkupplungsreaktion mit dem Bromoacetal **98** umgesetzt. Hierbei wurde **99** in sehr guten Ausbeuten erhalten (siehe Schema 34; Zur Findung der Reaktionsbedingungen siehe 4.2.4).



Schema 34: Darstellung von **99** aus Bromoacetal **98** und *Bis*(trimethylsilyl)enoether **103**.

Diesem Schritt sollte nun die Entschützung des Acetals **99** folgen. Hier wurde die Hypothese aufgestellt, dass sich der Entschützung unter sauren Bedingungen direkt eine intramolekulare Aldolkondensation anschließen könnte. Zur Entschützung des Acetals wurde **99** mit verschiedenen Säuren erhitzt. Es wurden allerdings nur Zersetzungsprodukte oder schlechter Umsatz beobachtet (siehe Schema 35).



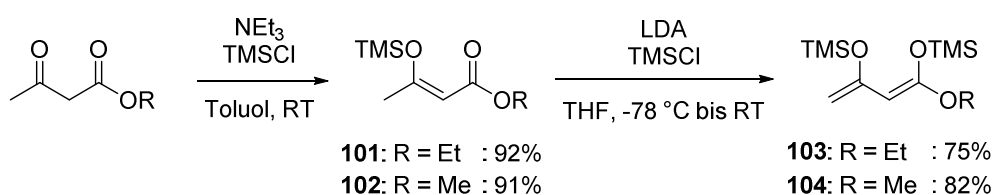
Schema 35: Versuch der Entschützung des Acetals **99**.

Die Reaktion von Arylbromiden mit *Bis*(trimethylsilyl)enothern und die Entschützung von Diketo-Acetalen wurde nachfolgend detailliert untersucht. Die Ergebnisse dieser Studien werden im folgenden Kapitel zusammengefasst und interpretiert.

4.2.4 Synthese von **67**: HAUSER-HECK Reaktion und entschützende Aromatisierung

Die Kreuzkupplungsreaktion von Arylbromiden mit *Bis*(trimethylsilyl)enolethern war bislang nicht literaturbekannt. Die aus dieser Reaktion hervorgehenden γ -Aryl- β -Ketoester sind wertvolle Präkursoren für die Synthese komplexer Zielmoleküle.^[79]

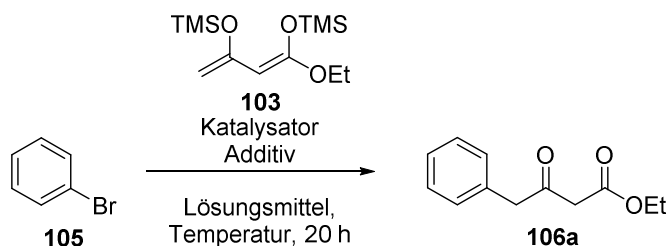
Zur Entwicklung einer Methode für die Realisierung dieser Reaktion erfolgte zunächst die Synthese von *Bis*(trimethylsilyl)enolethern ausgehend von Acetessigsäuremethyl- bzw. ethylester nach der in 4.2.3 beschriebenen Methode (siehe Schema 36).



Schema 36: Darstellung von *Bis*(trimethylsilyl)enolethern **103** und **104**.

Die Reaktion von Brombenzol (**105**) mit dem *Bis*(trimethylsilyl)enolether **103** wurde als Testreaktion für die Optimierungsstudien ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.^[80]

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.



Nr.	Katalysator	Additiv	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Ausbeute [%] ^a 106a
1	A	Bu ₃ SnF (1.40 eq)	Toluol	85	69
2	B	Bu ₃ SnF (1.40 eq)	Toluol	85	65
3	C	Bu ₃ SnF (1.40 eq)	Toluol	85	70
4	A	Bu ₃ SnF (1.40 eq)	Toluol	65	73
5	A	Bu ₃ SnF (1.40 eq)	Toluol	45	5
6	A	Bu ₃ SnF (1.40 eq)	Toluol	25	0
7	A	Bu ₃ SnF (1.20 eq)	Toluol	65	46
8	A	Bu ₃ SnF (1.40 eq)	THF	65	76
9	A	ZnF ₂ (0.50 eq)	DMF	80	69
10	A	Bu ₃ SnF/CsF (1.40 eq)	Toluol	65	0

Katalysator **A**: Pd(dba)₂ (5 mol %)/*t*-Bu₃P (6 mol %); **B**: Pd(OAc)₂ (5 mol %)/*t*-Bu₃P (9 mol %), **C**: RuPhos Pd-G2 (5 mol %). ^aAusbeuten sind isolierte Ausbeuten.

Wurde ein Katalysatorsystem bestehend aus $\text{Pd}(\text{dba})_2$ als Quelle für lösliches $\text{Pd}(0)$ in Verbindung mit dem sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden $t\text{-Bu}_3\text{P}$ verwendet, wurden gute Ausbeuten erhalten. Der RuPhos Pd -G2 Präkatalysator lieferte ebenfalls gute Ausbeuten, allerdings nur für ausgewählte Substrate. Eine minimale Reaktionstemperatur von $65\text{ }^\circ\text{C}$ war notwendig, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Wie bereits für einfache Silylenolether beschrieben^[75,78,81,82], war die Zugabe von Bu_3SnF als stöchiometrisches Additiv notwendig. Ein synergistischer Effekt zweier Metallfluoride wurde hingegen nicht beobachtet.^[81] Neben Toluol war THF ebenfalls ein geeignetes Lösungsmittel. Die Verwendung von DMF ermöglichte den Einsatz von ZnF_2 als Additiv.^[75]

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden nun genutzt, um eine Vielzahl verschiedener (Hetero)Arylbromide mit den *Bis*(trimethylsilyl)enolethern **103** und **104** umzusetzen. Die Reaktionen lieferten die entsprechenden γ -Aryl- β -Ketoester. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 zusammengefasst.^[80]

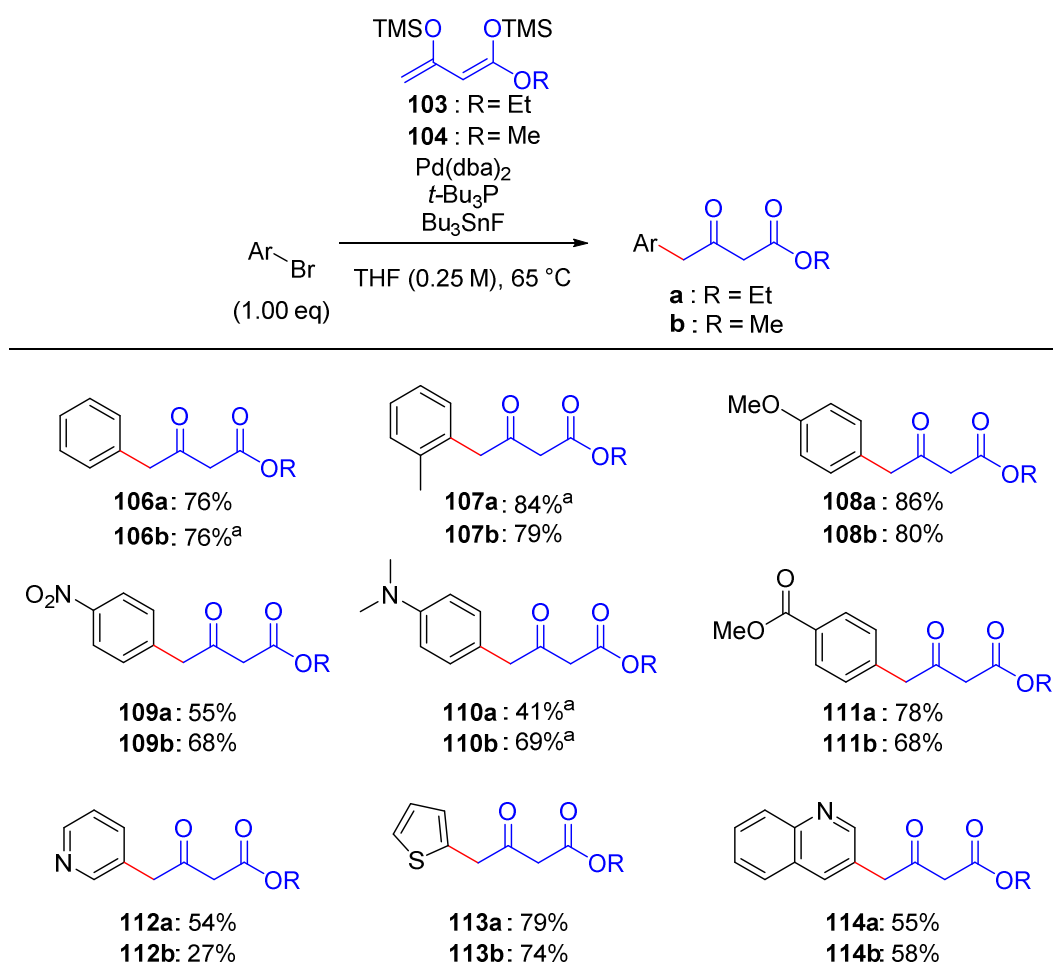
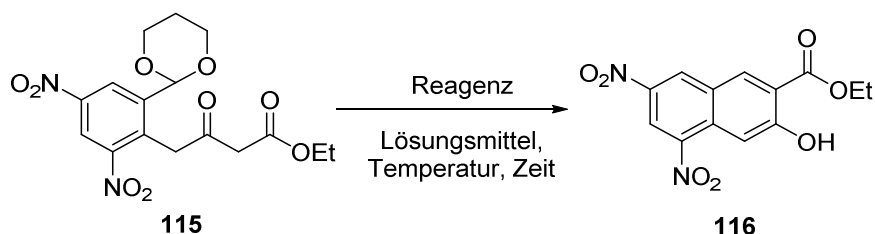


Abbildung 14: Substratbreite der Reaktion. ^aToluol wurde verwendet. Ausbeuten sind isolierte Ausbeuten.

Die Bildung der Arylierungsprodukte erfolgte in sehr guten bis moderaten Ausbeuten. Sterische Hinderung im Falle des elektronenreichen 2-Bromtoluols (**107a**, **107b**) wirkte sich nicht negativ auf die Ausbeute aus. Ein stark elektronendonierender Aminsubstituent (**110a**, **110b**) verringerte wie erwartet die Ausbeute, wohingegen ein elektronenakzeptierender Nitrosubstituent (**109a**, **109b**) ebenso wie ein Ester toleriert wurde (**111a**, **111b**). Im Falle von Heteroaryl bromiden erwiesen sich 2-Bromthiophen (**113a**, **113b**) sowie die Stickstoffheteroaromaten 3-Brompyridin (**112a**, **112b**) und 3-Bromchinolin (**114a**, **114b**) als mögliche Reaktionspartner. Wie bereits in der Optimierungsstudie gezeigt, kann die Reaktion auch unter Verwendung von Toluol durchgeführt werden, wodurch in einigen Fällen ein besseres Ergebnis erzielt wird. Im Falle von Arylchloriden betrug die Ausbeute nur etwa 10%. Die Verwendung von 1-Brom-4-Iodbenzol resultierte in einem komplexen Produktgemisch.

Bereits im vorhergegangenen Kapitel (4.2.3) wurde die Reaktion in Gegenwart eines Acetals in *ortho*-Position durchgeführt, da in diesem Falle jedoch nur unbefriedigende Resultate für dessen Hydrolyse erzielt wurden, erfolgte der Wechsel auf ein labileres, aus 1,3-Propandiol gebildetes, Acetal **115**. Die für die Fortführung der Arbeit relevante Verbindung **115** wurde in diesem Falle für die Testreaktion zur Spaltung des Acetals herangezogen. Die Ergebnisse dieser Optimierungsstudie sind in Tabelle 2 zusammengetragen.^[80]

Tabelle 2: Optimierungsstudie zur entschützenden Aromatisierung.

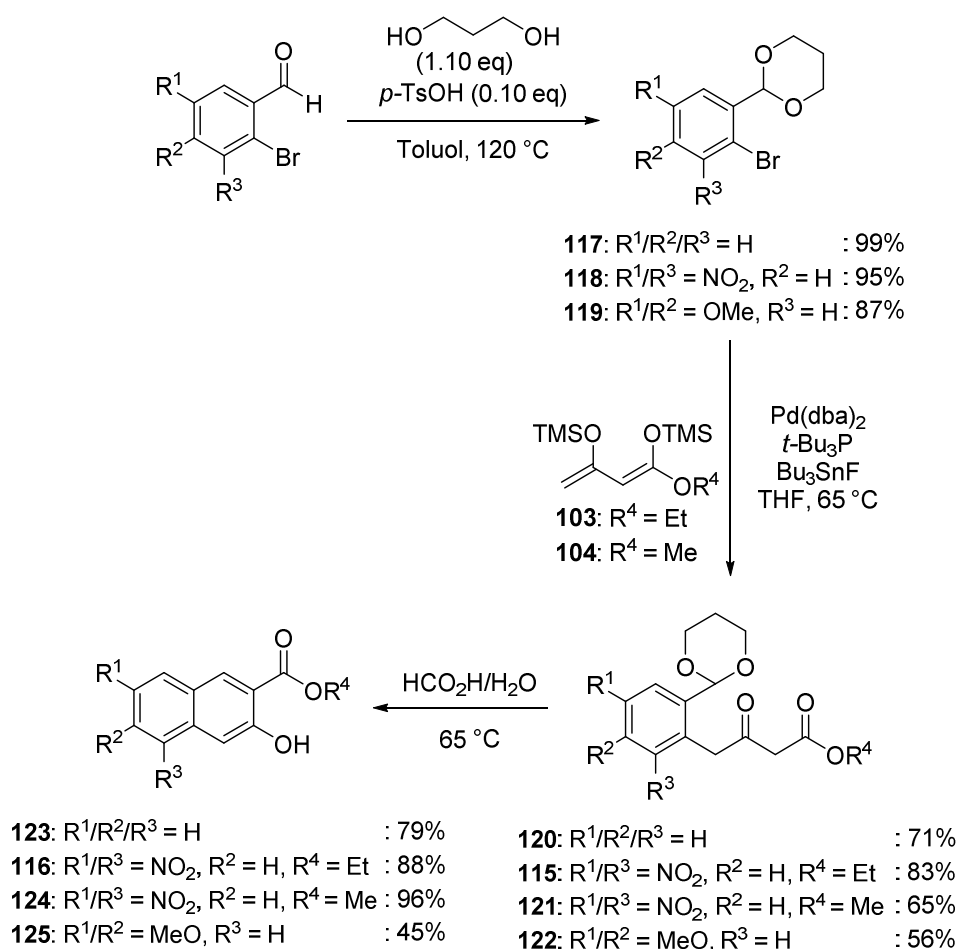


Nr.	Reagenz	Lösungsmittel	Zeit (t)	Temp. [°C]	Ausbeute [%] ^a 116
1	AcOH/Piperidin	Benzol	24	80	Zersetzung
2	80% AcOH	H ₂ O	24	100	27
3	80% AcOH	H ₂ O	24	90	45
4	80% AcOH	H ₂ O	24	75	32
5	<i>p</i> -TsOH (cat.)	Toluol/H ₂ O	6	120	Keine Reaktion
6	37% HCl (5 eq)	THF	3	45	Zersetzung
7	TFA	THF	6	45	Zersetzung
8	80% HCO ₂ H	H ₂ O	3	65	88

Testreaktionen im 50 mg Maßstab. ^aIsolierte Ausbeute

Wässrige Essigsäure bei erhöhten Temperaturen sind typische Reaktionsbedingungen zur Entschützung von 1,3-Dioxanen.^[83] Temperaturen zwischen 75 °C und 100 °C (Nr. 2-4) lieferten die Entschützung mit anschließender intramolekularer Aldolkondensation zum Naphthalin **116**, allerdings in schlechten Ausbeuten. Die Verwendung stärkerer Säuren lieferte gemischte Resultate: Die Reaktion von **115** mit *p*-TsOH in Toluol/H₂O schlug fehl, wahrscheinlich aus Gründen der Löslichkeit. Starke Säuren wie TFA und HCl lieferten ausschließlich Zersetzungsprodukte. Auch die Verwendung von KNOEVENAGEL-artigen Bedingungen (Nr. 1) resultierte in Zersetzungsprodukten. Die Reaktion von **115** in wässriger Ameisensäure erwies sich als optimal und lieferte das gewünschte 3-Hydroxy-2-Naphthoat **116** in 88% Ausbeute.

Die vollständige Synthesesequenz wurde nun an verschiedenen Derivaten erprobt. Drei verschiedene 2-Bromo-Aldehyde wurden hierzu in die entsprechenden Acetale überführt. Dem folgte jeweils die Kreuzkupplungsreaktion mit einem *Bis*(trimethylsilyl)enoletter und die entschützende Aromatisierung (siehe Schema 37).^[80]



Schema 37: Synthesesequenz zur Darstellung verschiedener 3-Hydroxy-2-naphthoate **116**, **123-125**.

Die Struktur der substituierten Naphthaline **116** und **125** konnte zudem durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (siehe Abbildung 15).^[80]

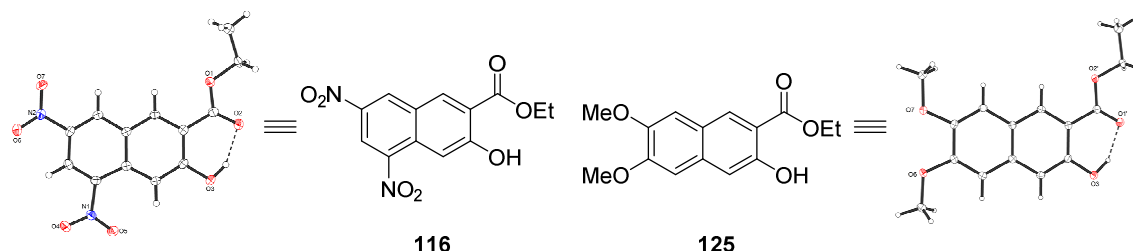
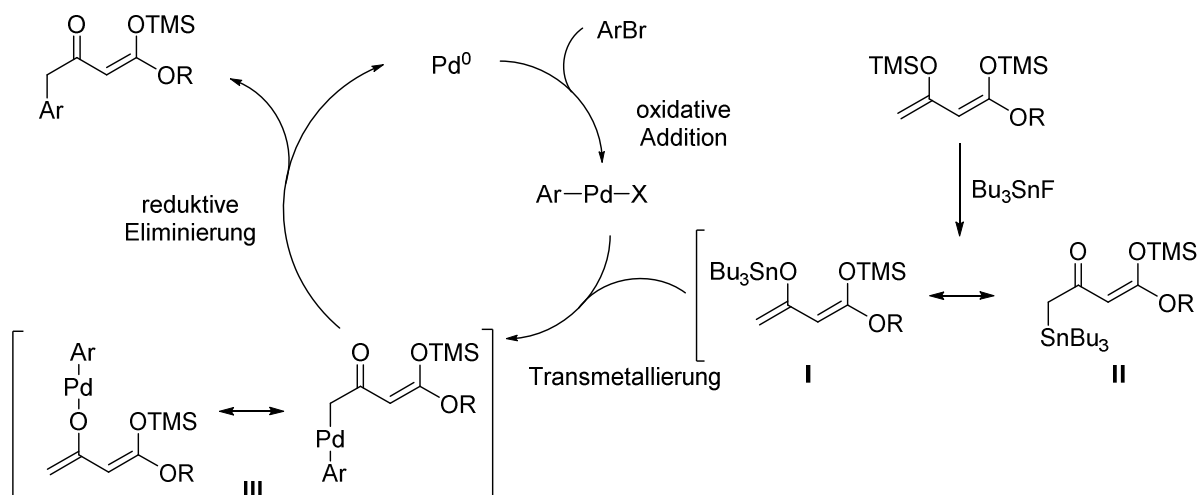


Abbildung 15: Kristallstrukturen von **116** und **125**.

In der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion wird immer eine Reaktivität in der γ -Position beobachtet. Diese Selektivität folgt damit der HAUSER'schen Regel.^[84] Werden in der HECK-Reaktion 1,3-Diene eingesetzt, erfolgt ebenfalls eine Reaktion in γ -Position.^[85] Da in dem vorliegenden Fall formal eine HECK-artige Olefynylierung, die der HAUSER'schen Regel folgt, stattfindet, wird von nun an der Name HAUSER-HECK-Reaktion in dieser Arbeit verwendet.

RAWAL *et al.* haben in Ihrer Arbeit zur α -Arylierung von Silylenolethern^[82] einen plausiblen Mechanismus postuliert, der auf den hier vorliegenden Fall übertragen werden kann (siehe Schema 38).



Schema 38: Postulierter Mechanismus der HAUSER-HECK Reaktion.

Der *Bis*(trimethylsilyl)enolether reagiert mit Bu_3SnF unter Bildung des Enolats **I**, das im Gleichgewicht mit Stannylketon **II** vorliegt. Reaktion mit ArPd-X führt zu den Transmetallierungsprodukten **III**. Reduktive Eliminierung unter Ausbildung der C-C Bindung liefert das Produkt und regeneriert den Katalysator.

4.3 Derivatisierung von Naphthalinderivaten

4.3.1 Substitutionsmotiv: Verknüpfung durch Organometallverbindungen

Mit einem zuverlässigen synthetischen Zugang zu **67** verfügbar, sollten nun Naphthalinderivate synthetisiert werden, deren Substitutionsmuster eine Verknüpfung zulässt. Hierzu sollten der elektronenreiche und der elektronenarme Teil voneinander getrennt dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial diene immer das aus der HAUSER-HECK-Reaktion mit anschließender Aromatisierung erhaltene 3-Hydroxy-2-Naphthoat **116** bzw. **124**. Es sollten zunächst zwei Bausteine dargestellt werden, die einen Aldehyd am elektronenreichen Naphthalin **127**, beziehungsweise ein Bromid am elektronenarmen Baustein tragen **126** (siehe Abbildung 16).

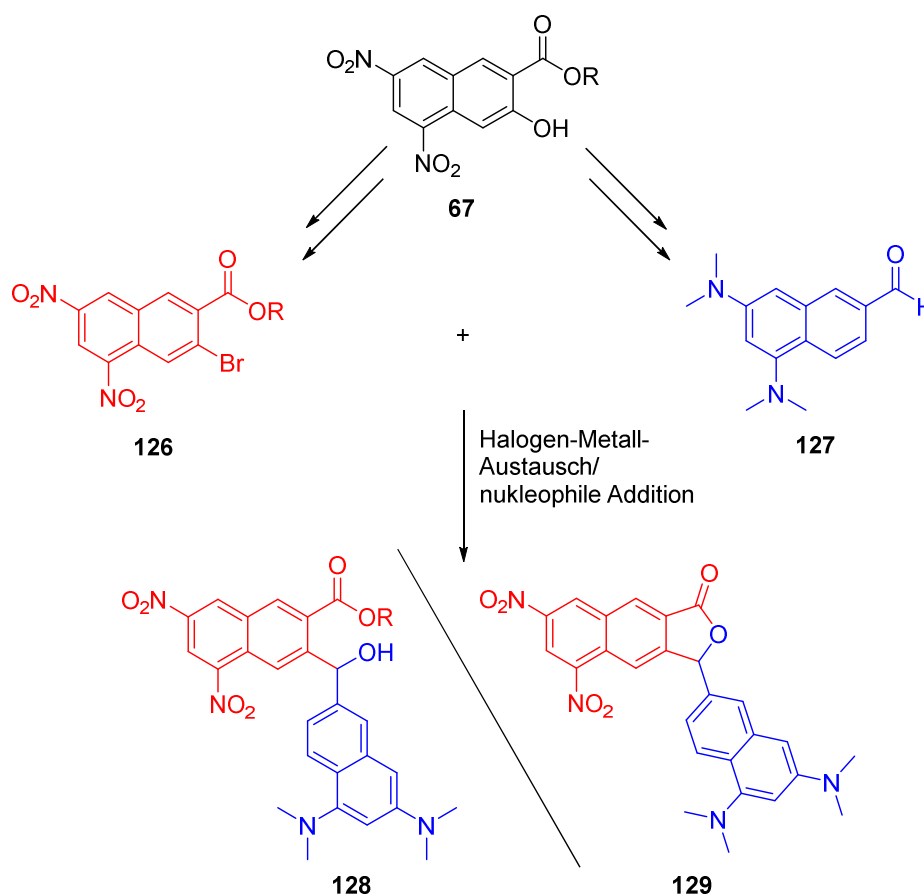
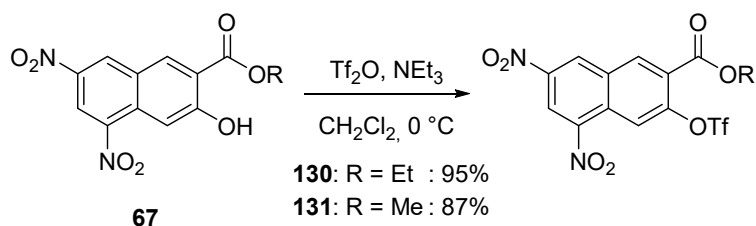


Abbildung 16: Naphthalin **67** und zu verknüpfende Bausteine **126** sowie **127**.

Für die Synthese des elektronenarmen Bausteins **126** muss zunächst die Phenolfunktion in eine Abgangsgruppe überführt werden. Diese soll danach in ein Halogenid umgewandelt werden, um einen Halogen-Metall-Austausch zu ermöglichen. Die Synthese von Baustein **127** erfordert die Reduktion der Nitrogruppen und anschließende Methylierung durch reduktive Aminierung. Außerdem muss die C-O Bindung gespalten und die Esterfunktionalität durch

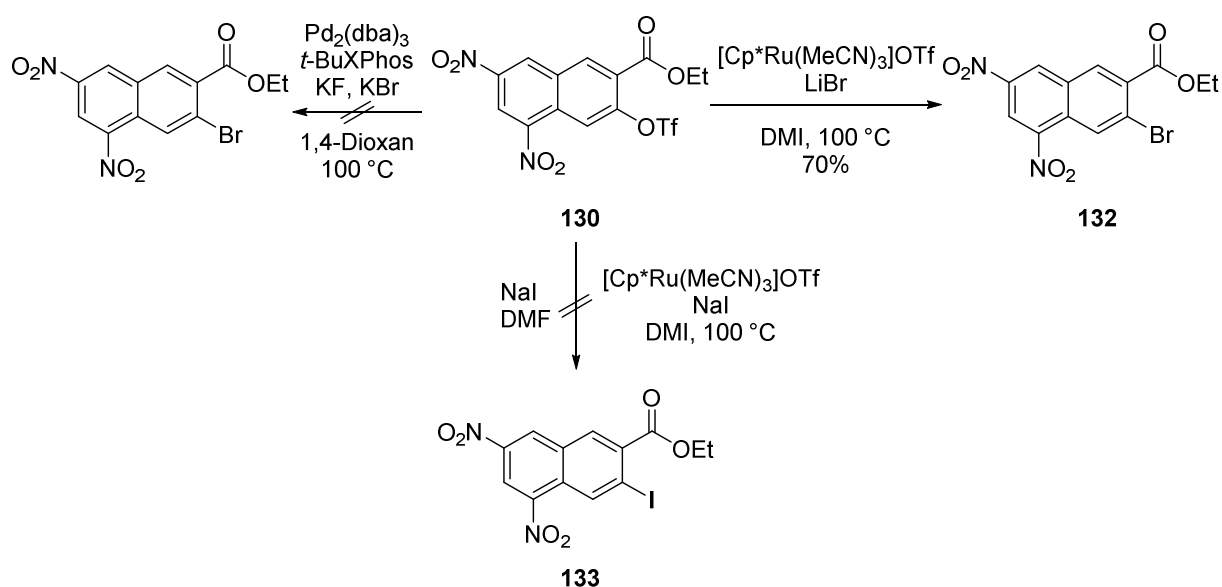
eine zweistufige Reduktions-Oxidations Sequenz, oder einstufig mit einem Reduktionsmittel wie DIBAL-H, in den Aldehyd **127** überführt werden.

Naphthalin **116/124** wurde zunächst durch Umsetzung von Tf₂O in Gegenwart von NEt₃ zum entsprechenden Aryltriflat umgesetzt. Dieses Schlüsselintermediat ist das Startmaterial für die Darstellung der beschriebenen Bausteine. Das Aryltriflat kann in sehr guten Ausbeuten, auch im großen Maßstab, erhalten werden (siehe Schema 39).



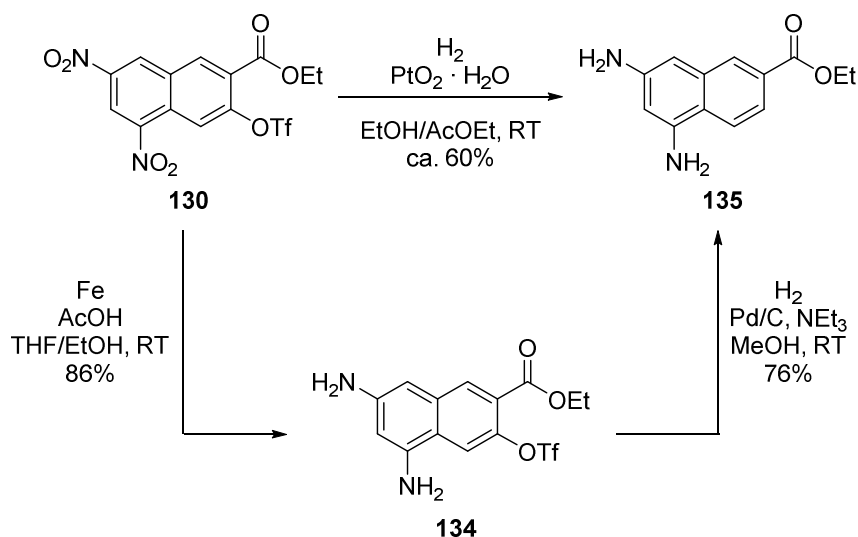
Schema 39: Darstellung von Aryltriflat **130/131**.

Verbindung **130** sollte nun in das entsprechende Arylbromid umgesetzt werden. Die Reaktion von **130** zum Arylbromid **132** konnte mit Hilfe eines Ruthenium-Katalysators erreicht werden.^[86] Der Versuch die gleiche Verbindung durch Palladium(0)-Katalyse zu erhalten schlug fehl. Das entsprechende Iodid **133** konnte weder rutheniumkatalysiert, noch durch Erhitzen in Gegenwart von Natriumiodid durch nukleophile aromatische Substitution erhalten werden (siehe Schema 40).



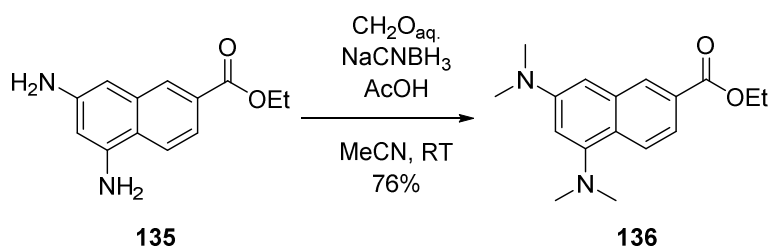
Schema 40: Darstellung von Arylbromid **132**.

Die Synthese von Baustein **127** begann mit der Reduktion der Nitrogruppen. Da sowohl die Reduktion der Nitrogruppen als auch die Abspaltung des Triflats durch Hydrierung erfolgen kann, wurde zunächst versucht beide Schritte *one-pot* durchzuführen. Zwar wurde das reduzierte Produkt nach Hydrierung mit $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator erhalten, das Reaktionsgemisch war jedoch recht komplex und die Ausbeute sowie die Reinheit des erhaltenen Produktes nur mäßig. Bessere Ergebnisse lieferte ein zweistufiger Ansatz: Zunächst wurden die Nitrogruppen selektiv mit elementarem Eisen unter sauren Bedingungen zu den Aminofunktionen reduziert. Dem folgte die hydrogenolytische Spaltung der C-O-Bindung zur Entfernung des Triflates. Palladium auf Aktivkohle erwies sich als effektiver Katalysator für diese Transformation. Zusätzlich wurde ein Äquivalent NEt_3 als *scavenger* für entstehende Triflormethansulfonsäure zugegeben (siehe Schema 41).

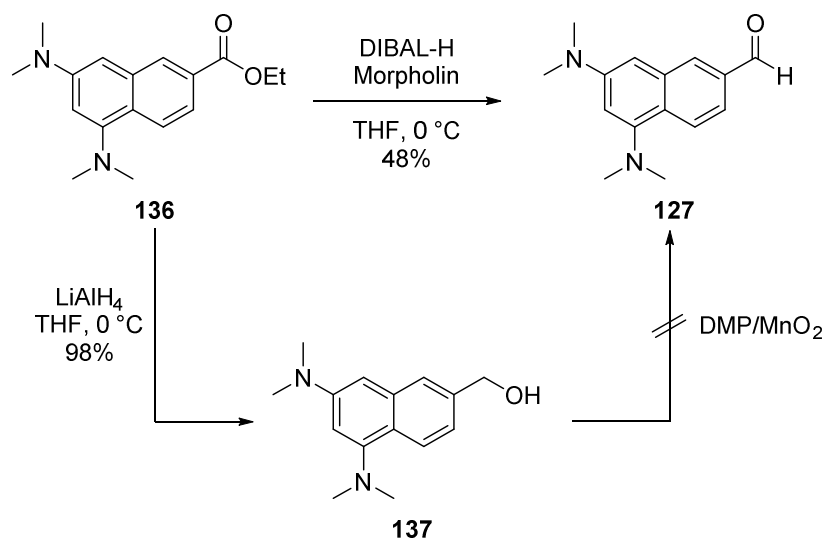


Schema 41: Darstellung des reduzierten Naphthalins **135**.

Der Darstellung von **135** folgte die reduktive Aminierung zur Erzeugung der beiden Dimethylaminosubstituenten. Erste Versuche, einer Vorschrift von FALVEY *et al.*^[87] folgend, lieferten zunächst gute, jedoch stark schwankende Ausbeuten. Die Verwendung einer Kombination aus wässriger Formaldehydlösung und NaCNBH_3 , sowie Essigsäure zur Einstellung des pH-Wertes, lieferte stattdessen zuverlässig gute Ausbeuten (siehe Schema 42).


 Schema 42: Reduktive Aminierung von **135**.

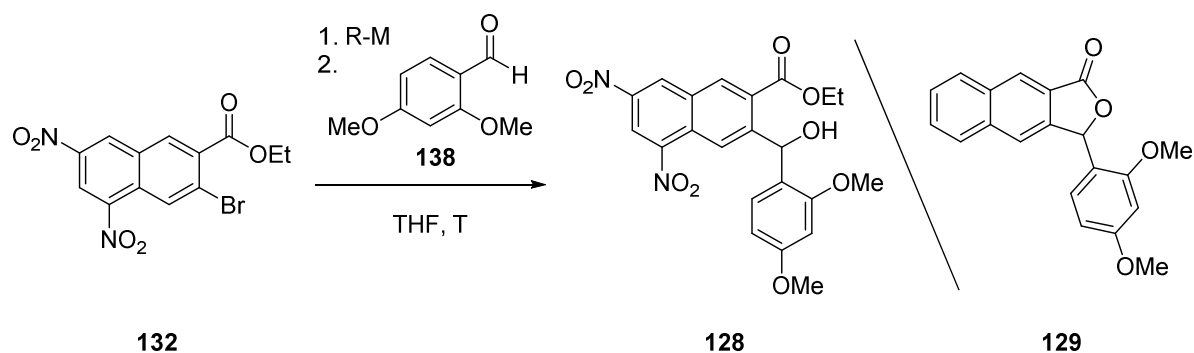
Die Reduktion des Ethylesters zum Aldehyd sollte zunächst ebenfalls in einer Stufe erreicht werden. Die Reaktion von **136** mit DIBAL-H lieferte jedoch keine nennenswerten Mengen von **127**. Wurde zusätzlich zu DIBAL-H, wie von AN *et al.*^[88] berichtet, Morpholin eingesetzt, konnten 48% des Aldehyds isoliert werden. Aufgrund der mäßigen Ausbeute sollte zusätzlich ein zweistufiges Verfahren zur Darstellung von **127** erarbeitet werden, das auf etablierten Methoden beruht, die in der Theorie hohe Ausbeuten liefern sollten. Die Reduktion des Esters zu Naphthylalkohol **137** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute erreicht werden. Die Reoxidation zu **127** gelang jedoch aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des elektronenreichen Aromaten nicht (siehe Schema 43).


 Schema 43: Darstellung des Naphthylalkohols **137** und Oxidation **127**.

Mit **127** und **132** waren nun zwei Bausteine vorhanden, die formal durch einen Halogen-Metall-Austausch an **132** und anschließender Addition an den Aldehyd **127** das Kupplungsprodukt **128**, beziehungsweise dessen Kondensationsprodukt **129**, liefern können. Nitrogruppen sind jedoch instabil in Gegenwart von GRIGNARD- und Organolithiumverbindungen. KNOCHEL *et al.*^[89] berichteten von einem Halogen-Magnesium-Austausch an *o*-Nitroaromaten mithilfe von PhMgCl. Es existieren ebenfalls Beispiele in denen Organolithiumreagenzien in Gegenwart von Nitrosubstituenten bei tiefen Temperaturen

für einen Halogen-Metall-Austausch verwendet werden. KÖBRICH *et al.*^[90] stellten einen Zusammenhang zwischen der Entfernung der Nitrogruppe zum auszutauschenden Halogenatom und der Stabilität der resultierenden lithiierten Spezies her und beobachteten eine abnehmende Stabilität mit steigendem Abstand. Im Allgemeinen existieren wenige Arbeiten auf diesem Feld. Die Position des Bromids von **132** in doppelt vinyloger *meta*-Stellung zu den Nitrosubstituenten legte den Verdacht nahe, dass hier eine Stabilisierung der negativen Ladung stattfinden könnte. Zusätzlich ist eine Koordination durch die Esterfunktionalität denkbar. Um zu überprüfen, ob ein Halogen-Metall-Austausch an **132** möglich ist, wurde in einer Testreaktion zunächst **132** mit einer Organometallspezies umgesetzt und danach der elektronenreiche Aldehyd **138** zugegeben. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Versuche zum Halogen-Metall-Austausch an **132**.

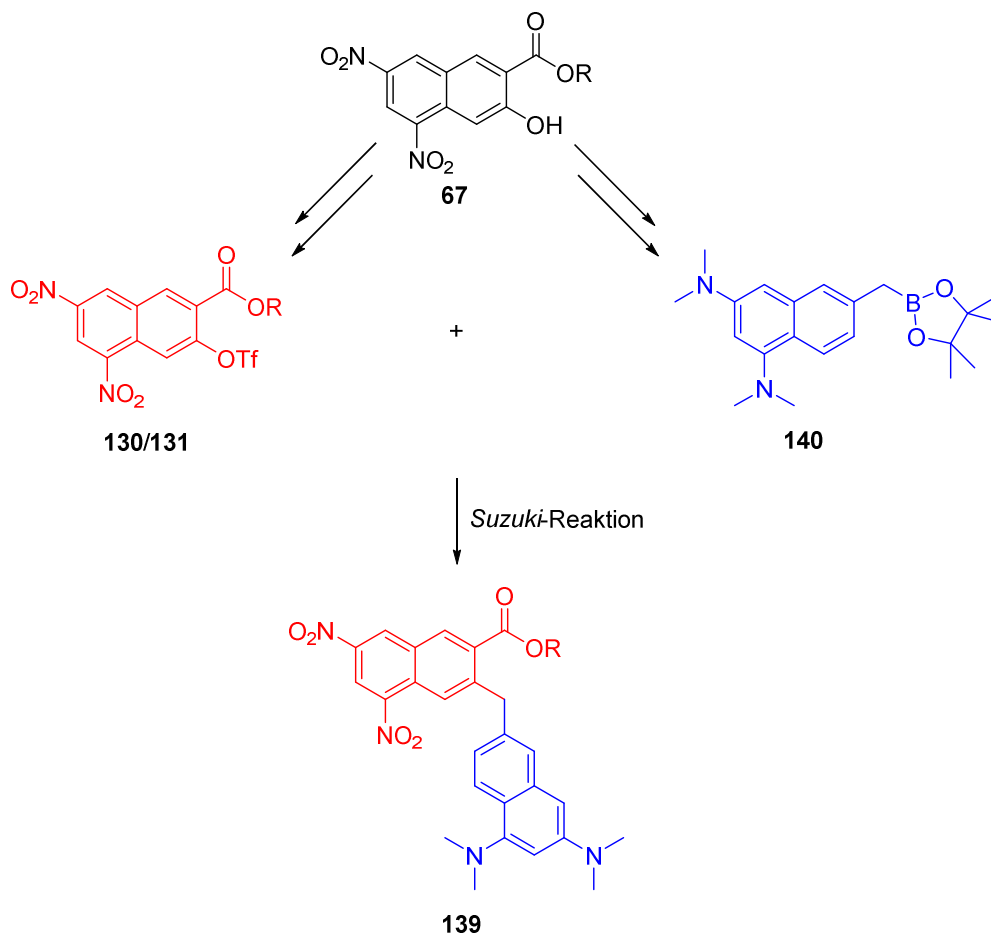


Nr.	T [°C]	R	M	Resultat
1	-78	Ph	MgCl	kein Austausch
2	-100	Ph	Li	Zersetzung
3	-100	<i>n</i> -Bu	Li	Zersetzung
4	-100	<i>t</i> -Bu	Li	Zersetzung

Wie in Tabelle 3 gezeigt, konnte das gewünschte Produkt **128** (bzw. **129**) nicht erhalten werden. Im Falle von PhMgCl wurde kein Halogen-Metall-Austausch beobachtet. Stattdessen wurde das Additionsprodukt von **138** und PhMgCl erhalten. Wurden Organolithiumreagenzien bei -100 °C eingesetzt, wurden in allen Fällen nur Zersetzungsprodukte beobachtet.

4.3.2 Substitutionsmotiv: Verknüpfung durch Pd-katalysierte Kreuzkupplungen

Da die vorangegangenen Versuche der Naphthalinverknüpfung an der mangelnden Kompatibilität der Nitrosubstituenten mit Organometallreagenzien scheiterten, wurde nun die Synthese von Naphthalinderivaten angestrebt, die mithilfe Pd(0)-katalysierter Kreuzkupplungen verknüpft werden sollten. Die Methode der Wahl sollte in diesem Falle die SUZUKI-Reaktion sein. Sie zeichnet sich durch eine beispiellose Kompatibilität mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen und vergleichsweise gut zugänglichen, sowie stabilen Reagenzien aus. Um die Verknüpfung zu ermöglichen ist also das Vorhandensein eines Boronsäurederivates als nukleophile Komponente, sowie einer Abgangsgruppe erforderlich. Hierfür kommen Halogenide und Pseudohalogenide in Frage. Der finale Ringschluss könnte ausgehend von **139** durch FRIEDEL-CRAFTS Acylierung geschehen.

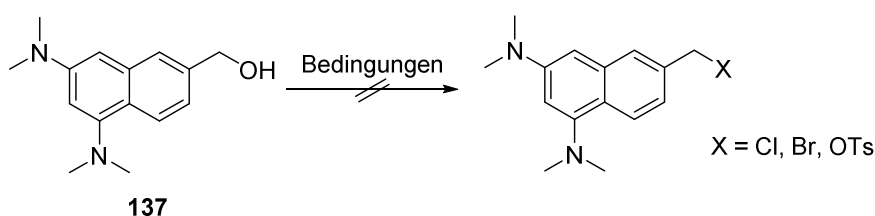


Schema 44: Naphthalin **67** und zu verknüpfende Bausteine **130/131** sowie **140**.

Der elektronenarme Baustein **130/131** ist bereits beschrieben und aus Naphthalin **67** in einer Stufe zugänglich. Die Synthese von **140** sollte ausgehend von Alkohol **137** erfolgen. Das Überführen des Alkohols in eine Abgangsgruppe sollte die nukleophile Addition- bzw.

Pd(0)-katalysierte Reaktion zum stabilen, chromatographierbaren Boronsäureester **140** ermöglichen.

Zunächst sollte das Derivat **137** in ein Benzylbromid überführt werden. Obwohl dünnschichtchromatographisch die Bildung eines neuen Produkts beobachtet wurde, konnte dieses nicht isoliert werden. Nach Einengen der Reaktionslösung im Laufe der Aufarbeitung, wurde lediglich ein unidentifizierbarer, unlöslicher Feststoff erhalten. Offensichtlich fand eine Quaternisierung der Dimethylaminofunktionen statt. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn **137** in das korrespondierende Tosylat überführt werden sollte. Auch in diesem Falle erwiesen sich die Aminofunktionen als zu nukleophil. Auch die Darstellung eines Benzylchlorids konnte diese Nebenreaktion nicht verhindert werden. Die stark elektronendonierenden Aminofunktionen stabilisieren ein Kation in benzylicher Position offenbar in zu hohem Maße (siehe Schema 45).



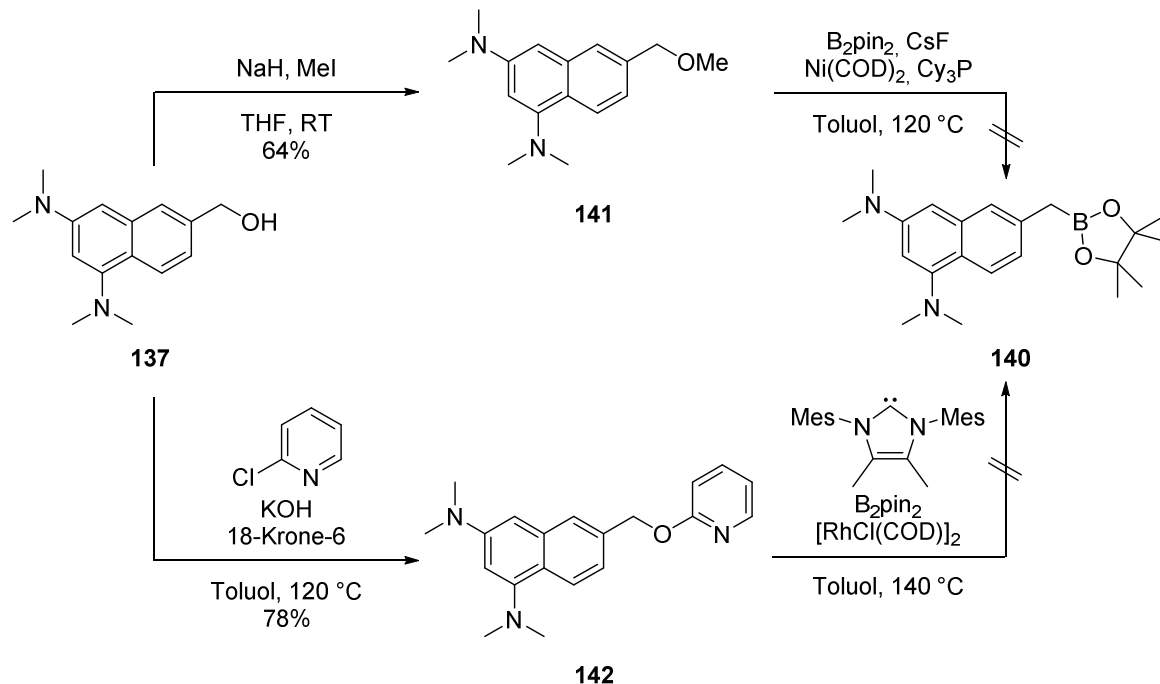
Schema 45: Einbringen einer Abgangsgruppe in **137**.

Zu diesem Zeitpunkt erschienen zwei Publikationen, die Funktionalitäten in benzylicher Position in Pinakolborane überführen, ohne dass diese vorher Abgangsgruppen im klassischen Sinne trugen.

MARTIN *et al.*^[91] berichteten von Borylierungen unter Spaltung von C(sp³)-O Bindungen, die vorher als Methylether vorlagen. Die Reaktion von **137** mit Methyljodid, nach Zugabe von NaH, lieferte den Methylether **141** in moderater Ausbeute. Dieser wurde mit einem Ni(0)-Katalysator bestehend aus Ni(COD)₂ und dem sterisch anspruchsvollen Phosphanlidanden PCy₃ mit CsF und B₂pin₂ umgesetzt. Das gewünschte Pinakolboran **140** konnte in diesem Fall jedoch nicht erhalten werden (siehe Schema 46).

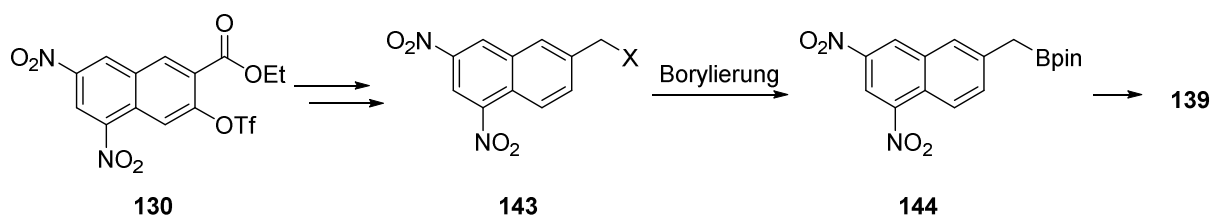
CHATANI *et al.*^[92] berichteten von einem alternativen System, das anstelle eines Methylethers von einem Pyridylether ausgeht. Der Pyridylether **142** ist durch nukleophile aromatische Substitution von 2-Chlorpyridin mit Alkohol **137** zugänglich. Dieser sollte unter Verwendung eines Rh(I)-Katalysators und unter Zuhilfenahme eines NHC-Liganden boryliert werden. Wie im Falle des Methylethers, konnte der gewünschte Boronsäureester nicht isoliert werden (siehe Schema 46).

Synthesedurchführung



Schema 46: Borylierung der Etherderivate **141** und **142**.

Die gezeigten Ergebnisse machten daher einen erneuten Strategiewechsel erforderlich. Da es unmöglich war, das Molekül **137** in Gegenwart der Dimethylaminogruppen mit einer Abgangsgruppe zu versehen, sollte dieser Reaktionsschritt und die darauffolgende Borylierung in Gegenwart der Nitrogruppen an **143** erfolgen (siehe Schema 47).



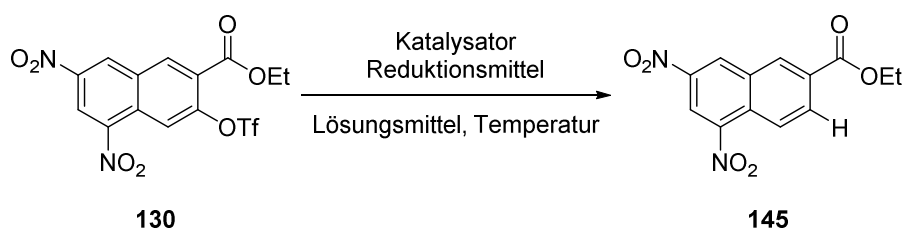
Schema 47: Borylierung auf Stufe der Nitrogruppen.

Um einen für die Borylierung geeigneten Baustein zu erhalten, muss zunächst das Triflat an **130** entfernt werden. Außerdem muss der Ester bis zur Stufe des Benzylalkohols reduziert werden, um die für die Borylierung notwendige Abgangsgruppe darstellen zu können. Wie im Falle des elektronenreichen Bausteins kommen hier Halogenide und Pseudohalogenide in Frage. Nach Darstellung des Boronsäurederivates muss Baustein **144** reduziert und im Anschluss reaktiv aminiert werden.

Die Entfernung des Triflats kann in diesem Fall offensichtlich nicht durch Hydrierung erfolgen, da hierdurch ebenfalls die Nitrosubstituenten reduziert würden. Um das Triflat gezielt zu adressieren, wurde auf eine palladiumkatalysierte Reduktion des Triflats mittels Triethylammoniumformiat zurückgegriffen. Die Reaktion erforderte aufwendige

Optimierungsarbeiten um befriedigende Ausbeuten zu erhalten. Die Ergebnisse der durchgeführten Optimierungsstudie sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Optimierungsstudie zur Reduktion des Triflats an **130**.



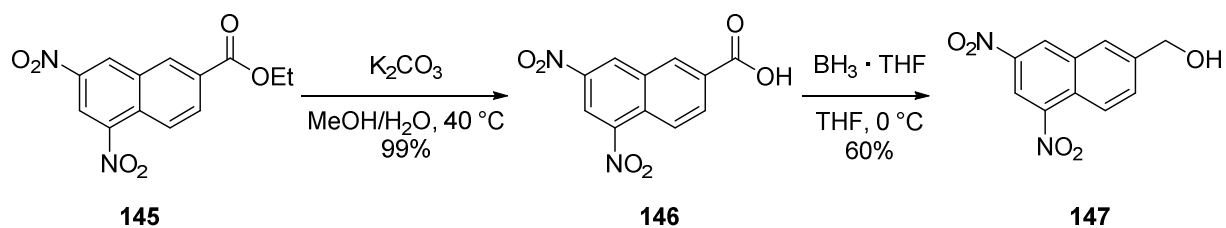
Nr.	Katalysator	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Temp. [°C] (Reaktionszeit)	Ausbeute [%] ^a 145
1	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	NEt ₃ (3.00 eq)/ HCO ₂ H (2.00 eq)	DMF	60 (18 h)	0
2	Pd(OAc) ₂ /dppf	Et ₃ SiH (2.50 eq)	DMF	60 (6 h)	13
3	Pd(OAc) ₂ /dppf	Et ₃ SiH (2.50 eq)	DMF	70 (1 h)	0
4	Pd/C	Mg/NH ₄ OAc	MeOH	25 (18 h)	0
5	Pd(dba) ₂ / <i>t</i> -Bu ₃ P	Et ₃ SiH (2.50 eq)	DMF	60 (6 h)	0
6	Pd(dba) ₂ / <i>t</i> -Bu ₃ P	BuSnH (1.10 eq)	DMF	100 (1 h)	0
7	Pd(OAc) ₂ /dppf	NEt ₃ (3.00 eq)/ HCO ₂ H (3.00 eq)	DMF	70 (0.5 h)	15
8	Pd(OAc) ₂ /dppf	NEt ₃ (3.00 eq)/ HCO ₂ H (3.00 eq)	DMF	70 (1.5 h) ^a	22
9	Pd(OAc) ₂ /dppf	NEt ₃ (3.00 eq)/ HCO ₂ H (3.00 eq)	DMF	45 (1.5 h) ^a	65
10	Pd(OAc) ₂ /dppf	NEt ₃ (3.00 eq)/ HCO ₂ H (3.00 eq)	DMF	25 (1.5 h) ^a	51

^aZugabe des Reduktionsmittels über angegebenen Zeitraum (via Spritzenpumpe).

Die Verwendung von Triethylsilan als Reduktionsmittel lieferte nur schlechte Ausbeuten an **145**. Dementsprechend war der Wechsel zu Triethylammoniumformiat ein Schüsselschritt in der Optimierung der Reaktion. Ein weiterer entscheidender Faktor war die kontinuierliche Zugabe des Reduktionsmittels über den kompletten Zeitraum der Reaktion.

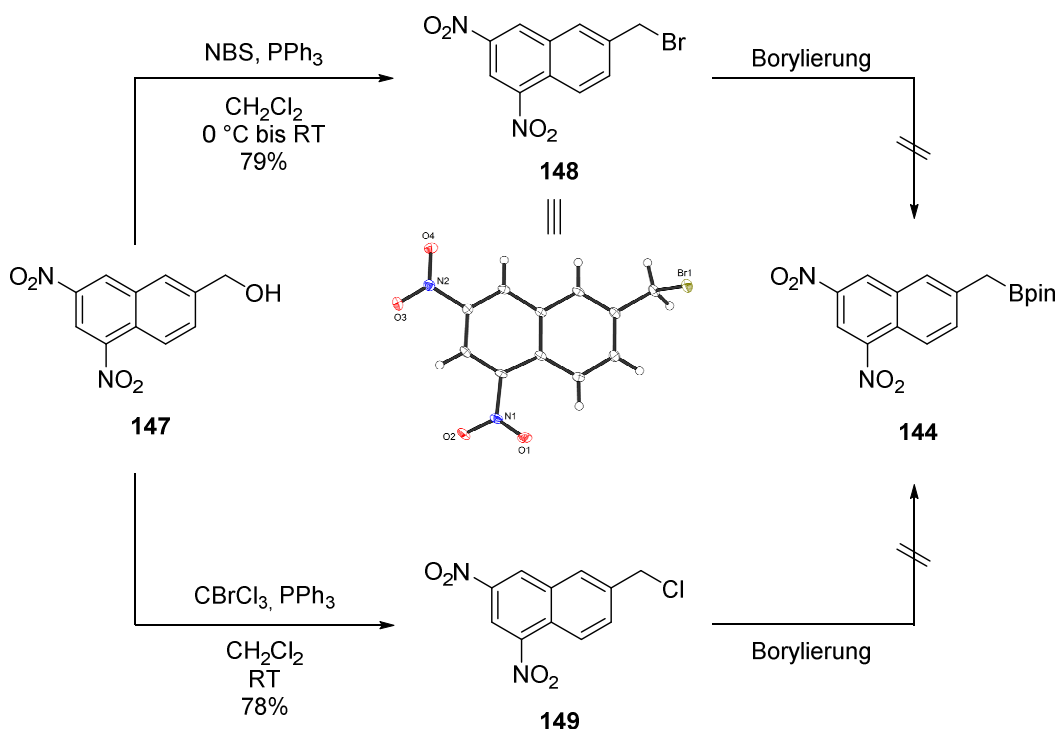
Die erhaltene Verbindung sollte dann zum entsprechenden Alkohol **147** reduziert werden. Mangels Kompatibilität der Nitrosubstituenten mit komplexen Metallhydriden (Zersetzung des Moleküls mit NaBH₄ bei 0 °C innerhalb einer Stunde), wurde ein zweistufiger Ansatz gewählt. Dieser sieht zunächst die Verseifung des Esters zu Carbonsäure **146** vor, die im Anschluss mit Boran zum gewünschten Alkohol **147** reduziert werden soll (Schema 48).

Synthesedurchführung



Schema 48: Darstellung von Naphthylalkohol **147**.

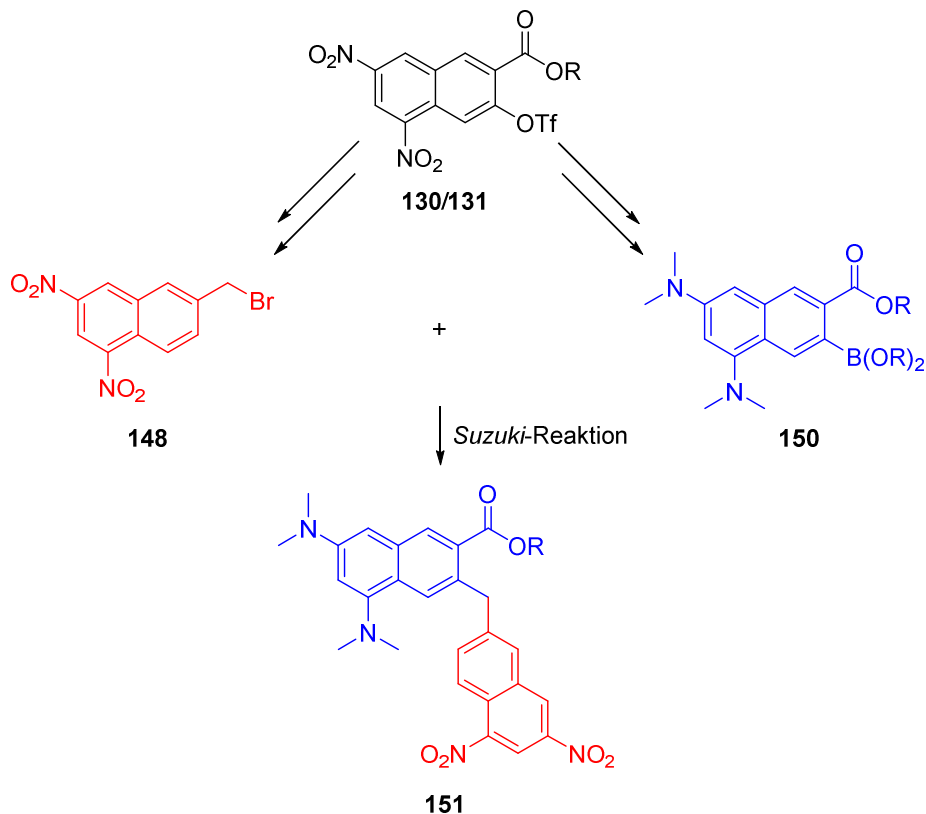
Die Verseifung zu Carbonsäure **146** konnte durch die Reaktion von **145** mit Kaliumcarbonat erreicht werden. Das erhaltene Produkt wurde ohne einen weiteren Aufreinigungsschritt mittels Boran analog zur Synthese von **71** zum Alkohol **147** reduziert. Da die Literaturlage bezüglich der Borylierung in benzyli-scher Position eindeutig von Halogeniden als elektrophilen Reaktionspartner dominiert wird, sollte auch im vorliegenden Falle darauf zurückgegriffen werden. Es wurde sowohl das korrespondierende Naphthylbromid als auch das entsprechende Naphthylchlorid dargestellt (siehe Schema 49).



Schema 49: Darstellung der Moleküle **148** und **149** für die anschließende Borylierung.

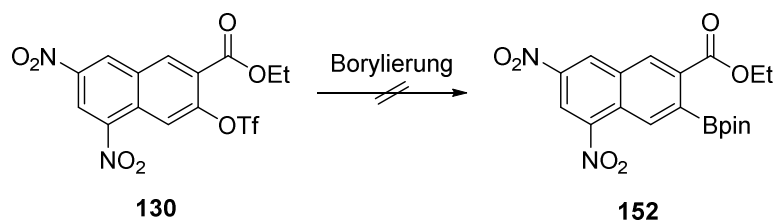
Beide Halogenide wurden nun in Pd(0)-katalysierten Borylierungsreaktionen eingesetzt. In beiden Fällen konnte der gewünschte Pinakolboronsäureester nicht erhalten werden.

Da es also sowohl im Falle des elektronenreichen Bausteins als auch für dessen oxidierte Form nicht möglich war, ein Boronsäurederivat zu erhalten, war der nächste Lösungsansatz die Darstellung eines sp^2 -Boronsäurederivates. Da die Kupplung mit einem C_1 -Baustein erfolgen muss und die Erzeugung einer Abgangsgruppe im elektronenreichen Baustein nicht möglich war, muss also die Kupplung des besagten Boronsäurederivates mit einem **148** ähnlichen Derivat erfolgen (siehe Schema 50).



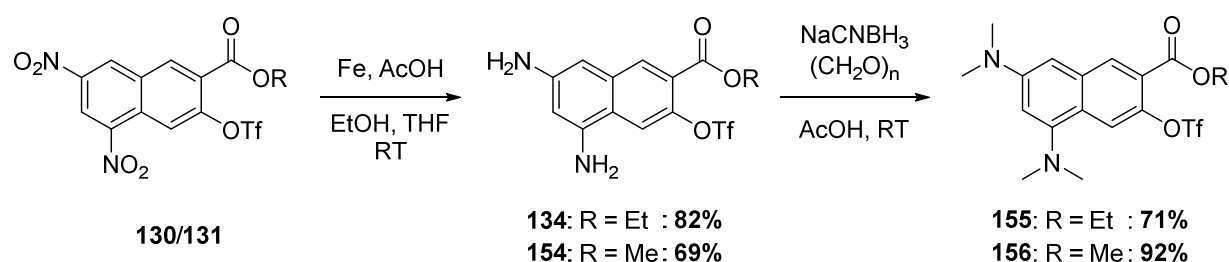
Schema 50: Naphthalin **130/131** und zu verknüpfende Bausteine **148** sowie **150**.

Da Baustein **130** in großen Mengen herstellbar war und die oxidative Addition von Pd(0) für den elektronenarmen Baustein begünstigt sein sollte, wurde die Borylierung zur Darstellung des sp^2 -Boronsäurederivats zunächst an dieser Verbindung untersucht. Obwohl die Triflatabgangsgruppe bereits während der Reaktion von **130** zu **145** selektiv mittels Pd(0)-Katalyse angesteuert wurde, war es nicht möglich Reaktionsbedingungen für eine MIYAUURA-Borylierung zu finden (siehe Schema 51).



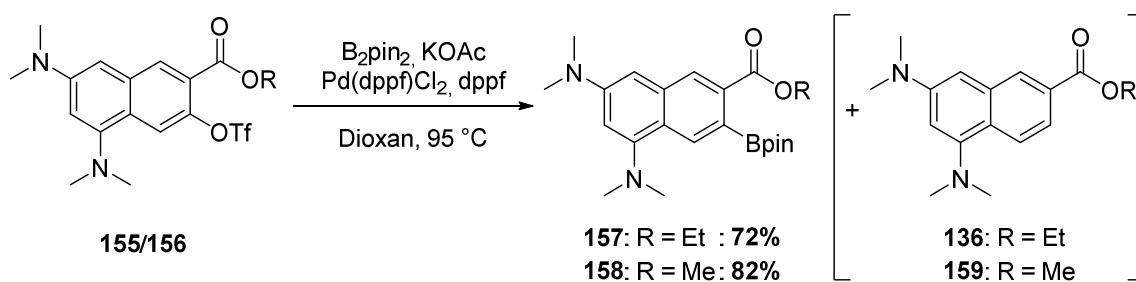
Schema 51: Versuch der Borylierung von **130**.

Da auch dieser Syntheseweg nicht den gewünschten Borsäureester lieferte, wurde die Reihenfolge innerhalb der Syntheseroute umgestellt und die Reduktion der Nitrogruppen vorgezogen, welche ursprünglich auf die Borylierung folgen sollte. Für den Reduktionsschritt konnte auf bewährte Reaktionsbedingungen zurückgegriffen werden: Elementares Eisen reduzierte die Nitrogruppen unter sauren Bedingungen in guten Ausbeuten zu den Aminosubstituenten. Für die darauffolgende reduktive Aminierung wurden die Reaktionsbedingungen jedoch etwas angepasst: In Essigsäure als Lösungsmittel wurde das methylierte Produkt, ebenfalls in guter Ausbeute, erhalten (siehe Schema 52).



Schema 52: Reduktion und darauffolgende reduktive Aminierung von **130/131**.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Systemen konnten die Pinacolboran **157** bzw. **158** nach kurzer Optimierungsarbeit in guter Ausbeute erhalten werden. Da während der Reaktion jedoch auch in nicht unerheblichem Maße die Protodeborylierungs- bzw. die Protodehalogenierungsprodukte **136** bzw. **159** entstehen, muss die Reaktionsdauer von 3 h strikt eingehalten werden. Das erhaltene Pinacolboran wurde als stabiler, chromatographierbarer Feststoff erhalten (siehe Schema 53).



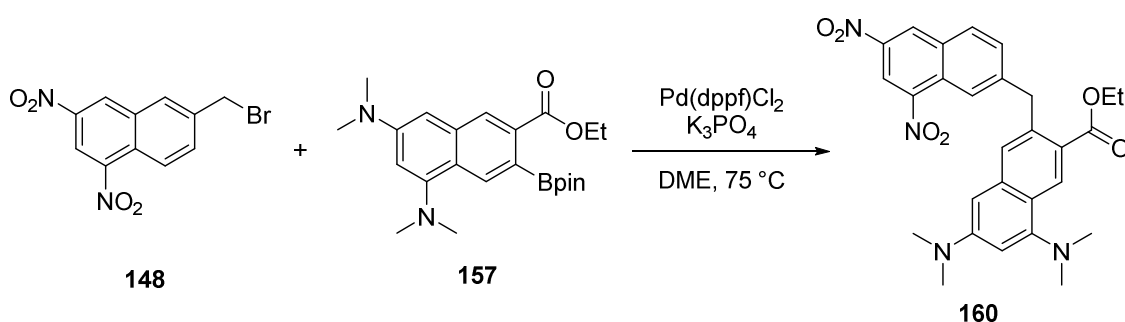
Schema 53: Borylierung des elektronenreichen Bausteins **155/156**.

Mit der Synthese der Naphthalinderivate **148** und **157** konnten nun erste Versuche zur Verknüpfung dieser Bausteine erfolgen. Ein Kupplungsprodukt **160** sollte dann im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS Acylierung den mittleren Ring des Pentacens schließen.

4.4 Verknüpfung von Naphthalinderivaten und finaler Ringschluss

4.4.1 Substitutionsmotiv: FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung

Die SUZUKI-Reaktion zur Verknüpfung der Naphthalinderivate wurde zunächst an den Derivaten **148** und **157** erprobt. Deren Reaktion in DME unter Verwendung eines Palladiumkatalysators mit einem bidentaten Ferrocenliganden und Kaliumphosphat als Base lieferte das gewünschte Produkt zwar auf Anhieb, jedoch konnte es nur in Spuren isoliert werden (siehe Schema 54).

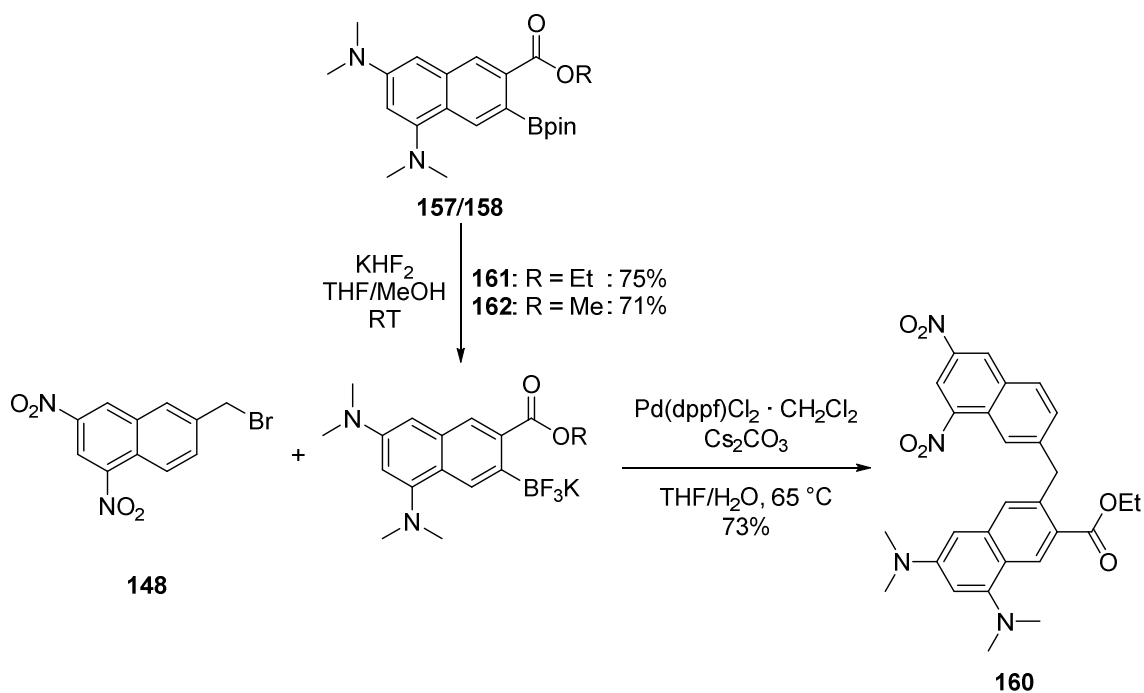


Schema 54: SUZUKI-Reaktion zwischen den Naphthalinen **148** und **157**.

Pinakolborane haben einige Vorteile gegenüber freien Boronsäuren, wie etwa ihre hohe Stabilität und die Möglichkeit, sie säulenchromatographisch aufzureinigen. Diese Vorteile gehen jedoch mit einer geringen Nukleophilie und damit einer geringen Reaktivität in SUZUKI-Reaktionen einher.^[93]

Kaliumtrifluoroborate sind leicht aus den Pinakolboranen durch die Reaktion mit wässrigem KHF₂ zugänglich^[94] und ebenfalls vergleichsweise stabil. Sie hydrolysieren langsam unter wässrig-basischen Bedingungen zur korrespondierenden freien Boronsäure. Da dies in einer geringen Konzentration freier Boronsäure in der Reaktionslösung resultiert, sind sie weniger labil unter den Reaktionsbedingungen der SUZUKI-Reaktion und neigen in geringerem Maße zu Protodeborylierungsreaktionen.^[95] Da die freie Boronsäure die reaktive Spezies der Trifluoroborate in Suzuki-Reaktionen darstellt, sind sie nukleophiler als der entsprechenden Boronsäureester.^[93]

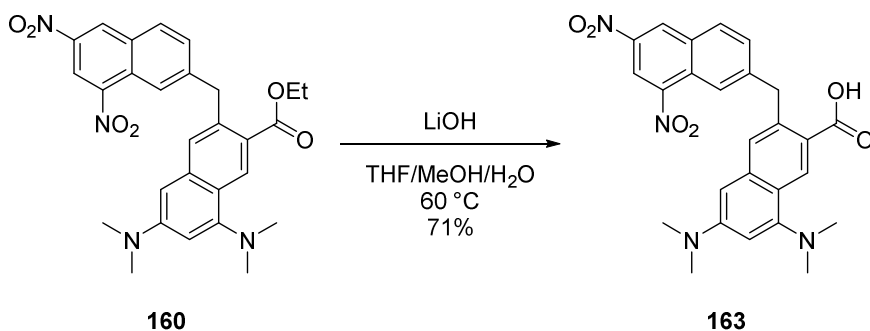
Durch die Reaktion von **157/158** mit KHF₂ (siehe Schema 55) konnte **161/162** nach Umkristallisation in guter Ausbeute erhalten werden. Molekül **161** wurde nun mit Bromid **148** nach einer Vorschrift von MOLANDER *et al.* umgesetzt.^[96] Hierbei wurde das Kreuzkupplungsprodukt **160** dieser komplexen Bausteine in 73% Ausbeute erhalten (siehe Schema 55).



Schema 55: Darstellung der Trifluorborate **161/162** und anschließende SUZUKI-Reaktion.

Bei der Durchführung der Reaktion wurden erste Anhaltspunkte auf eine elektronische Wechselwirkung der antagonistisch substituierten Bausteine erhalten. Während beide Verbindungen für sich nur eine schwach gelbe Färbung aufweisen, verfärbt sich eine Lösung beider Moleküle intensiv dunkel.

In Vorbereitung einer angestrebten FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung muss nun der Ester in **160** verseift werden. Dies gelang durch die Reaktion mit LiOH. Da es sich bei der Verbindung **161** formal um eine Aminosäure handelt, musste bei der Aufarbeitung auf eine exakte Einhaltung des pH-Wertes geachtet werden.

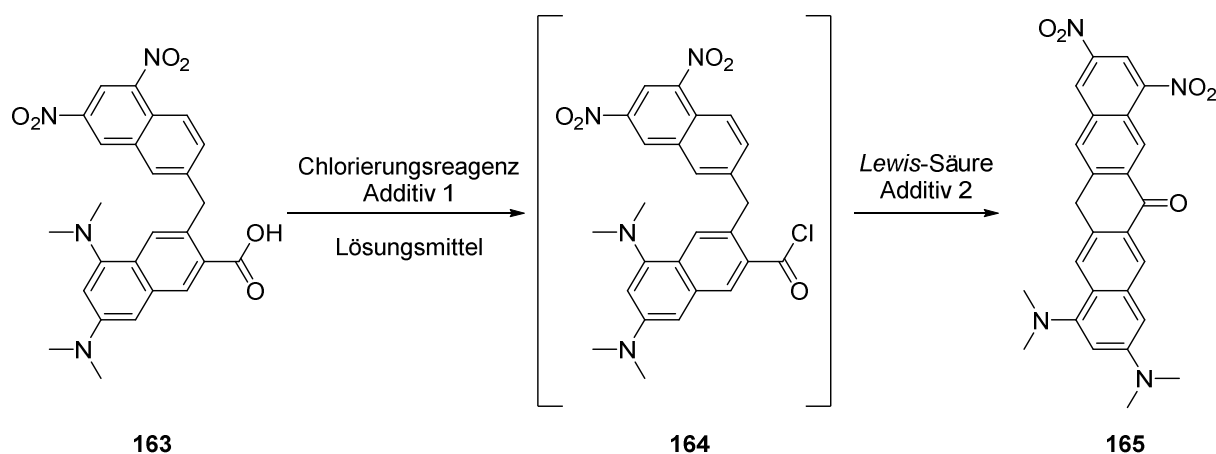


Schema 56: Verseifung von Ester **160**.

Die Carbonsäure **163** ist nun theoretisch geeignet um den Ringschluss im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zu vollziehen. Eine genauere Betrachtung der Beschaffenheit des Moleküls zeigt jedoch einige konzeptionelle Schwierigkeiten, die es zu beachten gilt. Diese beinhalten, dass der Angriff auf die Carbonylfunktion von einem sehr elektronenarmen

Aromaten ausgehen muss, die notwendige Toleranz LEWIS-basischer Gruppen sowie die Möglichkeit der Bildung eines gewinkelten Isomers.

Tabelle 5: Versuche zum Ringschluss via FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung.



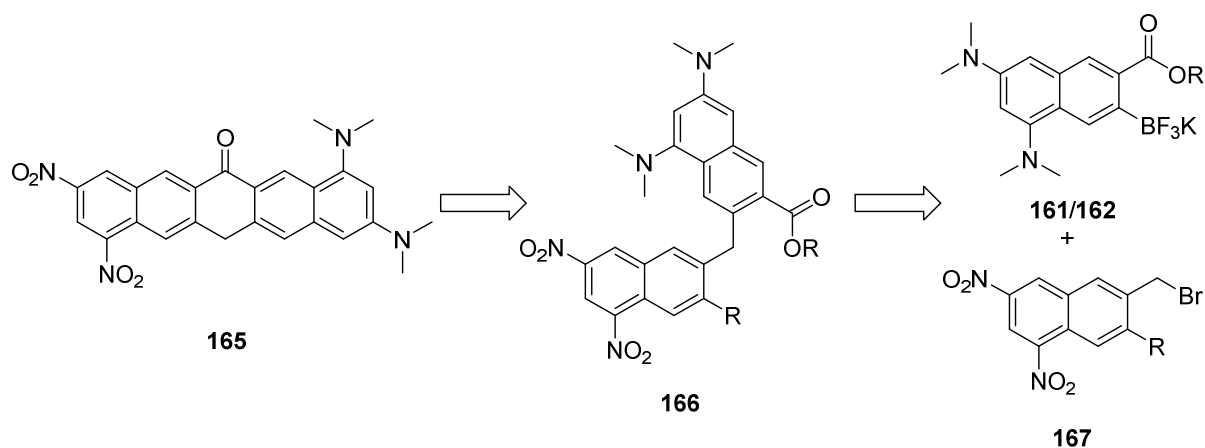
Nr.	Lösungsmittel	Chlorierungsreagenz	Additiv 1	LEWIS-Säure	Additiv 2 ^a
1	-	SOCl ₂	-	AlCl ₃	-
2	CH ₂ Cl ₂	CO ₂ Cl ₂	DMF cat.	AlCl ₃	-
3	CH ₂ Cl ₂	GHOSEZ Reagenz	-	AlCl ₃	-
4	CH ₂ Cl ₂	"	-	B(C ₆ F ₅) ₃	-
5	CH ₃ NO ₂	"	-	B(C ₆ F ₅) ₃	-
6	CH ₃ NO ₂	"	-	B(C ₆ F ₅) ₃	LiClO ₄
7	CH ₃ NO ₂	"	-	Ga(OTf) ₃	LiClO ₄

Zunächst wurde untersucht, ob **163** auf klassische Art und Weise in das Säurechlorid **164** überführt werden kann, welches dann den Ringschluss durch Zugabe von AlCl₃ vollziehen soll. Die Verwendung von Thionylchlorid und Oxalylchlorid (Nr. 1-2) resultiert jedoch in der Bildung von HCl, was eine Protonierung der basischen Aminofunktionen nach sich zieht. In beiden Fällen wurde eine schlechte Löslichkeit beobachtet. Bedingt durch die Heterogenität der Reaktion wurde das Produkt nicht erhalten. Die Protonierung der Aminofunktionalitäten erschwert zudem die Erzeugung einer weiteren positiven Ladung, wie sie während der Bildung des Acyliumions durch Abstraktion des Chlorids aus **164** entsteht. Die Verwendung von GHOSEZ Reagenz ermöglicht die Bildung von Säurechloriden unter neutralen Bedingungen.^[97] In Verbindung mit AlCl₃ als LEWIS-Säure (Nr. 3) wurde jedoch ebenfalls schlechte Löslichkeit beobachtet. Möglicherweise sind LEWIS-Säuren mit labilen Metall-Halogen-Bindungen ungeeignet, da auch hier durch die Reaktion mit den Aminen formal eine

positive Ladung entsteht. $B(C_6F_5)_3$ ist als LEWIS-Säure ähnlich stark wie BF_3 , besitzt jedoch vergleichsweise stabile B-C-Bindungen. Wurde diese mit GHOSEZ Reagenz kombiniert (Nr. 4-6) wurde zwar nach Zugabe der LEWIS-Säure eine klare Reaktionslösung erhalten, jedoch wurde auch in diesen Fällen keine Produktbildung beobachtet. Auch mit Nitromethan zur Solvatisierung der schwer löslichen Carbonsäure wurde das Produkt nicht erhalten. Eine weitere verwendete LEWIS-Säure war $Ga(OTf)_3$, welches auch in Gegenwart von LEWIS-Basen aktiv bleiben soll.^[98] Auch in diesem Falle blieb die Bildung von Produkt aus. Schließlich wurde untersucht ob die Bildung **165** durch Darstellung eines gemischten Anhydrids *in situ* erreicht werden kann. Die Reaktion von **163** mit TFAA in TFA verlief jedoch ebenfalls erfolglos. Offensichtlich verhindert die strukturelle Beschaffenheit von **163** den Ringschluss durch eine FRIEDEL-CRAFTS Acylierung.

4.5 Neue Retrosynthetische Analyse zum finalen Ringschluss

Aufgrund der mangelnden Nukleophilie der elektronenarmen Teilstruktur von **160** ist es notwendig, eine funktionelle Gruppe in *ortho*-Stellung zur benzylicchen Position, an der die Verbindung der beiden Teilstrukturen stattfindet, zu erhalten. Dadurch bestünde die Möglichkeit, erneut eine transmetallierende Gruppe zu erzeugen, um den Ringschluss mittels Palladium(0)-Katalyse zu vollziehen. Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Carbonylfunktionen und Bor- bzw. Zinnorganylen sind bereits bekannt und wurden unter anderem von LIEBESKIND *et al.* entwickelt.^[99] Beide Varianten setzten einen Thiolester voraus, der aus dem Ester **166** gewonnen werden kann, und führen theoretisch direkt zu einem Keton. Um die transmetallierende Spezies aus zu generieren, ist erneut ein Halogenid bzw. Pseudohalogenid notwendig. Zur Verknüpfung der beiden Teilstrukturen kann wieder das Trifluoroborat **161/162** herangezogen werden. Die Wahl der funktionellen Gruppe R im elektronenarmen Baustein **167** kann ein Halogenid, Pseudohalogenid oder ein sonstiges Phenolderivat sein (siehe Schema 57).

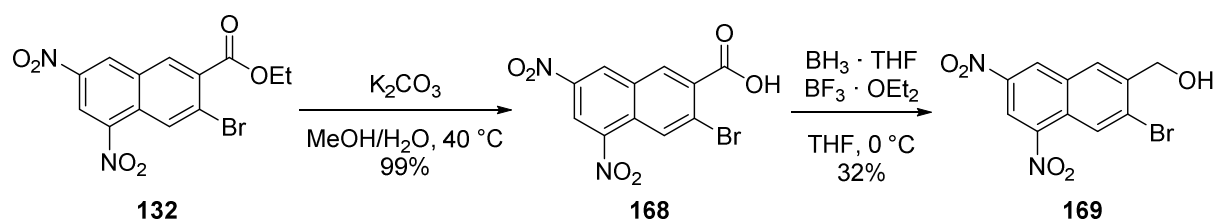


Schema 57: Neuer retrosynthetischer Ansatz zum finalen Ringschluss zu **165**.

Der Verknüpfung beider Bausteine soll dann die Einführung der transmetallisierenden Spezies folgen, in deren Gegenwart nach Verseifung des Esters die Darstellung des Thiolesters stattfinden sollte.

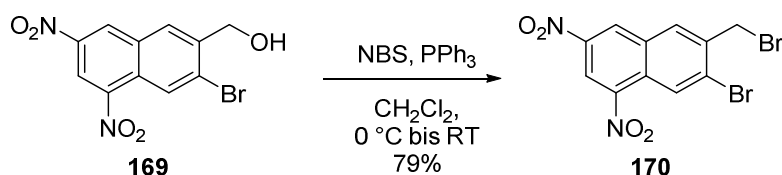
4.5.1 Substitutionsmotiv: LIEBESKIND-Kupplung

Da es nicht möglich war, den Ethylester von Verbindung **130** zu verseifen, wurde zunächst das bereits beschriebene Bromid **132** dargestellt. Die Verseifung des Esters gelang hier auf gleiche Weise wie für die Carbonsäure **146** beschrieben. Um das Bromid in benzylicher Position darzustellen muss die Carbonsäure **146** zum Alkohol reduziert werden. Auch hier sollte wieder auf die etablierte Reduktion durch den Boran-Tetrahydrofuran Komplex zurückgegriffen werden, die bereits für die Darstellung der Verbindungen **71** und **147** verwendet wurde. Obwohl die Literatur im Allgemeinen von einer hohen Toleranz gegenüber allen Arten funktioneller Gruppen bei Reduktionen mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ berichtet,^[72] ist das Bromid in Verbindung **168** aufgrund doppelt vinyloger *meta*-Stellung zu den stark elektronenziehenden Nitrosubstituenten eine derart gute Abgangsgruppe, dass neben der gewünschten Verbindung **169** in großem Maße **148** als Produkt der Überreduktion gebildet wurde. Der Wechsel der Reduktionsbedingungen zur Reduktion *in situ* generierter gemischter Anhydride oder Säurechloride lieferte aufgrund fehlender Stabilität der Nitrogruppen gegenüber komplexen Metallhydriden ebenfalls suboptimale Ergebnisse. Auch durch die Zugabe elektronenreicher Anisolderivate zur Bildung intermolekularer *charge-transfer* Komplexe konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden. Die mit 32% beste Ausbeute resultierte aus einer Reduktion mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Additiv (siehe Schema 58).



Schema 58: Verseifung und Reduktion zum Alkohol **169**.

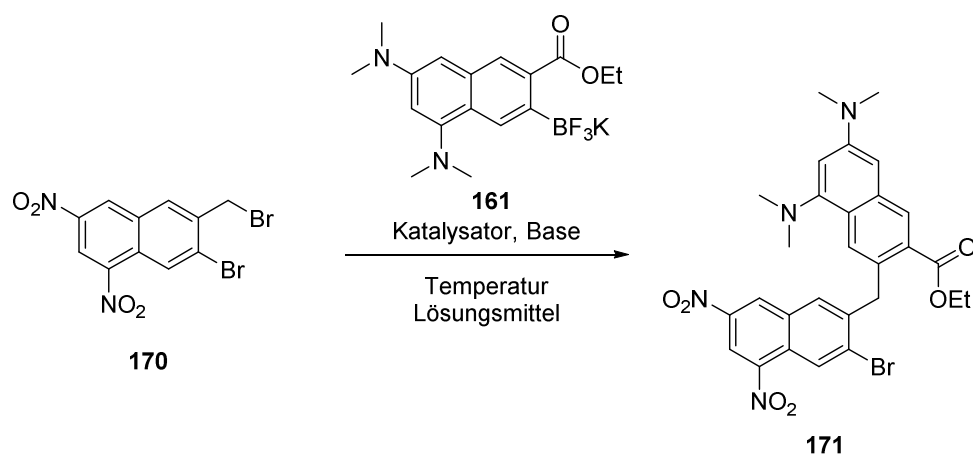
Bromalkohol **169** wurde nun in der bewährten APPEL-Reaktion eingesetzt durch die in vergleichbarer Ausbeute wie im bereits berichteten Fall von **170** das Dibromid erhalten wurde (siehe Schema 59).



Schema 59: APPEL-Reaktion zum Dibromid **170**.

In der Literatur gibt es einige wenige Beispiele, in denen ein Benzylbromid selektiv in Gegenwart eines Arylbromides in SUZUKI- und STILLE-Reaktionen adressiert wird.^[100] Besonders der Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(N\text{-succ})\text{Br}$ soll eine hohe Affinität für benzyliche Positionen aufweisen. Es wurden verschiedene Systeme getestet um eine regioselektive SUZUKI-Reaktion des Dibromids **170** mit Trifluorborat **161** zu realisieren. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

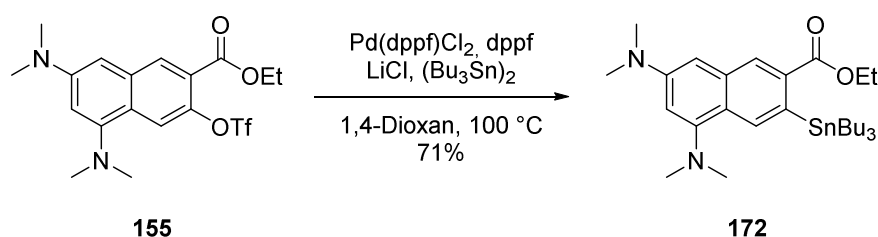
Tabelle 6: Regioselektive SUZUKI-Reaktion.



Synthesedurchführung

Nr.	Katalysator	Base	Temp. [°C]	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
					171
1	Pd(dppf)Cl ₂ · CH ₂ Cl ₂	Cs ₂ CO ₃	75	THF/H ₂ O	-
2	Pd(dppf)Cl ₂ · CH ₂ Cl ₂	Cs ₂ CO ₃	50	THF/H ₂ O	26
3	Pd(dppf)Cl ₂ · CH ₂ Cl ₂	Cs ₂ CO ₃	65	THF/H ₂ O	25
4	Pd(dppf)Cl ₂ · CH ₂ Cl ₂	Cs ₂ CO ₃	RT	THF/H ₂ O	15
5	Pd(PPh ₃) ₄	Na ₂ CO ₃	RT	Toluol/EtOH/H ₂ O	-
6	Pd(PPh ₃) ₂ (<i>N</i> -succ)Br	Na ₂ CO ₃	65	THF/H ₂ O	21
7	Pd(PPh ₃) ₄	Cs ₂ CO ₃	60	THF/H ₂ O	15

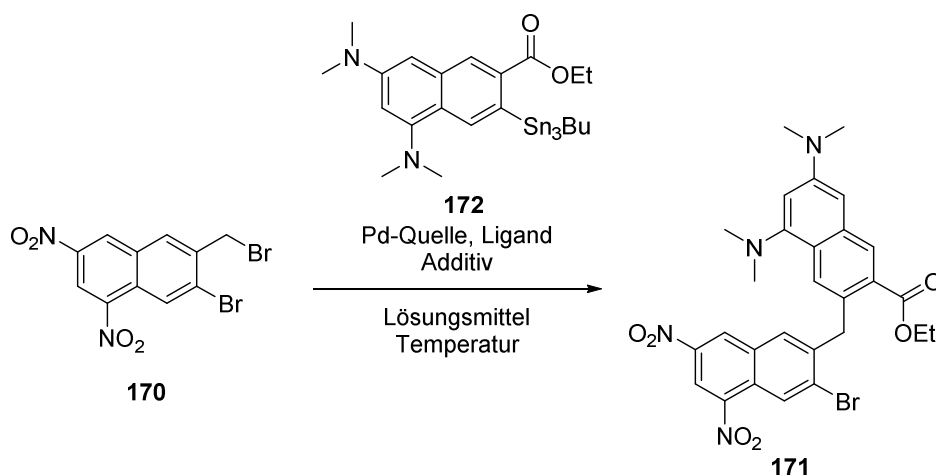
Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, konnte das gewünschte Produkt nur in schlechten Ausbeuten erhalten werden. Die elektronischen Effekte der Nitrosubstituenten scheinen eine mögliche Selektivität zu überlagern. Um einen Effekt des Nukleophils auf die besagte Selektivität zu untersuchen wurde **155** in das entsprechende Zinnorganyl **172** überführt. Hierbei erwiesen sich vergleichbare Reaktionsbedingungen wie für die Borylierung von **155** als geeignet (siehe Schema 60).



Schema 60: Darstellung des Zinnorganyls **172**.

Das erhaltene Zinnorganyl **172** wurde nun ebenfalls mit Dibromid **170** umgesetzt. Auch in diesem Falle konnte keine Selektivität beobachtet und das gewünschte Produkt nur in einem Fall isoliert werden (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Regioselektive STILLE-Reaktion.

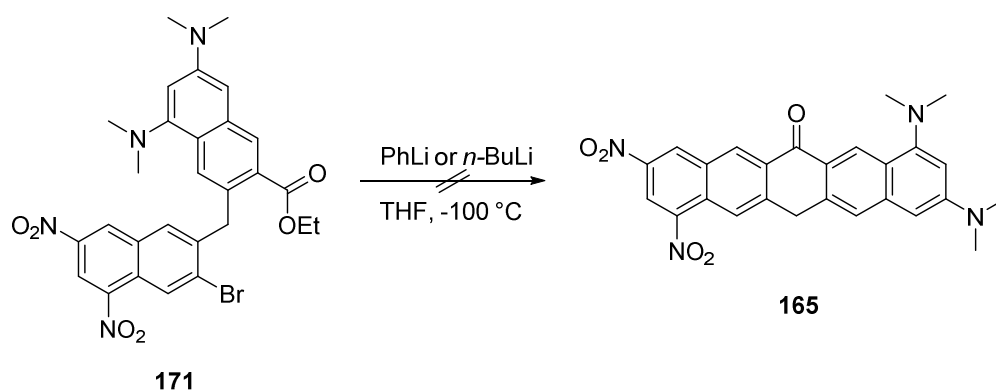


Nr.	Pd-Quelle	Ligand	Additiv	Temp. [°C]	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
						171
1	Pd(PPh ₃) ₂ (<i>N</i> -succ)Br	-	-	60	Toluol	-
2	Pd(PPh ₃) ₄	-	-	80	Toluol	-
3	Pd ₂ (dba) ₃	Ph ₃ As	CuI	80	THF/NMP	13%
4	Pd(OAc) ₂	dppf	-	80	Toluol	-

Die Kombination aus der schlechten Ausbeute bei der Reduktion der Carbonsäure **168** und der mangelnden Selektivität der Kreuzkupplungsreaktion verlangte nach einer anderen Herangehensweise zur Darstellung einer Verbindung des Typs **166**.

Bevor jedoch ein neuer Ansatz hierzu entwickelt wurde, wurde zunächst getestet, ob es möglich ist den Ringschluss von **171** mithilfe eines Halogen-Metall-Austausches zu vollziehen. Im Gegensatz zu vorangegangenen Studien sollte die Bindungsknüpfung nun intramolekular erfolgen, weswegen die gewünschte Ringschlussreaktion möglicherweise schneller ist als eventuelle Neben- oder Zersetzungsreaktionen.

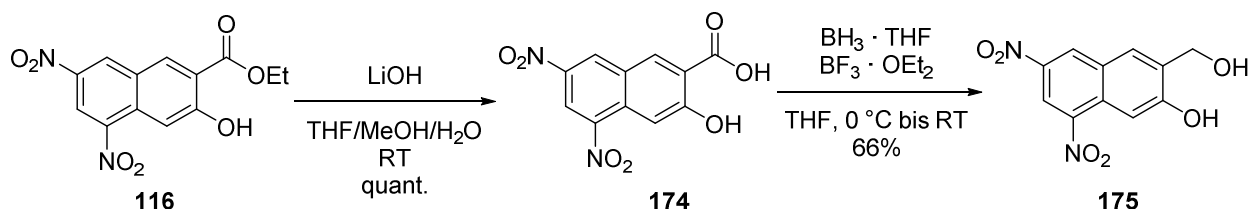
Wie in 4.3.1 beschrieben war vermutlich auch in diesem Falle die mangelnde Stabilität der Nitrosubstituenten der Grund für ein Scheitern der Reaktion und das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden (siehe Schema 61).



Schema 61: Finaler Rinschluss durch Halogen-Metall-Austausch.

Nun sollte ein Baustein **173** synthetisiert werden, der nicht wie bisher von Triflat **130** ausgeht, sondern die freie phenolische Alkoholgruppe trägt. Diese kann entweder in das Triflat überführt oder geschützt werden.

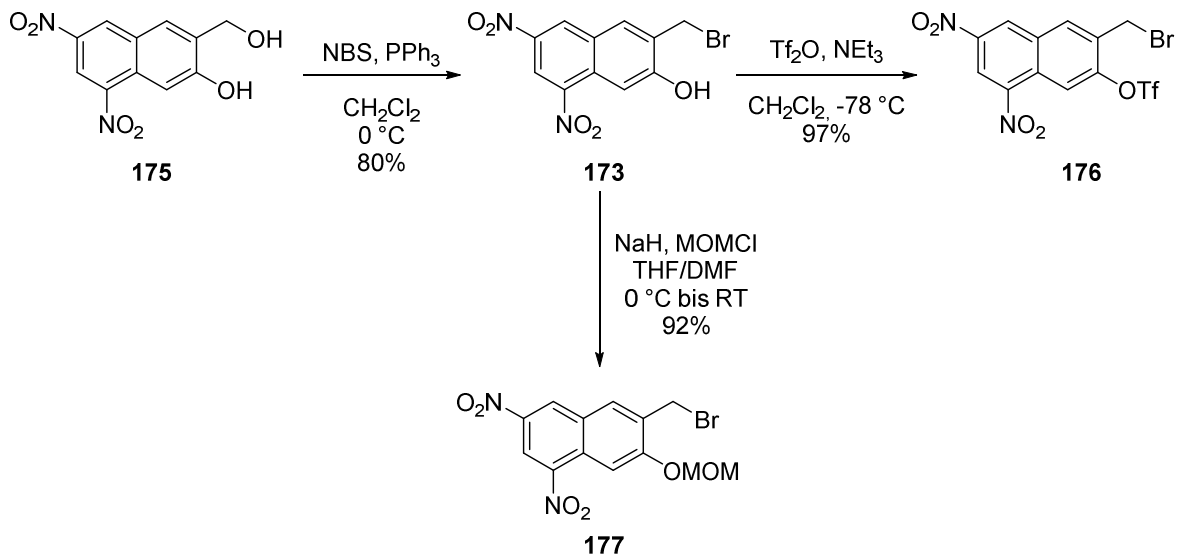
Die Synthese beginnt mit der Verseifung des Esters **116**. Die gewünschte freie Carbonsäure **174** wurde hierbei in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Reduktion zum Alkohol lieferte erfreulicherweise ein gegenüber dem vorherigen Fall stark verbesserte Ausbeute (siehe Schema 62: Verseifung und Reduktion zur Darstellung von **175**).


 Schema 62: Verseifung und Reduktion zur Darstellung von **175**.

Nun erfolgte erneut die Darstellung des Bromids in benzyllischer Position mithilfe der APPEL-Reaktion. Das Bromphenol **173** wurde direkt in einer SUZUKI-Reaktion eingesetzt, wobei in diesem Fall keinerlei Produkt erhalten wurde. FU *et al.*^[101] berichteten von einer Chemoselektivität zwischen Arylbromiden und Aryltriflaten in SUZUKI-Reaktionen, die vom eingesetzten Liganden abhängig ist. Diese konnte jedoch nicht auf die Kupplung des komplexen Bromotriflates **176** übertragen werden, welches aus **173** zugänglich ist (siehe Schema 63).

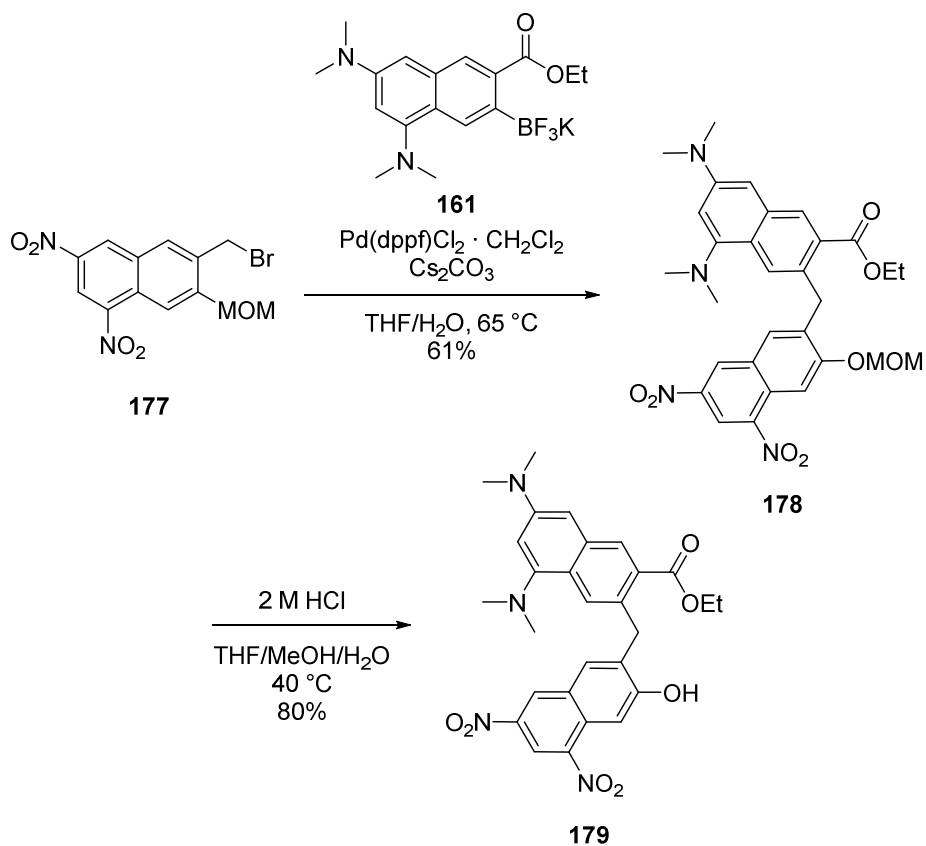
Statt der Triflierung wurde das Bromphenol **173** geschützt. Ein TBS-Ether erwies sich als zu instabil. Bedingt durch die große Qualität von **173** als Abgangsgruppe wurde dieser bereits durch Kieselgel gespalten. Die Verwendung einer MOM-Schutzgruppe hingegen lieferte den stabilen Ether **177** (Schema 63).

Synthesedurchführung



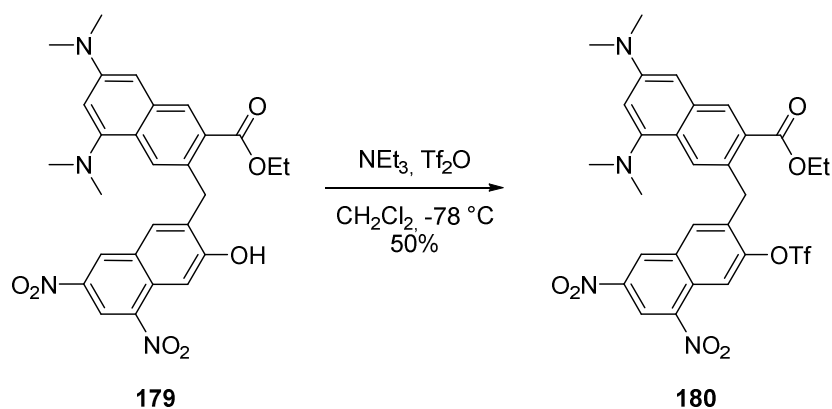
Schema 63: Darstellung von Bromotriflat **176** und dem geschützten Phenol **177**.

Die Schützung der phenolischen OH-Gruppe hatte positive Auswirkungen auf die Ausbeute der Kreuzkupplungsreaktion. Das Kupplungsprodukt **178** konnte in 60% Ausbeute dargestellt werden. Die Entschützung zum freien Phenol **179** konnte durch die Reaktion von **178** mit 2 M HCl erreicht werden (siehe Schema 64).



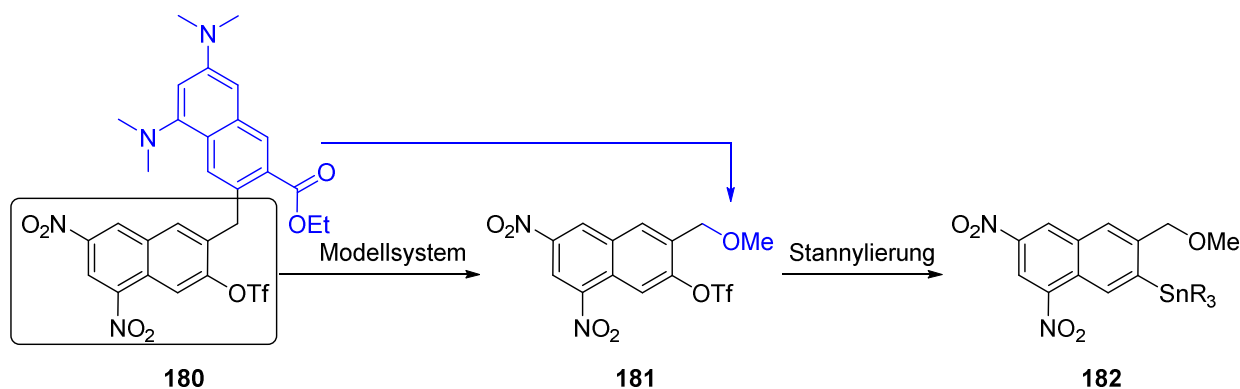
Schema 64: SUZUKI-Reaktion von **177** und anschließende Entschützung.

Das Phenol konnte in moderaten Ausbeuten in Triflat **180** überführt werden (siehe Schema 65).



Schema 65: Triflierung von Phenol **179**.

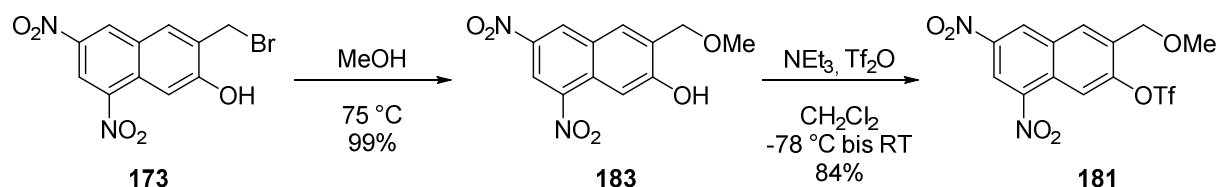
Da aufgrund der Länge der Synthesesequenz nur begrenzte Mengen der Verbindung **180** verfügbar waren und die Überführung von **180** in die korrespondierende Organozinnverbindung als anspruchsvolle Transformation identifiziert wurde, sollte die Reaktion zunächst unter Verwendung eines Testsystems **181** erprobt werden. Bei der Wahl der Testverbindung lag das Hauptaugenmerk, neben der Verwendung der gleichen Abgangsgruppe, auf der möglichst genauen Imitierung der elektronischen Eigenschaften von Verbindung **180** (siehe Schema 66).



Schema 66: Wahl des Testsystems für die Stannylierung von **181**.

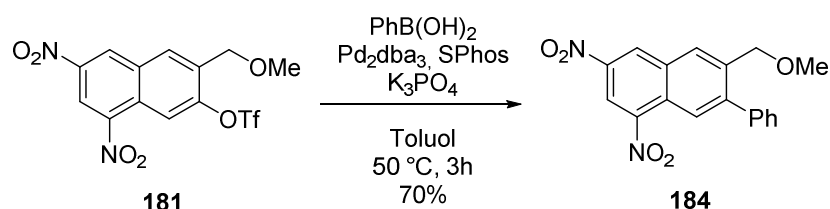
Der zu erwartende positive induktive Effekt der elektronenreichen Teilstruktur von **180** sollte hierbei durch einen Methylether **181** imitiert werden. Ausgehend von Bromid **173** wurde der Methylether durch Erhitzen unter Rückfluss in Methanol dargestellt. Der Versuch den Ether **181** durch Reaktion mit NaOMe darzustellen, führte nur zu Zersetzungsprodukten.

Synthesedurchführung



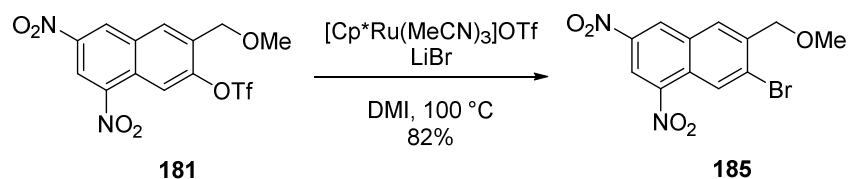
Schema 67: Darstellung des Modellsystems **181**.

Zunächst wurde untersucht, ob die Position des Triflats grundsätzlich durch einen Palladiumkatalysator adressiert werden kann. Hierfür wurde **181** testweise einer SUZUKI-Reaktion mit Phenylboronsäure unterzogen. Um die Reaktion erfolgreich durchzuführen war strikter Ausschluss von Wasser zu gewährleisten, da andernfalls nur das Protodehalogenierungsprodukt erhalten wurde (siehe Schema 68).



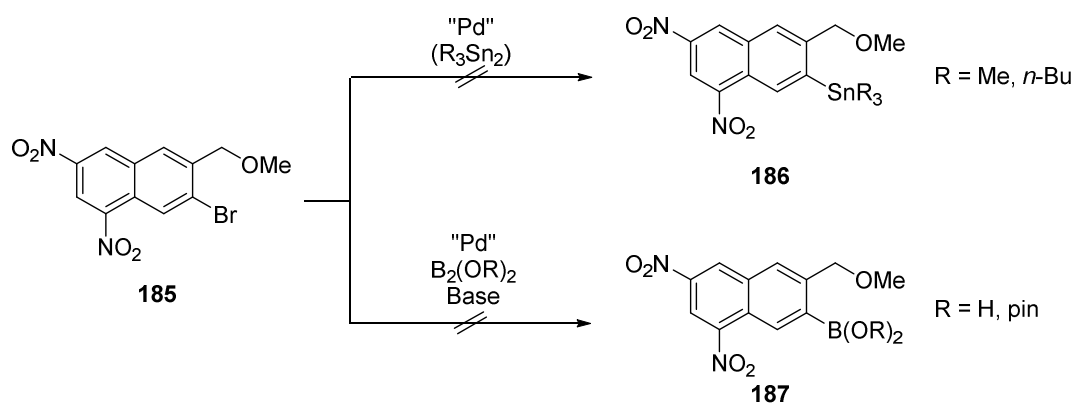
Schema 68: SUZUKI-Reaktion am Testsystem **181**.

Am Modellsystem **181** sollte nun die Stannylierungsreaktion erprobt werden. Aufgrund der mangelnden Kompatibilität der Nitrogruppen mit Organometallverbindungen sollte das korrespondierende Stannan durch eine palladiumkatalysierte Reaktion von **181** mit einem Distannan erzeugt werden. Trotz einer Vielzahl verschiedener getesteter Reaktionsbedingungen konnte die Organozinnverbindung **182** nicht dargestellt werden. STILLE *et al.* berichteten in diesem Zusammenhang bereits von einer schlechten Kompatibilität wenn eine Kombination aus Triflat und Nitrosubstituenten vorliegt.^[102] Da auch analog durchgeführte Borylierungsreaktionen nicht in der Bildung eines Naphthalinderivates mit einer transmetallierenden Spezies resultierten, wurde **181** in das korrespondierende Bromid **185** überführt (siehe Schema 69).



Schema 69: Darstellung von Bromid **185**.

Obwohl in der Literatur eine weit große Anzahl Publikationen für die Darstellung einer transmetallierenden Gruppe ausgehend von einem Bromsubstituenten existiert, war es auch in diesem Falle unmöglich eine solche funktionelle Gruppe darzustellen. So wurde weder das entsprechende Zinnorganyl **186**, noch ein Borsäurederivat **187** erhalten (siehe Schema 70).



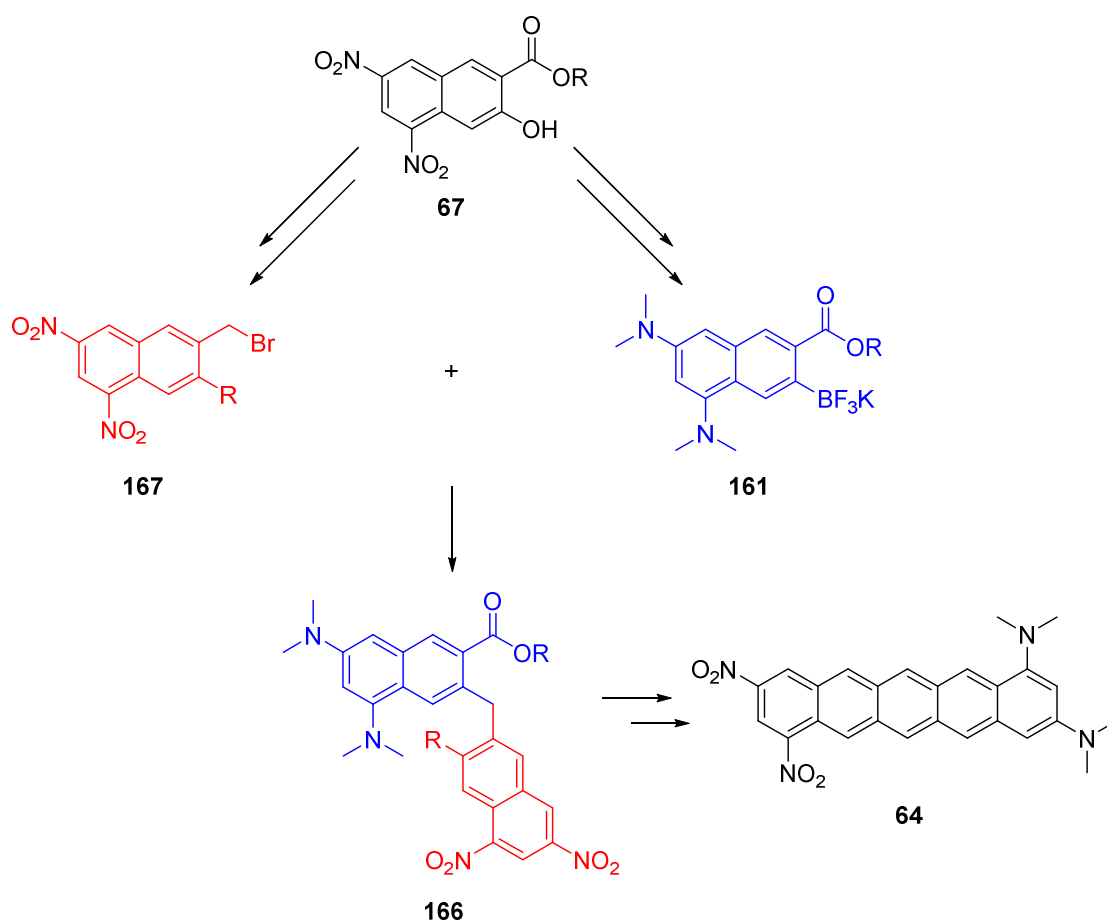
Schema 70: Versuche zur Darstellung einer transmetallierenden Spezies aus dem bromsubstituierten Modellsystem.

Die Vielzahl der untersuchten Reaktionsbedingungen die nicht in der Bildung der gewünschten transmetallierenden Spezies an **181** oder **185** resultierten, legten den Verdacht nahe, dass das gewünschte Substitutionsmuster durch eine palladiumkatalysierte Reaktion nicht zu bewerkstelligen ist. Die SUZUKI-Reaktion zur Darstellung von **184** zeigte zwar die grundsätzliche Adressierbarkeit der Position, jedoch ist ein Borsäurederivat oder ein Arylstannan in dieser Position möglicherweise nicht stabil. Elektronenarme Borsäurederivate neigen beispielsweise zur Protodeborylierung unter basischen Bedingungen.^[103] Die Literatur berichtet zwar von keiner besonderen Neigung von elektronenarmen Arylstannanen zur Protodestannylierung, jedoch wurde hier dünnschichtchromatographisch zu keinem Zeitpunkt die nennenswerte Bildung eines neuen Produktes beobachtet. In allen Fällen zersetzte sich lediglich das Edukt sowie das eingesetzte Distannan.

Da die Darstellung der einer Verbindung des Typs **166** die Voraussetzung für den weiteren Weg zur Bewerkstelligung des finalen Ringschlusses im Sinne einer LIEBESKIND-Kupplung war, ist auch die Durchführbarkeit dieser Syntheseroute in Frage zu stellen. Die Erarbeitung und Durchführung einer neuen Syntheseroute, bei der möglicherweise auch vom zugrundeliegenden Konzept der Verknüpfung von Naphthalinderivaten überdacht werden könnte, war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

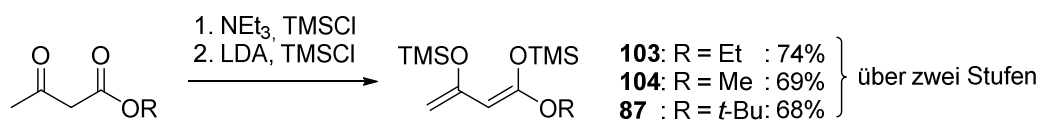
5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war zunächst die Entwicklung eines neuen synthetischen Zugangs zum substituierten Naphthalinderivat **67**. Diese Verbindung sollte derivatisiert werden um Bausteine des Typs **167** bzw. **161** zu erhalten. Diese Naphthaline sollten dann im nächsten Teil der Arbeit miteinander verknüpft werden. Abschließend sollten ausgehend vom Kupplungsprodukt **166** Versuche zum Erreichen des finalen Ringschlusses und zur nachfolgenden Aromatisierung zu Pentacen **64** unternommen werden.



Schema 71: Synthesepfad für Studien zur Darstellung von **64**.

Zunächst erfolgte die Darstellung verschiedener *Bis*(trimethylsilyl)enoether (siehe Schema 72).



Schema 72: Darstellung *Bis*(silyl)enoethern.

Mit diesen *Bis*(trimethyl)silylenolethern wurde eine neue, palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion mit Arylbromiden entwickelt. Mithilfe der HAUSER-HECK-Reaktion kann eine Vielzahl von γ -Aryl- β -Ketoestern dargestellt werden (siehe Abbildung 17).

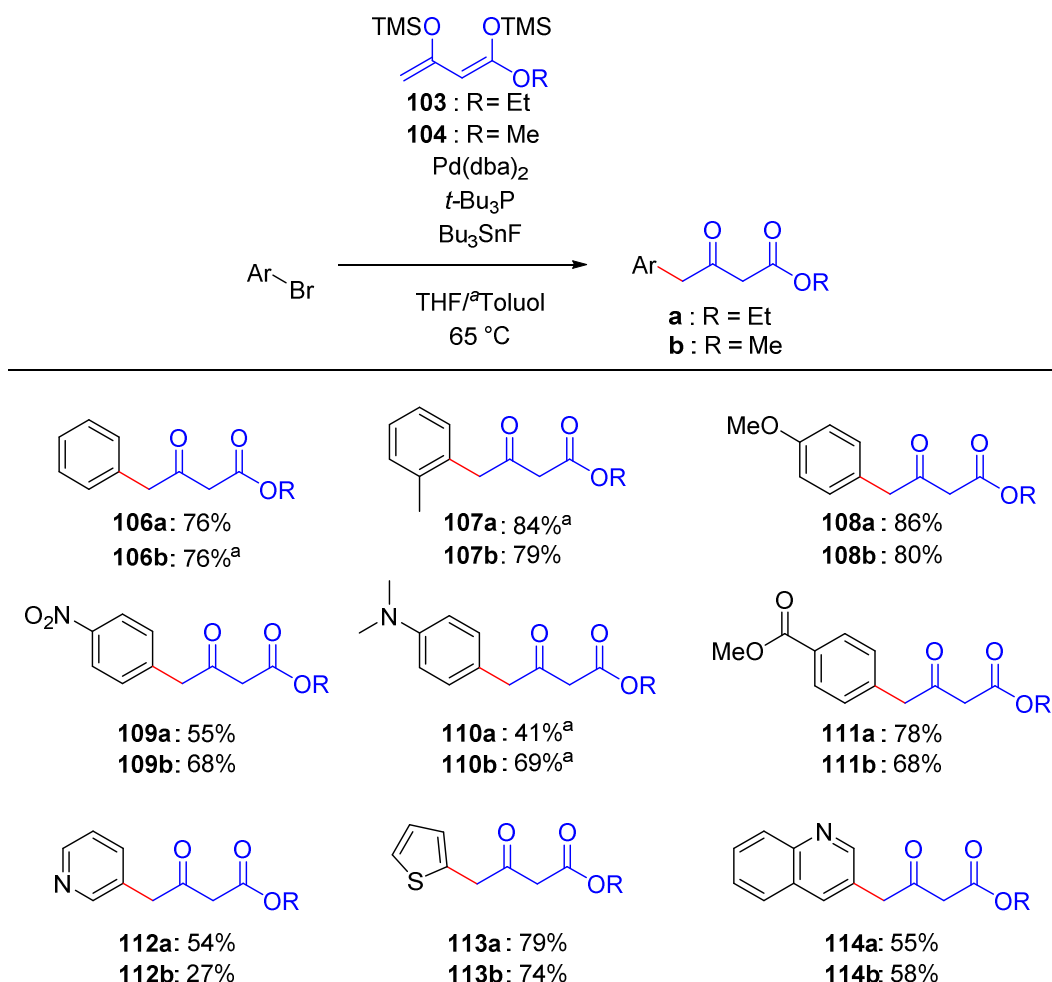
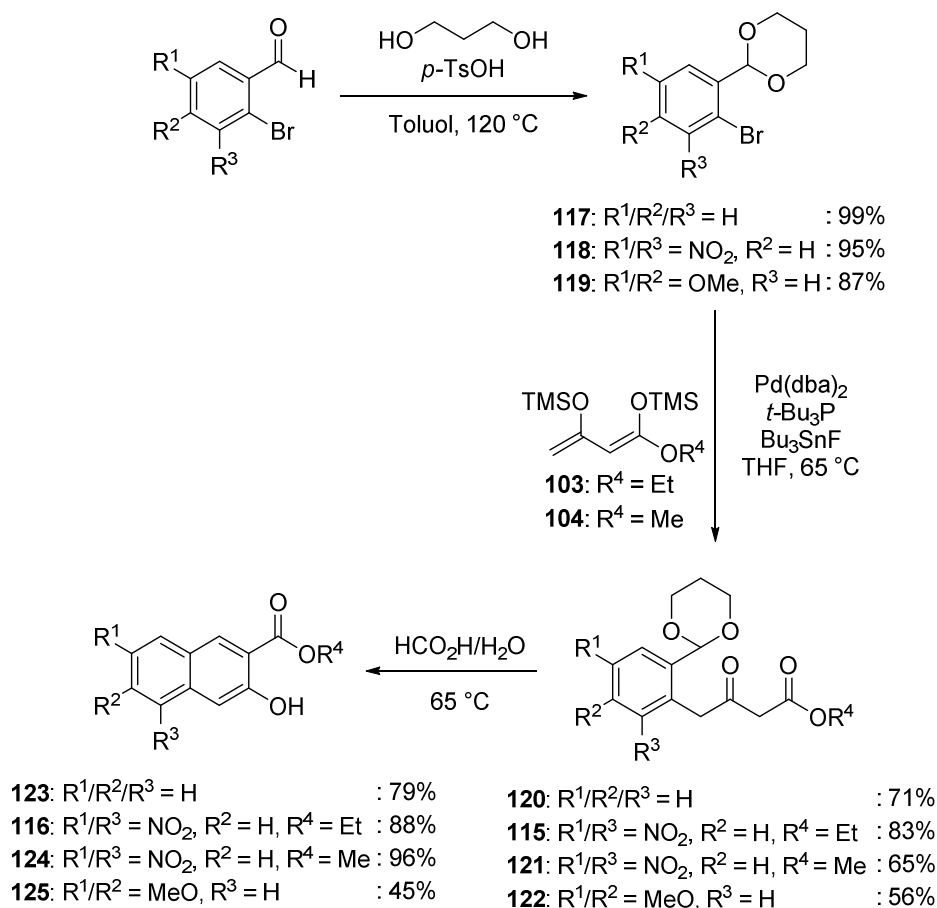


Abbildung 17: Substratbreite der HAUSER-HECK-Reaktion.

Wird das eingesetzte Arylbromid um ein Acetal in *ortho*-Position ergänzt (**117-119**), kann die aus der HAUSER-HECK-Reaktion hervorgehende Verbindung (**115**, **120-122**) unter wässrig-sauren Bedingungen in ein 3-Hydroxy-2-Naphthoat überführt werden. Neben der für die Arbeit relevanten Verbindung **116/124** war außerdem die Synthese eines elektronenreichen, sowie eines elektronisch neutralen Naphthalins **123** bzw. **125** erfolgreich (siehe Schema 73).

Zusammenfassung und Ausblick

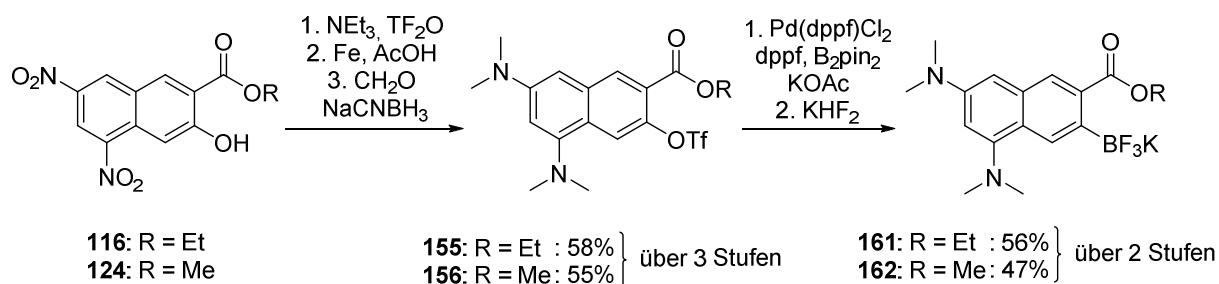


Schema 73: Reaktionssequenz zur Darstellung von substituierten Naphthalinen **116**, **123-125** aus *o*-Bromoacetalen.

Das nitrosubstituierte Naphthalin **116/124** wurde auf diesem Wege in einer Ausbeute von 42% ($\text{R} = \text{Et}$) bzw. 36% ($\text{R} = \text{Me}$) über fünf Stufen dargestellt. Durch die Darstellung dieser Verbindungen konnte der erste Teil der Aufgabenstellung erfolgreich abgeschlossen werden.

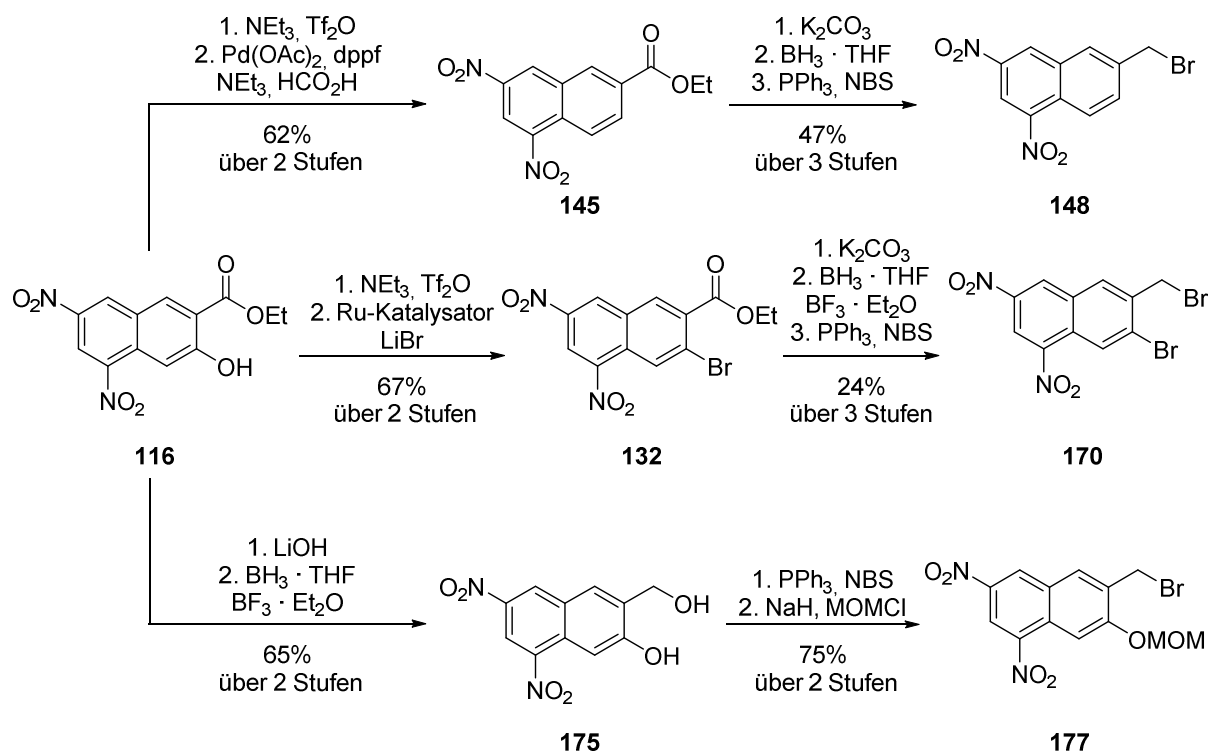
Die Verbindung **116/124** war das Ausgangsmaterial, von dem ausgehend die zu verknüpfenden Bausteine synthetisiert werden sollten. Da die Verknüpfung der Naphthalinbausteine durch Organolithium- oder Organomagnesiumverbindungen nicht zu bewerkstelligen war, sollte sie durch eine SUZUKI-Reaktion erfolgen. Die Synthese des Boronsäurederivats **161/162** erfolgte ausgehend von **116/124** durch Triflierung, Reduktion der Nitrosubstituenten und anschließender reduktiver Aminierung. Das elektronenreiche Intermediat **155/156** wurde nach einer MIYAJIMA-Borylierung in das Kaliumtrifluoroborat überführt. Die Synthese von **161/162** erfolgte ausgehend von **116/124** in 5 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 32% ($\text{R} = \text{Et}$) bzw. 25% ($\text{R} = \text{Me}$) (siehe Schema 74).

Zusammenfassung und Ausblick



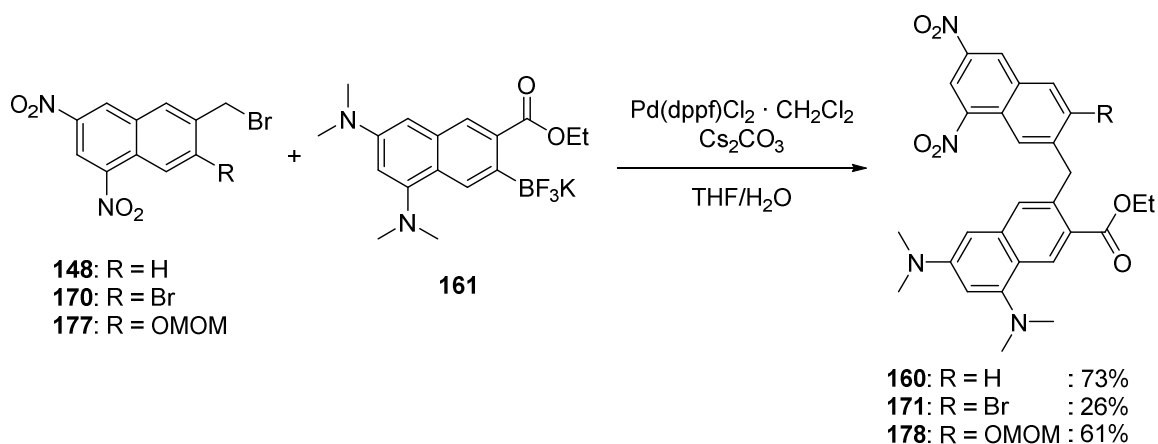
Schema 74: Synthese des elektronenreichen Bausteins.

Als elektronenarmer Reaktionspartner wurden verschiedene Naphthylbromide dargestellt. Die Synthese von **148** beginnt mit der zweistufigen Entfernung der Phenolfunktion durch Reduktion nach Triflierung von **116**. Reduktion der Carbonylfunktion von **145** mit abschließender APPEL-Reaktion liefert Baustein **148**. Um das Dibromid **170** darzustellen wurde **116** nach Triflierung mithilfe eines Ruthenium-Katalysators in das Bromid **132** überführt. Dieses Intermediat kann dann wie oben beschrieben weiter zum Dibromid **170** umgesetzt werden. Im Falle von **177** wurde zunächst die Carbonylfunktion reduziert, um die phenolische OH-Gruppe an **175** nach der einer APPEL-Reaktion Gruppe als MOM-Ether zu schützen (Siehe Schema 75).



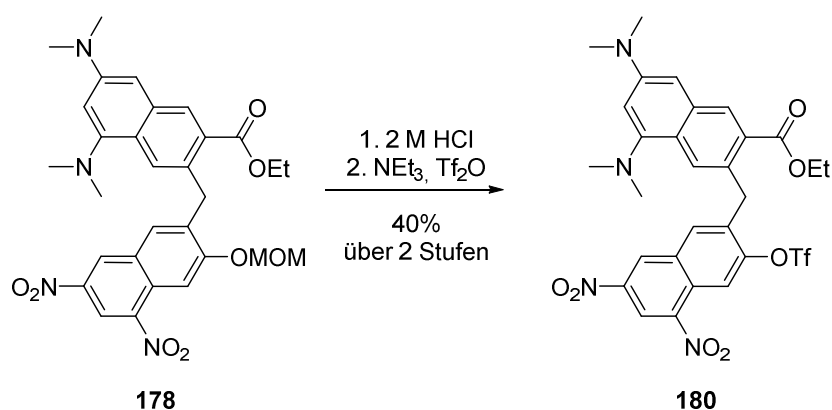
Schema 75: Darstellung der Naphthylbromide **148**, **170** und **177**.

Durch die erfolgreiche Derivatisierung von **116/124** und die Verknüpfung der antagonistisch substituierten Bausteine durch SUZUKI-Reaktionen wurde auch der zweite Teil der Aufgabenstellung erfolgreich bearbeitet (siehe Schema 76).



Schema 76: Verknüpfung von Naphthalinderivaten.

Das Kreuzkupplungsprodukt **178** wurde außerdem entschützt und durch Triflierung in **180** überführt. (Siehe Schema 77).

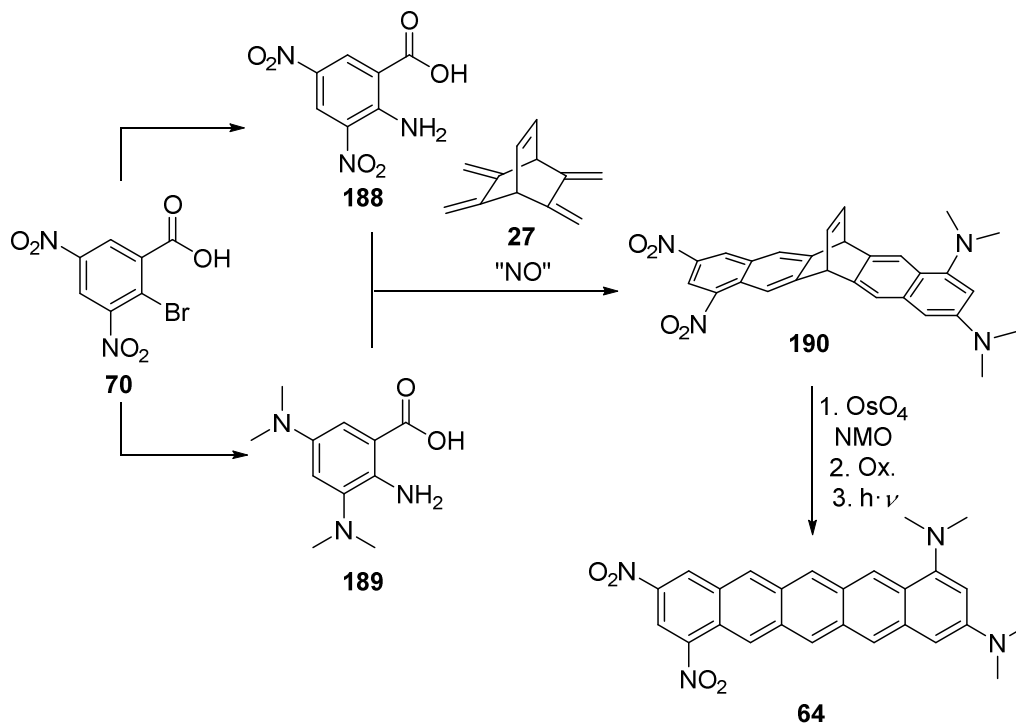


Schema 77: Entschützung und Triflierung von **178**.

Die erhaltenen Verbindungen wurden dann für Studien zum finalen Ringschluss herangezogen, wobei zahlreiche nützliche Erkenntnisse und gesammelt werden konnten. Neben dem Versuch, die Zyklisierung von **160** durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zu vollziehen, wurden außerdem Versuche unternommen die Abgangsgruppen in **171** und **178** in eine Organozinn- bzw. Borverbindung zu überführen, um den Ringschluss durch eine intramolekulare Kreuzkupplungsreaktion zu erreichen.

Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung des Moleküls **64** könnte die von BETTINGER *et al.* entwickelte Methodik zum Einsatz bringen: Die aus der käuflichen Carbonsäure **70** leicht zugänglichen Anthranilsäurederivate **188** und **189** oder verwandte Strukturen könnten

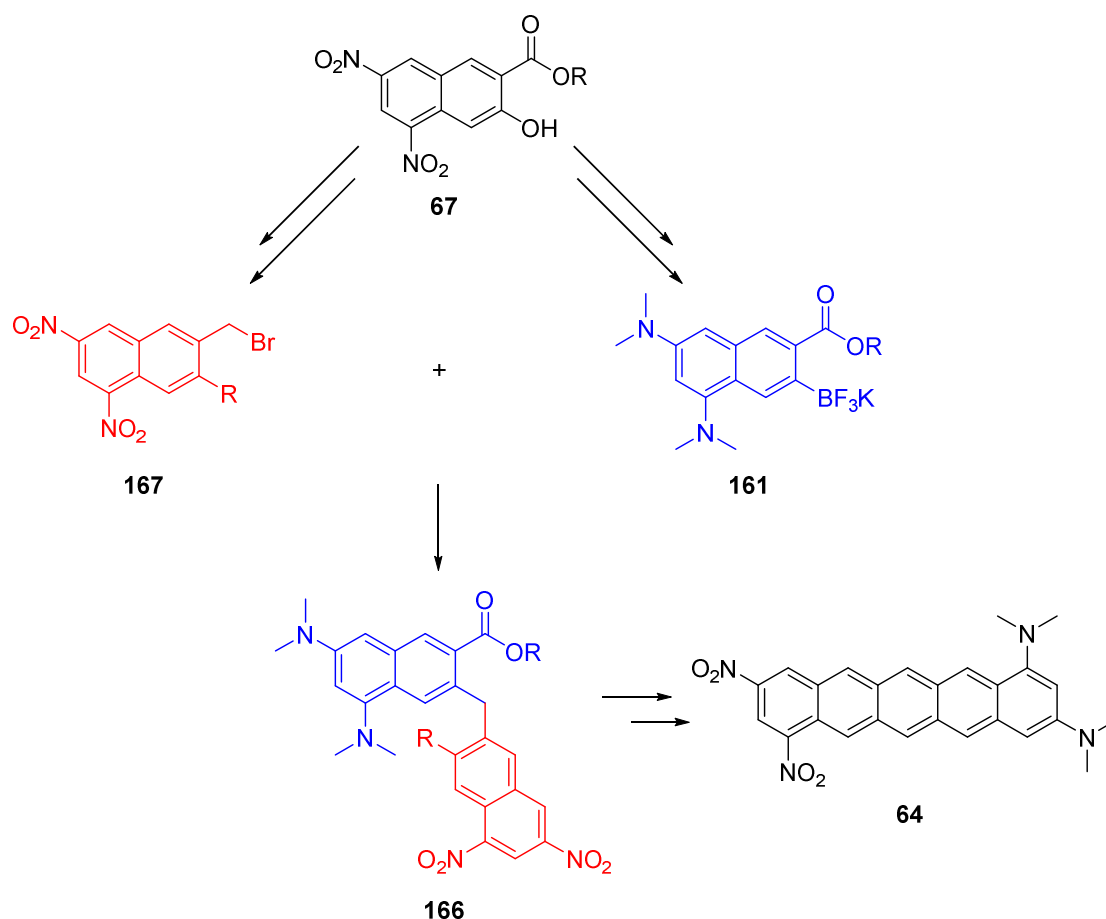
als Arinvorläufer dienen; um Cycloadditionen mit dem Olefin **27** in Gegenwart eines NO-Donors vollziehen. Der Pentacenvorläufer **190** könnte dann wie unter Kapitel 1.6 beschrieben weiter zum Zielmolekül **64** umgesetzt werden.



Schema 78: Formale Synthese des Zielmoleküls **64**.

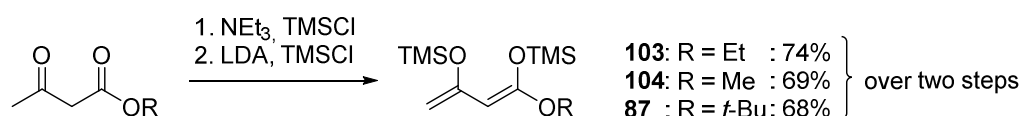
6. Summary and Outlook

The first task of this work was the development of a new synthetic route to the substituted naphthalene **67**. Derivatization of this compound should yield different naphthalenes of type **167** respectively **161**. These naphthalenes were then to be linked in the next part of this work. Starting from the coupling product **166**, studies for the final ring closure and aromatization to Pentacene **64** were to be conducted.



Scheme 1: Synthesis plan for studies towards the synthesis of **64**.

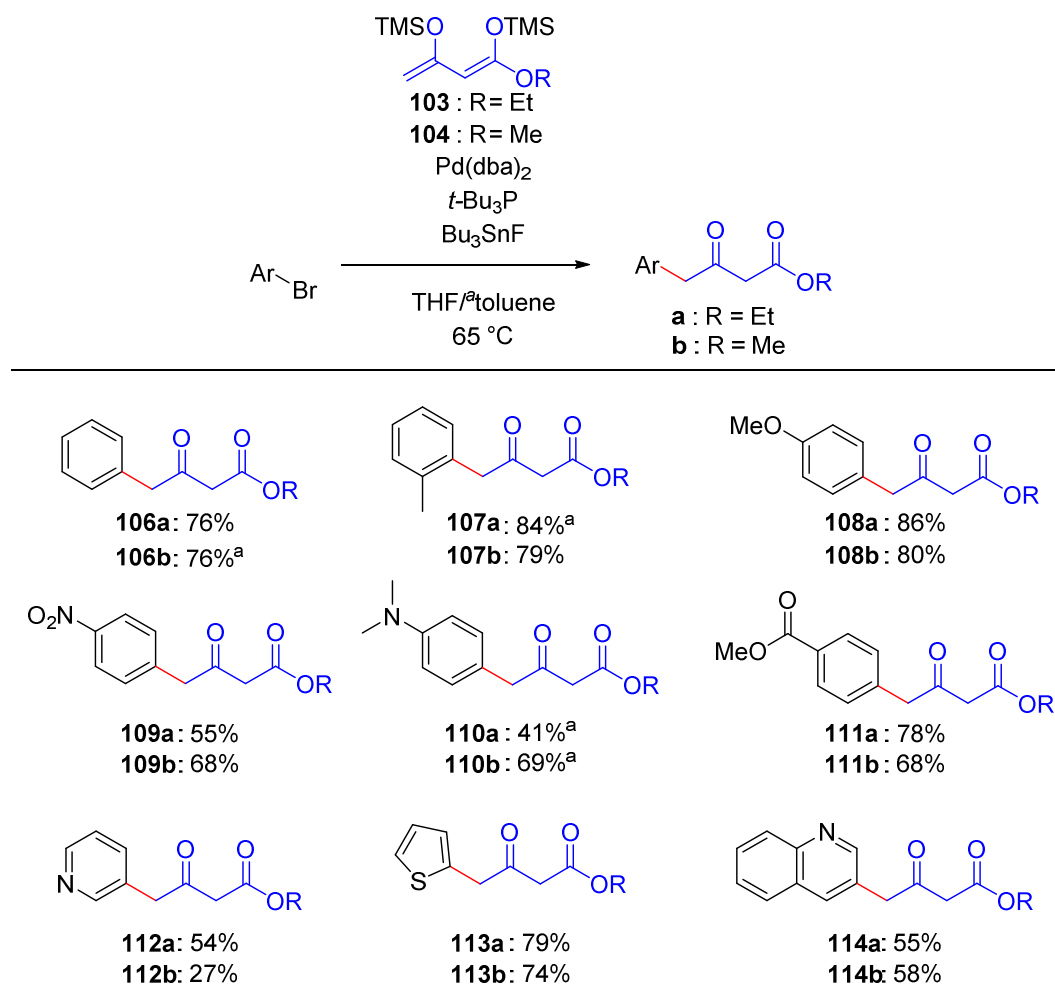
First of all, a series of different *bis*(trimethylsilyl) enol ethers was prepared (Scheme 2).



Scheme 2: Synthesis of *Bis*(trimethylsilyl) enol ethers.

Summary and Outlook

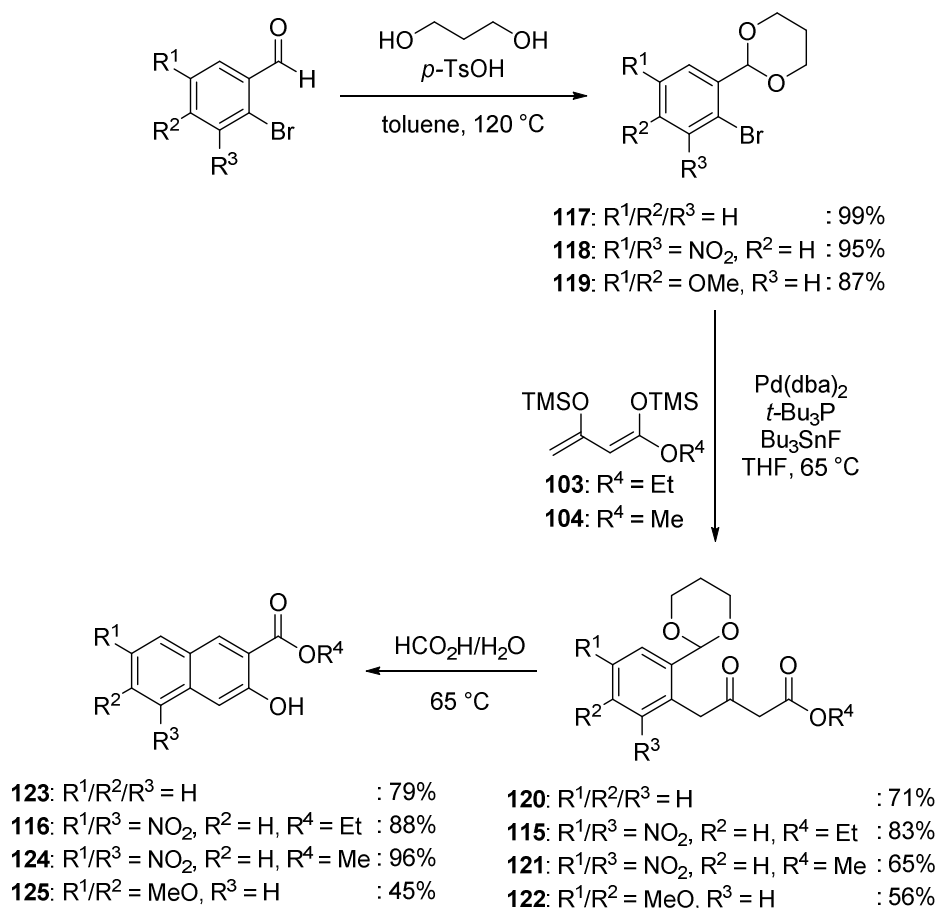
With these *bis*(trimethylsilyl) enol ethers available, a novel palladium catalyzed cross-coupling reaction with aryl bromides was developed. Using the HAUSER-HECK reaction, a large variety of γ -Aryl- β -ketoesters can be synthesized.



Scheme 3: Scope of the HAUSER-HECK reaction.

If the aryl bromide is supplemented with an acetal in *ortho*-position (**117-119**), the compounds which were obtained after the HAUSER-HECK-reaction (**115**, **120-122**) can be transformed to 3-Hydroxy-2-naphthoates in aqueous acidic media. In addition to the nitro substituted naphthalene **116/124** an electron rich **125**, as well as an electronically neutral derivative **123** was synthesized.

Summary and Outlook

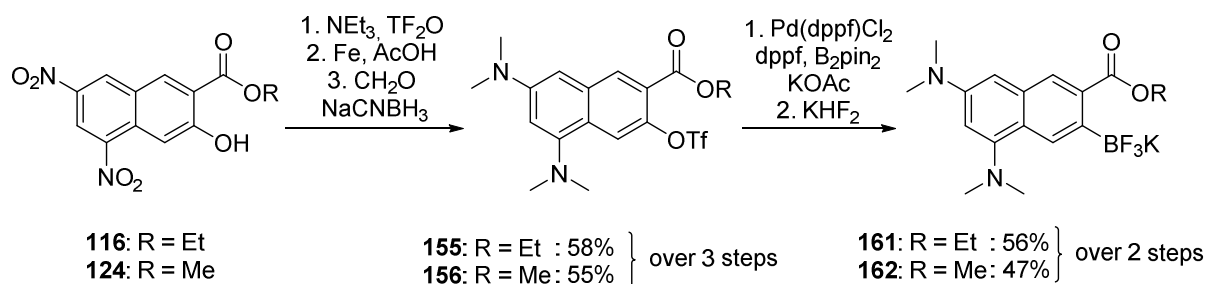


Scheme 4: Reaction sequence for the synthesis of naphthalenes **115**, **123-125** from *o*-Bromoacetals.

The nitro substituted naphthalene **116/124** was synthesized via this route in 42% (R = Et) respectively 36% (R = Me) yield over five steps. With the synthesis of these compounds finished, the first task of this work was completed successfully.

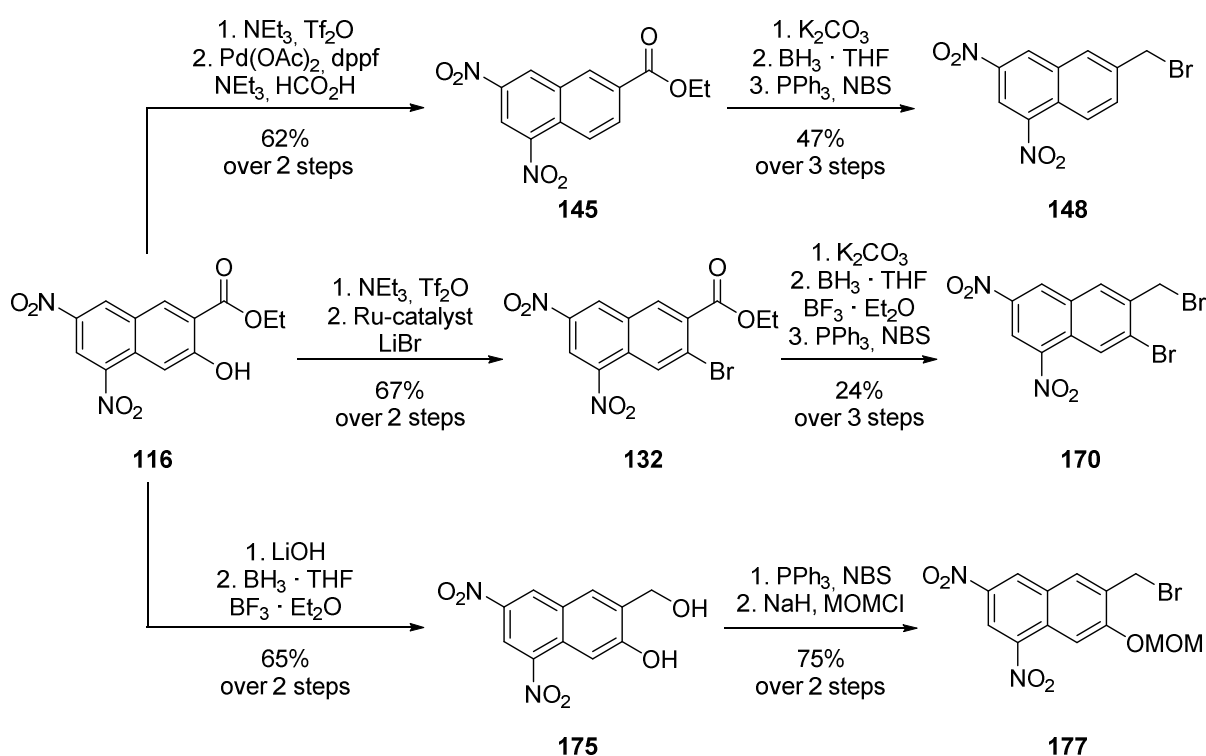
Compound **116/124** was the starting material from which the two building blocks, which have to be linked later on, should be synthesized. As the linking of the naphthalene derivatives was not possible by using organolithium- or magnesium compounds, it should be achieved by a SUZUKI coupling reaction. The synthesis of the boronic acid derivative **161/162** was carried out by triflation, reduction of the nitro substituents and subsequent reductive amination. Intermediate **155/156** was subjected to a MIYAJIMA borylation. The reaction with KHF₂ yielded the potassium trifluoroborate. The synthesis of **161/162** was achieved in a yield of 32% (R = Et) respectively 25% (R = Me) over five steps.

Summary and Outlook



Scheme 5: Synthesis of the electron-rich naphthalene derivative.

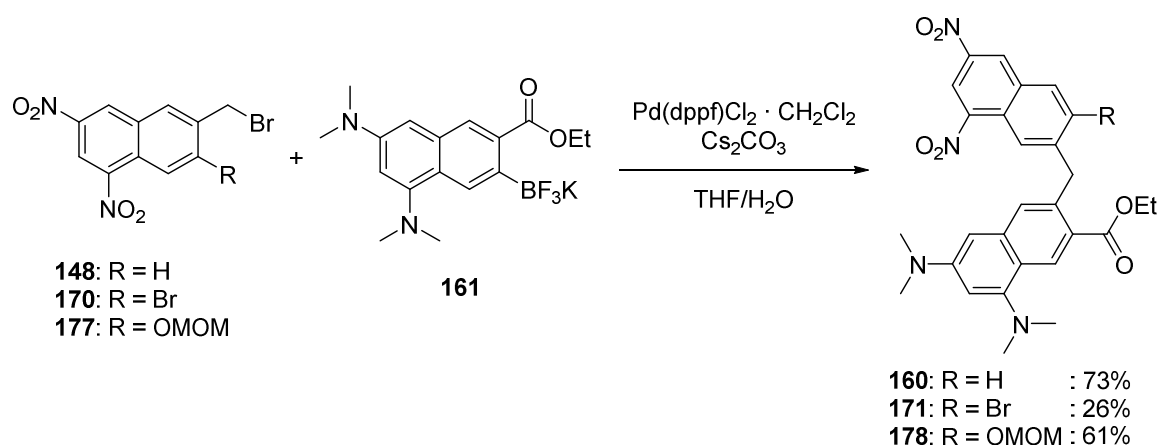
Several naphthyl bromides were synthesized as electron deficient reaction partners for the SUZUKI reaction with the boronic acid derivative. Synthesis of **148** starts with the removal of the phenol by triflation and reduction. The carbonyl group was then reduced and converted to the corresponding bromide by an APPEL type reaction. Triflation and ruthenium catalyzed bromination yielded **132**, which was transformed to dibromide **170** in an analogous manner. For compound **177** the reduction of the carbonyl compound was conducted first, followed by the APPEL reaction and protection of the phenol as MOM ether.



Scheme 6: Synthesis of naphthyl bromides **148**, **170** and **177**.

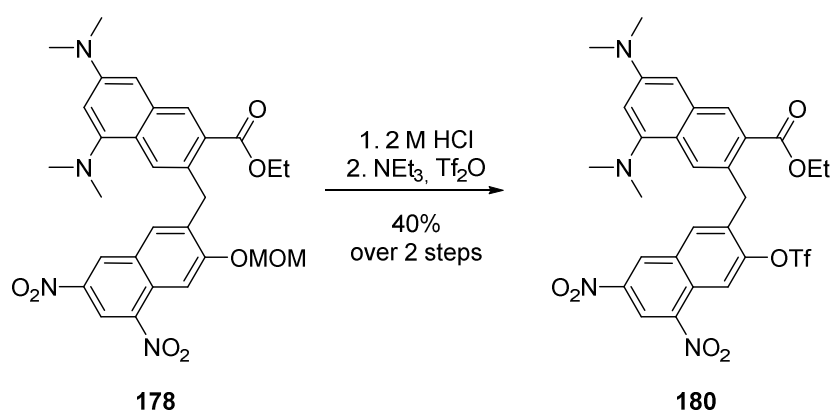
Summary and Outlook

The successful derivatization and linkage of the antagonistic substituted naphthalenes via SUZUKI coupling marks the successful completion of the second task given for this work.



Scheme 7: Linkage of naphthalene derivatives.

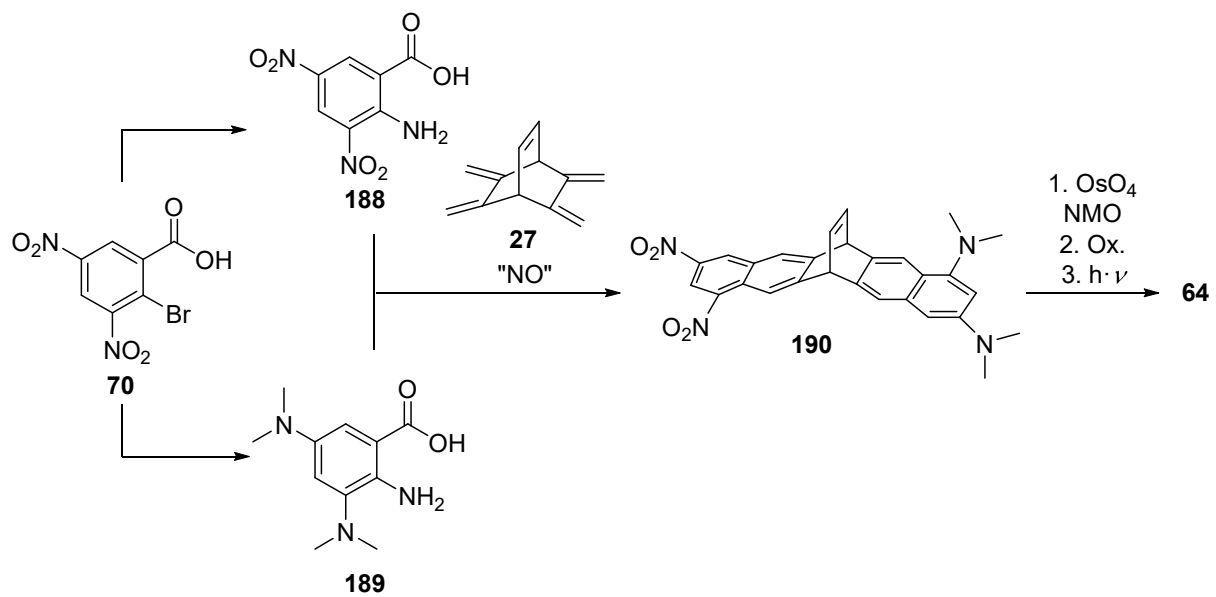
The cross coupled product **178** was successfully deprotected and subjected to triflation to yield molecule **180**.



Scheme 8: Deprotection and triflation **178**.

The obtained compounds were used to carry our studies regarding the final ring closing reaction, and in doing so, valuable insight was gained. In addition to trying to accomplish the ring closure of **160** by FRIEDEL-CRAFTS-Acylation, **171** as well as **180** where subjected to borylation or stannylation reactions to execute the reaction by an intermolecular cross coupling reaction.

An alternative synthetic route for the target molecule **64** could make use of the methods developed by BETTINGER *et al.*. The anthranilic acid derivatives **188** and **189** which are available in a few steps starting from commercially available carboxylic acid **70**, could serve as aryne precursors which can undergo cycloadditions with the diene **27** in the presence of an NO donor. The target pentacene **64** could be obtained like described in chapter 1.6.



Scheme 9: Formal synthesis of pentacene **64**.

7. Experimenteller Teil

7.1 Vorbemerkungen zum experimentellen Teil

7.1.1 Materialien und Methoden

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden destillativ von höher siedenden Verunreinigungen befreit. Wasser wurde durch einen Ionentauscher entionisiert. Alle Reaktionen bei tiefen Temperaturen bzw. mit hydrolyse- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Es wurde eine Wechselhahnanlage mit einer Drehschiebervakuumpumpe (*vacuubrand RZ2*, Nenndruck $4 \cdot 10^{-4}$ mbar oder *vacuubrand RZ6*, Nenndruck $4 \cdot 10^{-4}$ mbar) verwendet. Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch mit Argon gespült. Das Entgasen von Lösungsmitteln erfolgte mittels *freeze-pump-thaw*-Methode. Die Lagerung von hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgte in zuvor ausgeheizten Apparaturen unter Argon.

Alle kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet.

1,4-Dioxan: 99.5%, *Extra Dry* Qualität über M.S. der Firma *Acros Organics*.

Acetonitril: Wurde in *HPLC grade* Qualität der Firma *VWR* gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Triethylamin: Wurde vor Destillation unter Argon mit Calciumhydrid getrocknet.

Trimethylsilylchlorid: Wurde vor Destillation unter Argon mit Calciumhydrid getrocknet.

***N,N*-Dimethylformamid:** 99.5%, *Extra Dry* Qualität über M.S. der Firma *Acros Organics*.

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone: 99.5%, *absolute* Qualität über M.S. der Firma *Sigma-Aldrich*.

Nitromethan: 98.5%, *absolute* Qualität über M.S. der Firma *Sigma Aldrich*.

Eisessig: Wurde in *p.a.* Qualität von der Firma *VWR* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Wasser: Wurde durch einen Ionenaustauscher gereinigt.

Lösungsmittel für luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unmittelbar vor Gebrauch folgendermaßen destilliert:

Dichlormethan: Trocknen durch Erhitzen unter Rückfluss über Calciumhydrid mit anschließender Destillation unter Argon.

Diethylether: Vortrocknen mit Kaliumhydroxid, Erhitzen unter Rückfluss über Natrium/Kalium bzw. *Solvona*[®] mit Verwendung von Benzophenon als Feuchtigkeits- und

Sauerstoffindikator und anschließender Destillation unter Argon.

Methanol: Destillation unter Argon nach Erhitzen unter Rückfluss über Magnesiumspänen.

Tetrahydrofuran: Vortrocknen mit Kaliumhydroxid, Erhitzen unter Rückfluss über Natrium/Kalium bzw. *Solvona*[®] mit Verwendung von Benzophenon als Feuchtigkeits- und Sauerstoffindikator und anschließender Destillation unter Argon. Alternativ wurde Tetrahydrofuran *Extra Dry* Qualität über M.S. der Firma *Acros Organics* eingesetzt.

Toluol: Erhitzen unter Rückfluss über Natrium und anschließender Destillation unter Argon.

7.1.2 Chromatographie

Dünnschichtchromatographie: Es wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 auf Glas mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ der Firma *Merck* zum Einsatz gebracht. Zusätzlich zur Detektion der Fluoreszenzauslöschung mittels einer UV-Lampe, wurden die Chromatogramme durch Eintauchen in eine der folgenden Lösungen und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftföhn angefärbt.

Cer(IV)-sulfat/Molybdato-phosphorsäure-Tauchlösung: 10.0 g Ammoniummolybdat-Hexahydrat, 0.40 g Cer(IV)sulfat, 10 mL konzentrierte Schwefelsäure und 90 mL Wasser.

Kaliumpermanganat-Tauchlösung: 3.00 g Kaliumpermanganat und 20.0 g Natriumcarbonat wurden in 240 mL Wasser gelöst und mit 5 mL 5%iger Natronlauge versetzt.

Ninhydrin-Tauchlösung: 3.00 g Ninhydrin werden in 1.00 mL 1-Butanol gelöst und mit 30 mL Eisessig versetzt.

Flashchromatographie: Das als stationäre Phase dienende Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 µm) der Firma *Machery-Nagel* wurde im Laufmittel aufgeschlämmt und als Suspension in die Säule gefüllt. Das Laufmittel wurde unter Druck bis zur Grenze des Kieselgels abgelassen und die stationäre Phase verdichtet. Das Rohprodukt wurde in einer geringen Menge des Laufmittels gelöst aufgetragen. Falls sich das Rohprodukt nicht darin löste, wurde es in einer geringen Menge Dichlormethan gelöst aufgetragen, oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Nach der Zugabe von Kieselgel wurde die Rohproduktlösung vom Lösungsmittel befreit und somit an Kieselgel adsorbiert aufgetragen. Druck wurde mit Hilfe eines Druckluftanschlusses mit Regler oder eines Doppel- oder Einfachgebläses aufgebaut. Die Säulengröße, Kieselgelmenge und Fraktionsgröße wurden in Anlehnung an die Empfehlungen von W. C. STILL *et al.* gewählt.^[104] Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

7.1.3 Physikalische Daten

Molekulare Massen, Dichten: Alle molekularen Massen M sind in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ in eckigen Klammern angegeben, für Flüssigkeiten und Lösungen ist ggf. zusätzlich die Dichte ρ in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, abgetrennt durch ein Semikolon, angegeben.

Kernresonanzspektroskopie: NMR-Spektren wurden an *AV-300*, *HD-300*, *AV-500*, *HD-500* und *DRX-500* Spektrometern der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur gemessen. Die Messungen an den drei letztgenannten Geräten wurden durch das Personal der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg von G. Häde, C. Mischke, Dr. R. Wagner und Dr. X. Xie durchgeführt. Als interner Standard für die ^1H -NMR Spektroskopie dienten die Restprotonen des unvollständig deuterierten Lösungsmittels (Chloroform-*d*: $\delta = 7.26$ ppm (bei Verbindungen mit basischen funktionellen Gruppen erfolgte die Neutralisation von CDCl_3 durch Filtration über basisches Aluminiumoxid, um Linienverbreiterung zu vermeiden. Dies bedingt oftmals Signale von H_2O in ^1H -NMR-Spektren), Dimethylsulfoxid-*d*₆: $\delta = 2.50$ ppm, Benzol-*d*₆: $\delta = 7.16$ ppm). Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte breitbandenkoppelt und die Kalibrierung erfolgte auf das deuteriumgekoppelte Lösungsmittelsignal (Chloroform-*d*: $\delta = 77.16$ ppm, Dimethylsulfoxid-*d*₆: $\delta = 39.52$ ppm, Benzol-*d*₆: $\delta = 128.06$ ppm). Die Signale der ^{11}B -NMR-Spektren sind relativ zum externen Standard $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ angegeben. Die Signale der ^{19}F -NMR-Spektren sind relativ zum externen Standard CFCl_3 angegeben. Die Signale der ^{119}Sn -NMR-Spektren sind relativ zum externen Standard SnMe_4 angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgt in ppm. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgte durch 2D-Experimente (COSY, HSQC, HMBC) wobei Standardpulssequenzen verwendet wurden. Aufgelöste Multipletts wurden analysiert, wobei die Kopplungskonstanten den ^1H -Spektren entnommen wurden. Die Multiplizitäten sind wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett. Wenn eine Zuordnung in dieser Weise aufgrund fehlender Auflösung nicht möglich war, erfolgte die Angabe der chemischen Verschiebung als Bereich (m = Multiplett).

Infrarotspektroskopie: Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem *Alpha FT-IR* Interferometer der Firma *Bruker*, wobei die Lage der Absorptionsbanden in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) angegeben ist. Die Beschreibung der Intensitäten erfolgte mit br (breit), s (stark), m (mittel) und w (schwach).

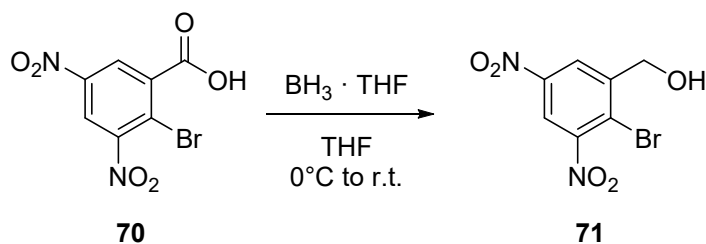
Massenspektrometrie: Die Massenspektren wurden mit einem *LTQ-FT Ultra* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fischer Scientific* (ESI; Auflösung wurde auf 100.000 eingestellt) und einem *AccuTOF GCv 4G Time of Flight* (TOF) Massenspektrometer der Firma *JEOL* in der analytischen Abteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Die Ionenmassen m/z sind in u angegeben.

Schmelzpunkte: Schmelzpunkte wurden mit einem *Mettler-Toledo MP70* Gerät bestimmt. Die Angabe des Schmelzpunktes erfolgt in Kombination mit dem zuletzt verwendeten Lösungsmittel.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Vermessung geeigneter Einkristalle der erhaltenen Verbindungen erfolgte in der zentralen Abteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie durch R. Riedel, M. Marsch und Dr. K. Harms an einem *D8-Quest* Diffraktometer der Firma *Bruker*. Die Analyse der Reflexdaten wurde von Herrn. Dr. K. Harms unter Zuhilfenahme des Programmpaketes *SHELXL98*. Dazu wurde folgende Literatur und Software herangezogen: a) *APEX2*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2014**. b) *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2013**. c) *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2014**. d) G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **2008**, 64, 112–122. e) G. M. Sheldrick, *SHELXT*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **2014**. f) G. M. Sheldrick, *SHELXL*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **2014**. g) K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany, **2014**.

7.1.4 Sprache

Zur Erleichterung der Publikation bislang unveröffentlichter Ergebnisse in der gängigen englischsprachigen Fachliteratur, wurden die Versuchsbeschreibungen nach Absprache mit dem Prüfungsausschuss des Fachbereichs Chemie in englischer Sprache verfasst.

7.2 Synthesis of 3-Hydroxy-2-Naphthoate 67
(2-Bromo-3,5-dinitrophenyl)methanol 71


70	[M 291.01]	1.00 eq	100 mmol	29.1 g
BH ₃ · THF	[1.00 M in THF]	2.00 eq	200 mmol	200 mL
THF				200 mL

To a solution of **70** (29.1 g, 100 mmol, 1.00 eq) in dry THF was added BH₃ · THF (1.00 M in THF, 200 mL, 2.00 eq) at 0 °C. After stirring for 1 h, the cooling bath was removed and stirring was continued at r.t. for 20 h. After careful addition of sat. aqueous NaHCO₃ (20.0 mL), water and EtOAc (200 mL respectively), were added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3x 200 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (3x 150 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 8:1 to 4:1) to yield benzylic alcohol **71** (22.5 g, 81.2 mmol, 81 %) as off-white solid.

TLC R_f = 0.30 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 97 °C (EtOAc).

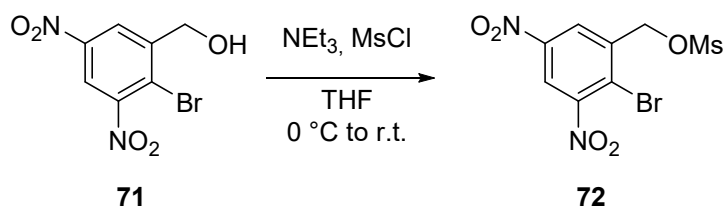
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.80 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, ArH), 8.48 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, ArH), 6.07 (t, *J* = 5.6, 1H, OH), 4.65 (d, *J* = 5.5, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 150.6 (^{Ar}C-NO₂), 146.8 (^{Ar}C-NO₂), 146.7 (^{Ar}C_q), 123.8 (^{Ar}C-H), 118.6 (^{Ar}C-H), 118.1 (^{Ar}C_q), 62.5 (CH₂) ppm.

HR-MS(EI) *m/z* calcd. for C₇H₅BrN₂O₅: 275.9392; found: 275.9385.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3404 (m, br), 3101 (w), 3067 (m), 2945 (w), 2924 (w), 2866 (w), 1807 (w), 1607 (w), 1581 (w), 1535 (s), 1443 (m), 1403 (w), 1371 (m), 1337 (s), 1292 (m), 1247 (m), 1224 (m), 1187 (m), 1098 (w), 1066 (s), 1034 (s), 988 (m), 937 (m), 909 (m), 804 (m), 735 (m), 634 (m), 531 (m), 453 (m) cm^{-1} .

2-Bromo-3,5-dinitrobenzyl methanesulfonate 72



72	[M 277.03]	1.00 eq	9.37 mmol	2.60 g
NEt ₃	[M 101.19]	1.50 eq	14.0 mmol	1.42 g
MsCl	[M 114.55]	1.50 eq	14.0 mmol	1.61 g
THF				25.0 mL

To a mixture of **72** (2.60 g, 9.37 mmol, 1.00 eq) and NEt₃ (1.42 g, 14.0 mmol, 1.50 eq) in THF (25.0 mL) was added MsCl (1.61 g, 14.0 mmol, 1.50 eq) dropwise at 0°C. After 45 min, the cooling bath was removed and stirring was continued at r.t. for 3 h. After addition of EtOAc (50.0 mL) the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (2x 50.0 mL) and dried (MgSO₄). Evaporation of the solvent *in vacuo* afford the crude mesylate **72** (3.25 g, 9.14 mmol, 98%) as pale white solid, which was used without further purification.

TLC R_f = 0.19 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 94 °C (EtOAc).

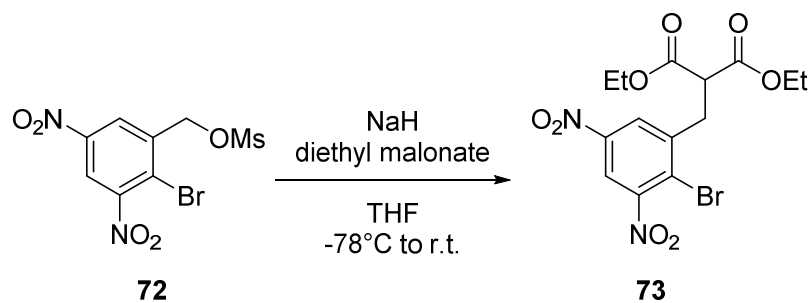
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.95 (d, J = 2.7 Hz, 1H, ArH), 8.65 (d, J = 2.7 Hz, 1H, ArH), 5.52 (s, 2H, CH₂), 3.38 (s, 1H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 151.2$ ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 146.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 138.5 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 127.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 121.5 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 120.1 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 69.6 (CH_2), 37.1 (CH_3) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_7\text{SNa}$: 376.9050 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; found: 376.9048.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3416$ (w), 3088 (w), 3032 (w), 2941 (w), 1609 (w), 1584 (w), 1532 (s), 1439 (w), 1414 (w), 1341 (s), 1288 (w), 1237 (w), 1174 (s), 1023 (s), 970 (m), 942 (w), 924 (m), 835 (m), 802 (m), 767 (w), 734 (s), 690 (w), 615 (m), 548 (w), 523 (m), 499 (s), 443 (w) cm^{-1} .

Diethyl 2-(2-bromo-3,5-dinitrobenzyl)malonate **73**

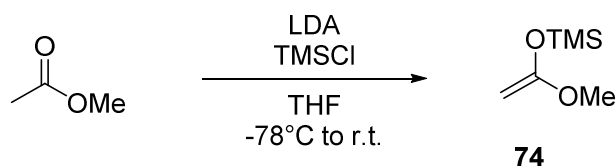


72	[M 355.12]	1.00 eq	13.2 mmol	4.67 g
Diethyl malonate	[M 160.17]	1.05 eq	13.8 mmol	2.21 g
NaH	[M 23.99, 60% in mineral oil]	1.05 eq	13.8 mmol	0.55 g
THF				55.0 mL

To a suspension of NaH (0.55 g, 13.8 mmol, 1.05 eq) in THF (35.0 mL) was added diethyl malonate (2.21 g, 13.8 mmol, 1.05 eq) at 0 °C. After stirring for 15 min, the mixture was cooled to -78 °C and a solution of **72** (4.67 g, 13.2 mmol, 1.00 eq) in THF (20 mL) was added and stirring was continued for 2h. Afterwards, Et₂O (50.0 mL) was added and the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (3x 50.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 10:1 to 8:1) to yield **73** (4.22 g, 10.1 mmol, 76%) as off-white solid.

TLC	$R_f = 0.20$ (pentane/EtOAc 10:1).
m.p.	64 °C (EtOAc).
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.81$ (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, ArH), 8.52 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, ArH), 4.11 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, OCH ₂), 4.03 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH ₂ CH ₃) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 167.7$ (COOEt), 151.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 146.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 142.4 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 127.50 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 122.2 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 118.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 61.4 (OCH ₂), 50.5 (CH), 34.0 (CH ₂), 13.7 (CH ₂ CH ₃) ppm.
HR-MS(ESI+)	m/z calcd. for C ₁₄ H ₁₅ BrN ₂ O ₈ Na: 440.9904 [M+Na] ⁺ ; found: 440.9895.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu} = 3081$ (w), 3002 (w), 2984 (w), 2941 (w), 2911 (w), 2869 (w), 1738 (w), 1711 (s), 1607 (w), 1580 (w), 1554 (w), 1533 (s), 1472 (w), 1445 (w), 1395 (w), 1363 (w), 1342 (m), 1318 (w), 1306 (w), 1277 (w), 1249 (s), 1196 (m), 1152 (m), 1112 (w), 1069 (w), 1027 (s), 950 (w), 927 (m), 910 (w), 859 (w), 814 (w), 798 (m), 760 (w), 734 (s), 645 (w), 544 (w), 498 (w), 462 (w), 431 (w) cm ⁻¹ .

((1-Methoxyvinyl)oxy)trimethylsilane 74^[105]



Methyl acetate	[M 74.08]	1.00 eq	84.7 mmol	6.27 g
<i>n</i> -BuLi	[2.5 M in hexane]	1.10 eq	92.2 mmol	37.3 mL
<i>i</i> Pr ₂ NH	[M 101.19]	1.20 eq	101 mmol	10.3 g
TMSCl	[M 108.64]	1.20 eq	101 mmol	11.1 g
THF				150 mL

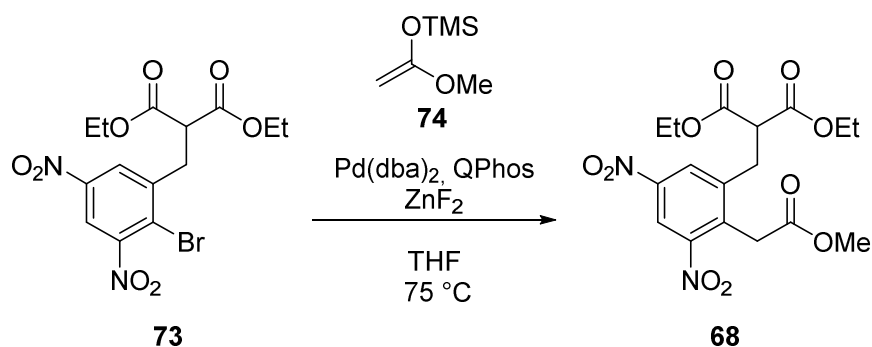
To a solution of *i*Pr₂NH (10.3 g, 102 mmol, 1.20 eq) in THF (100 mL) was added *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 37.3 mL, 1.10 eq) dropwise at 0 °C. After cooling to -78 °C, a mixture of methyl acetate (6.27 g, 84.7 mmol, 1.00 eq) and TMSCl (11.1 g, 101 mmol, 1.20 eq) in THF (50.0 mL) was added. Upon completion of the addition, the cooling bath was removed and the mixture was stirred at r.t. for 3 h. Then, THF was removed and hexane (25.0 mL) was added. The mixture was filtered and removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product. Purification by vacuum distillation afforded **74** as colourless oil (2.75 g, 18.8 mmol, 22%).

b.p. 40°C (40 mbar).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 3.52 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, CH₂), 3.13 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, CH₂), 3.12 (s, 3H), 0.19 (s, 9H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 162.7 (C_q), 60.5 (CH₂), 54.73 (OCH₃), 0.1 (TMS) ppm.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2844 (w), 1653 (m), 1611 (w), 1446 (w), 1277 (s), 1251 (w), 1196 (w), 1160 (w), 1138 (w), 1090 (w), 1013 (m), 889 (m), 839 (s), 756 (m), 694 (w), 622 (w), 576 (w), 429 (w) cm⁻¹.

Diethyl 2-(2-(2-methoxy-2-oxoethyl)-3,5-dinitrobenzyl)malonate **68**

73	[M 419.18]	1.00 eq	1.00 mmol	419 mg
74	[M 146.26]	1.50 eq	1.50 mmol	219 mg
Pd(dba) ₂	[M 575.00]	0.05 eq	0.05 mmol	29 mg
QPhos	[M 710.71]	0.05 eq	0.05 mmol	36 mg
ZnF ₂	[M 103.40]	0.50 eq	0.50 mmol	52 mg
THF				4.00 mL

A solution of **73** (419 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) in THF (4.00 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. Then ZnF₂ (52 mg, 0.50 mmol, 0.50 eq), QPhos (36 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq) and Pd(dba)₂ (29 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq) were added subsequently. After addition of **74** (219 mg, 1.50 mmol, 1.50 eq) the reaction mixture was heated at 75 °C for 24 h. The reaction mixture was diluted with EtOAc (20.0 ml) and the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (2x 20.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 6:1) to afford **68** as red oil (201 mg, 0.49 mmol, 48%).

TLC $R_f = 0.20$ (pentane/EtOAc 5:1).

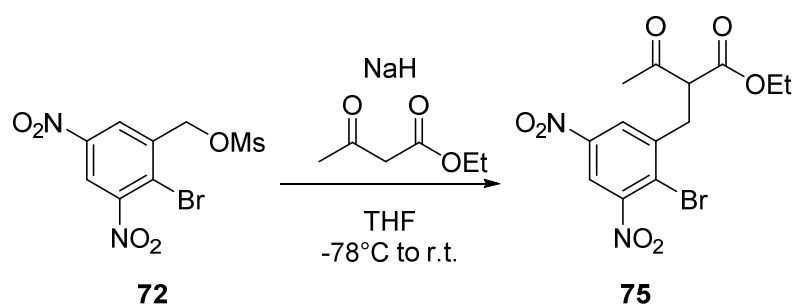
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.65$ (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 8.44 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 4.16 – 4.05 (m, 4H, OCH₂), 3.95 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 3.38 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH₂), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 169.3 (COOMe), 167.9 (COOEt), 150.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 146.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 142.3 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 134.6 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 128.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 118.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 61.4 (OCH₂), 52.2 (CH), 51.5 (OCH₃), 33.99 (CH₂COOMe), 30.87 (CH₂), 13.76 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₇H₂₀N₂O₁₀Na: 435.1010 [M+Na]⁺; found: 435.1008.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2984 (w), 1727 (s), 1616 (w), 1597 (w), 1534 (s), 1464 (w), 1437 (w), 1344 (s), 1207 (w), 1152 (m), 1093 (w), 1062 (w), 1030 (m), 938 (w), 899 (w), 857 (w), 819 (m), 771 (w), 734 (m), 709 (w), 691 (w), 583 (w), 495 (w), 449 (w) cm⁻¹.

Ethyl 2-(2-bromo-3,5-dinitrobenzyl)-3-oxobutanoate **75**

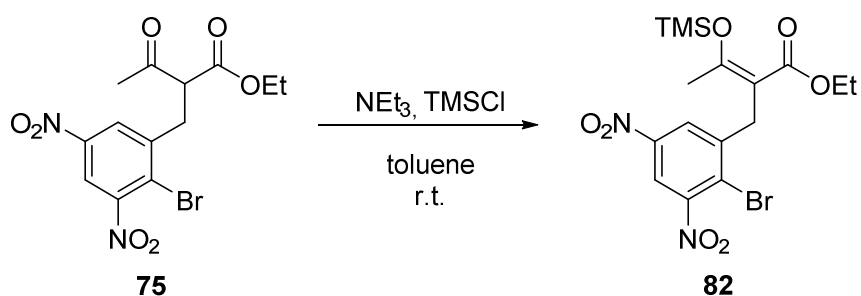


72	[M 355.12]	1.00 eq	2.00 mmol	710 mg
Acetoacetate	[M 130.14]	1.05 eq	2.10 mmol	273 mg
NaH	[M 23.99, 60% in mineral oil]	1.05 eq	2.10 mmol	84 mg
THF				8.00 mL

To a suspension of NaH (84.0 mg, 2.10 mmol, 1.05 eq) in THF (4.00 mL) was added ethyl acetoacetate (273 mg, 2.10 mmol, 1.05 eq) at 0 °C. After stirring for 15 min, the mixture was cooled to -78 °C and a solution of **72** (710 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) in THF (4.00 mL) was added. The reaction mixture was allowed to warm to r.t. over the course of 2 h. After this time, Et₂O (25.0 mL) was added and the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl cm⁻¹ (3x 25.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 10:1 to 8:1) to yield **75** (412 mg, 1.06 mmol, 52%) as yellow oil.

TLC	$R_f = 0.29$ (pentane/EtOAc 5:1).
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.78$ (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, ArH), 8.44 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, ArH), 4.24 (dd, $J = 8.1, 6.7$ Hz, 1H, CH), 4.09 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H, OCH ₂), 3.38 (m, Hz, 1H, CH ₂), 2.27 (s, 3H, CH ₃), 1.16 – 1.08 (m, 2H, CH ₂ CH ₃) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 201.6$ (CO), 168.3 (COOEt), 151.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 146.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 143.1 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 127.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 122.2 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 118.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 61.4 (OCH ₂), 57.6 (CH), 33.2 (CH ₃), 29.2 (CH ₂), 13.7 (CH ₂ CH ₃) ppm.
HR-MS(ESI+)	m/z calcd. for C ₁₃ H ₁₃ BrN ₂ O ₇ Na: 410.9798 [M+Na] ⁺ ; found: 410.9786.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3086 (w), 2984 (w), 1737 (w), 1714 (m), 1646 (w), 1609 (w), 1583 (w), 1533 (s), 1444 (w), 1342 (s), 1297 (w), 1247 (m), 1223 (w), 1197 (w), 1147 (w), 1096 (w), 1064 (w), 1038 (m), 971 (w), 923 (w), 855 (w), 805 (m), 734 (s), 617 (w), 499 (w).

Ethyl (Z)-2-(2-bromo-3,5-dinitrobenzyl)-3-((trimethylsilyl)oxy)but-2-enoate **82**



75	[M 389.15]	1.00 eq	0.52 mmol	201 mg
NEt ₃	[M 101.19]	1.50 eq	0.78 mmol	78 mg
TMSCl	[M 108.64]	1.50 eq	0.78 mmol	84 mg
Toluene				4.00 mL

To a solution of **75** (201 mg, 0.52 mmol, 1.00 eq) in toluene (4.00 mL) was added NEt₃ (78 mg, 0.78 mmol, 1.50 eq) and TMSCl (84 mg, 0.78 mmol, 1.50 eq) at r.t.. After 24 h, the

mixture was filtered under argon and the filter cake was washed with toluene (10.0 mL). The solvent was removed *in vacuo* to afford crude **82** (196 mg, 0.42 mmol, 82%) as red solid which was used without further purification.

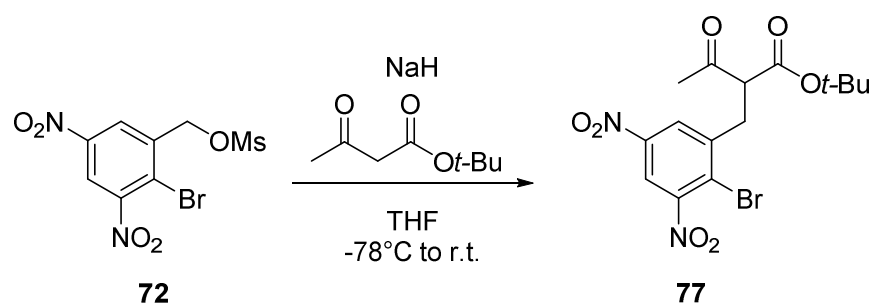
m.p. 77 °C (toluene)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.02 (d, J = 2.6 Hz, 1H, ArH), 7.54 (d, J = 2.6 Hz, 1H, ArH), 3.96 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 3.78 (s, 2H, CH₂), 2.29 (s, 3H, CH₃), 0.92 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), -0.11 (s, 9H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 167.3 (COOEt), 164.6 (C_q-OTMS), 151.0 (^{Ar}C-NO₂), 146.3 (^{Ar}C-NO₂), 124.8 (^{Ar}C-H), 121.7 (^{Ar}C_q), 117.6 (^{Ar}C_q), 116.6 (^{Ar}C-H), 109.3 (C_q), 59.9 (OCH₂), 33.5 (CH₂), 20.9 (CH₃), 13.9 (CH₂CH₃), 0.2 (TMS) ppm.

HR-MS(APCI+) m/z calcd. for C₁₆H₂₁BrN₂O₇SiH: 461.0374 [M+H]⁺; found 461.0374.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 2986 (w), 2917 (w), 1738 (w), 1716 (w), 1671 (m), 1610 (w), 1582 (w), 1532 (s), 1478 (w), 1444 (w), 1399 (w), 1368 (w), 1339 (m), 1315 (w), 1256 (s), 1230 (w), 1126 (m), 1077 (w), 1036 (w), 998 (m), 913 (w), 846 (s), 780 (w), 759 (w), 733 (m), 685 (w), 624 (w), 572 (w), 545 (w), 501 (w), 477 (w), 434 (w) cm⁻¹.

Tert-butyl 2-(2-bromo-3,5-dinitrobenzyl)-3-oxobutanoate 77


72	[M 355.12]	1.00 eq	2.20 mmol	781 mg
Acetoacetate	[M 158.19]	1.05 eq	2.30 mmol	363 mg
NaH	[M 23.99, 60% in mineral oil]	1.05 eq	2.30 mmol	92 mg
THF				8.00 mL

To a suspension of NaH (92 mg, 2.20 mmol, 1.05 eq) in THF (4.00 mL) was added acetoacetate (363 mg, 2.30 mmol, 1.05 eq) at 0 °C. After stirring for 15 min, a solution of **72** (781 mg, 2.20 mmol, 1.00 eq) in THF (4.00 mL) was added. After stirring over night, Et₂O (25.0 mL) was added and the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (3x 25.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 10:1) to yield **77** (414 mg, 0.86 mmol, 45%) as off-white solid.

TLC $R_f = 0.54$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 94 °C (EtOAc).

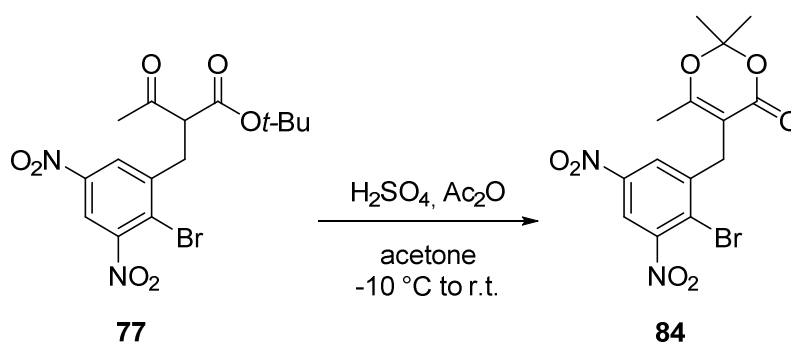
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.40$ (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, ArH), 8.37 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, ArH), 3.83 (dd, $J = 8.6, 5.9$ Hz, 1H, CH), 3.50 (dd, $J = 14.5, 5.9$ Hz, 1H, CH₂), 3.38 (dd, $J = 14.5, 8.6$ Hz, 1H, CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 1.44 (s, 9H, (C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 200.7$ (CO), 167.2 (COO*t*Bu), 146.5 (^{Ar}C-NO₂), 144.1 (^{Ar}C-NO₂), 128.2 (^{Ar}C-H), 125.1 (^{Ar}C_q), 123.0 (^{Ar}C_q), 118.4 (^{Ar}C-H), 83.7 (C(CH₃)₃), 59.3 (CH), 34.5 (CH₂), 29.4 (CH₃), 28.0 (C(CH₃)₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $C_{15}H_{17}BrN_2O_7Na$: 439.0111 $[M+Na]^+$; found: 439.0104.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2981 (w), 1702 (s), 1607 (w), 1581 (w), 1524 (s), 1443 (w), 1392 (w), 1366 (w), 1348 (s), 1299 (m), 1278 (w), 1236 (w), 1161 (w), 1137 (m), 1114 (w), 1066 (w), 1037 (m), 991 (w), 923 (m), 886 (w), 834 (w), 805 (m), 767 (w), 736 (m), 621 (w), 579 (w), 542 (w), 501 (w), 469 (w), 428 (w) cm^{-1} .

5-(2-Bromo-3,5-dinitrobenzyl)-2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one **84**



77	[M 417.21]	1.00 eq	0.71 mmol	295 mg
Ac ₂ O	[M 102.09]	2.50 eq	1.77 mmol	180 mg
H ₂ SO ₄ (conc.)	[M 98.08]			cat.
Acetone				0.50 mL

To a solution of **77** (295 mg, 0.71 mg, 1.00 eq) in acetone (0.50 mL) was added Ac₂O (180 mg, 1.77 mmol, 2.50 eq) and a drop of concentrated H₂SO₄ at -10°C. The solution was allowed to reach r.t. over night. The mixture was poured in sat. aqueous NaHCO₃ (30.0 mL) and was extracted with ether (3x 30.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1) to yield **84** (161 mg, 0.86 mmol, 56%) as off-white solid.

TLC R_f = 0.21 (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 155 °C (EtOAc).

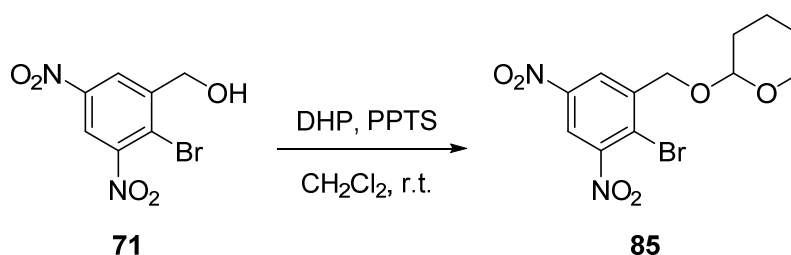
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.40 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH), 8.24 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH), 3.86 (s, 2H, CH₂), 2.08 (s, 3H, CH₃), 1.75 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.0 (dioxine-C-O), 161.6 (dioxine-C=O), 151.5 (^{Ar}C-NO₂), 146.8 (^{Ar}C-NO₂), 144.4 (^{Ar}C_q), 126.2 (^{Ar}C-H), 122.6 (^{Ar}C_q), 118.1 (^{Ar}C-H), 106.0 (dioxine-C_q), 100.9 (dioxine-C_q), 33.0 (CH₂), 25.4 (2x CH₃), 18.3 (CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₁₄H₁₃BrN₂O₇Na: 422.9798 [M+Na]⁺; found 422.9800.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 3005 (w), 1696 (s), 1635 (s), 1579 (w), 1539 (s), 1458 (w), 1431 (w), 1395 (m), 1347 (s), 1279 (w), 1265 (m), 1239 (w), 1206 (m), 1161 (m), 1063 (w), 1038 (m), 971 (w), 946 (w), 911 (m), 893 (w), 833 (w), 806 (w), 782 (w), 756 (m), 734 (m), 709 (w), 642 (w), 564 (w), 520 (w), 497 (w), 477 (w), 443 (w) cm⁻¹.

2-((2-Bromo-3,5-dinitrobenzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran 85



71	[M 277.03]	1.00 eq	7.22 mmol	2.00 g
DHP	[M 84.12]	1.50 eq	10.8 mmol	919 mg
PPTS	[M 251.30]	0.10 eq	0.72 mmol	180 mg
CH ₂ Cl ₂				50.0 mL

To a stirred solution of **71** (2.00 g, 7.22 mmol, 1.00 eq) and dihydropyran (919 mg, 10.8 mmol, 1.50 eq) in CH₂Cl₂ (50.0 mL) was added PPTS (197 mg, 0.78 mmol, 0.10 eq) at r.t.. The mixture was stirred for 18 h, diluted with Et₂O (30.0 mL) and washed with half concentrated aqueous NaCl (2x 30.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in*

vacuo and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 8:1) to yield **85** (2.70 g, 7.47 mmol, 95%) as yellow oil.

TLC $R_f = 0.69$ (pentane/EtOAc 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.62$ (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, ArH), 8.49 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, ArH), 4.95 (dt, $J = 15.2, 0.7$ Hz, 1H, ArCH₂), 4.85 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H, CH), 4.67 (dt, $J = 15.2, 0.7$ Hz, 1H, ArCH₂), 3.86 (ddd, $J = 11.5, 8.3, 3.4$ Hz, 1H, OCH₂), 3.65-3.53 (m, 1H, OCH₂), 1.96-1.55 (m, 6H) ppm.

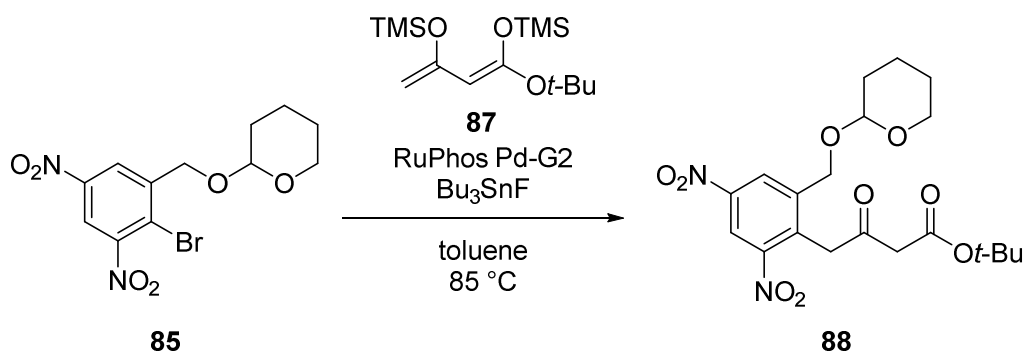
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.8$ ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 147.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 144.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-Alkyl}$), 125.1 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 120.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-Br}$), 118.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 99.2 (CH), 68.0, 62.7, 30.5 (CH₂), 25.4 (CH₂), 19.4 (CH₂) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_6$: 359.9957, found 359.9975.

Elem. Anal. calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_6$: C, 39.91; H, 3.63; N, 7.76. found: C, 39.85; H, 3.55; N, 7.62.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3095$ (w), 2948 (w), 2923 (w), 2872 (w), 1610 (w), 1585 (w), 1550 (w), 1529 (s), 1452 (w), 1437 (w), 1337 (s), 1290 (w), 1272 (w), 1226 (w), 1200 (w), 1181 (w), 1158 (w), 1115 (m), 1077 (s), 1031 (w), 1015 (s), 943 (m), 903 (s), 867 (m), 816 (w), 801 (m), 734 (s), 707 (w), 670 (w), 565 (w), 527 (w), 461 (w), 431 (w) cm^{-1} .

Tert-butyl 4-{2,4-dinitro-6-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl]phenyl}-3-oxobutanoate **88**



85	[M 361.14]	1.00 eq	1.38 mmol	500 mg
87	[M 302.56]	1.40 eq	1.93 mmol	586 mg
RuPhos Pd-G2	[M 776.72]	0.05 eq	0.07 mmol	53 mg
Bu ₃ SnF ₃	[M 309.04]	1.40 eq	1.93 mmol	599 mg
Toluene				5.60 mL

A solution of **85** (500 mg, 1.38 mmol, 1.00 eq) in toluene (5.60 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. After addition of RuPhos Pd-G2 (53 mg, 0.07 mmol, 0.05 eq) and Bu₃SnF (599 mg, 1.93 mmol, 1.40 eq) the mixture was heated at 85 °C for 20 h. At this temperature **87** (586 mg, 1.93 mmol, 1.40 eq) was added in one portion. After stirring for 20 h, the reaction was allowed to cool to r.t. and water (25.0 mL) was added. The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 25.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1) to yield **88** (367 mg, 0.83 mmol, 60%) as off-white solid.

TLC $R_f = 0.14$ (pentane/EtOAc 5:1)

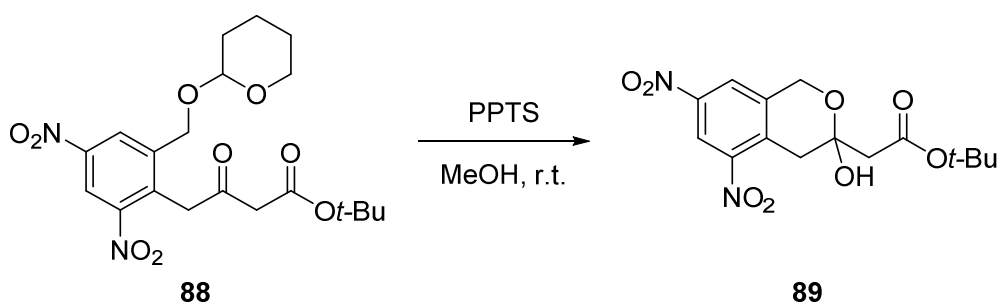
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.79$ (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 8.57 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 4.86 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H, ^{Ar}CH₂), 4.68-4.66 (m, 1H, CH), 4.60 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H, ^{Ar}CH₂), 4.41 (s, 2H, CH₂), 3.86-

3.78 (m, 1H, CH₂), 3.58 (s, 2H, CH₂), 3.56-3.51 (m, 1H, CH₂), 1.88-1.52 (m, 6H), 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 197.3 (CO), 166.0 (COO^tBu), 150.1 (^{Ar}C-NO₂), 146.9 (^{Ar}C-NO₂), 142.9 (^{Ar}C-alkyl), 135.2 (^{Ar}C-alkyl), 127.4 (^{Ar}C-H), 119.6 (^{Ar}C-H), 98.6 (CH), 82.8 (C(CH₃)₃), 66.0 (CH₂), 62.9 (CH₂), 50.7 (CH₂), 42.6 (CH₂), 30.4 (CH₂-acetal), 28.1 (C(CH₃)₃), 25.3 (CH₂-acetal), 19.5 (CH₂-acetal) ppm. *Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu₃SnX.*

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₂₀H₂₆N₂O₉Na: 461.1531 [M+Na]⁺; found 461.1523.

Tert-butyl 2-(3-hydroxy-5,7-dinitroisochroman-3-yl)acetate **89**



88	[M 438.43]	1.00 eq	1.08 mmol	476 mg
PPTS	[M 251.30]	0.50 eq	0.54 mmol	136 mg
MeOH				8.00 mL

To a solution of **88** (476 mg, 1.08 mmol, 1.00 eq) in MeOH (8.00 mL) was added PPTS (136 mg, 0.54 mmol, 0.50 eq). The mixture was stirred at r.t. for 24 h. Then, water (15.0 mL) and Et₂O (15.0 mL) were added. The aqueous layer was extracted with Et₂O (2x 15.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (2x 15.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 8:1) to yield **89** (285 mg, 0.80 mmol, 74%) as off-white solid.

TLC R_f = 0.29 (pentane/EtOAc 5:1).

To a stirred solution of **89** (65 mg, 0.18 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (2.00 mL) was added DMP (233 mg, 0.55 mmol, 3.00 eq). After stirring for 8 h, a 1:1 mixture of sat. aqueous NaHCO₃ and Na₂S₂O₃ (10 mL respectively) was added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with EtOAc (2x 15.0 ml). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 10:1) to yield **96** (15 mg, 0.01 mmol, 24%) and **95** (5 mg, 0.04 mmol, 8%) as yellow solids.

Analytical data for 96:

TLC $R_f = 0.35$ (pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.85$ (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.12 (dd, $J = 2.2, 0.8$ Hz, 1H, ArH), 6.81 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H, CH), 5.28 (s, 2H, ^{Ar}CH₂), 3.30 (s, 2H, CH₂), 1.49 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.4$ (COO^tBu), 162.2 (C_q), 144.9 (^{Ar}C-NO₂), 141.8 (^{Ar}C-NO₂), 133.1 (^{Ar}C-alkyl), 130.5 (^{Ar}C-alkyl), 123.4 (^{Ar}C-H), 121.2 (^{Ar}C-H), 99.6 (CH), 82.5 (C(CH₃)₃), 68.9 (CH₂), 41.7 (CH₂), 28.2 (C(CH₃)₃) ppm.

HR-MS(ESI+) calcd. for C₁₅H₁₆N₂O₇Na: 359.0850 [M+Na]⁺; found. 359.0854.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3089$ (w), 2981 (w), 2933 (w), 1725 (m), 1627 (w), 1606 (m), 1525 (s), 1478 (w), 1453 (w), 1398 (w), 1369 (w), 1332 (s), 1314 (w), 1256 (w), 1227 (m), 1143 (s), 1093 (w), 1048 (w), 1018 (w), 970 (w), 915 (w), 877 (w), 855 (w), 832 (m), 795 (w), 782 (w), 756 (w), 740 (m), 725 (w), 673 (w), 593 (w), 567 (w), 540 (w), 520 (w), 455 (w), 425 (w) cm⁻¹.

Analytical data for **95**:

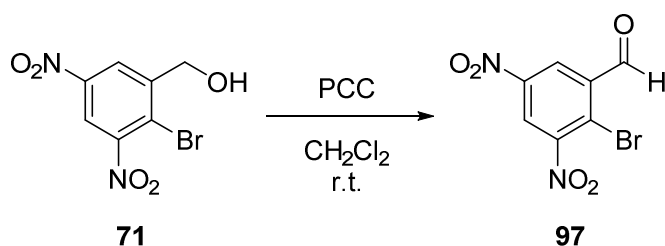
TLC $R_f = 0.48$ (pentane/EtOAc 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.45$ (OH), 9.09 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 9.04 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.70 (s, 1H, ArH), 8.20 (s, 1H, ArH), 1.71 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.0$ (COO^tBu), 163.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-OH}$), 145.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 141.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 135.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 131.7 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 131.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 126.8 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 121.1 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 118.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 109.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 85.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$: 334.0810; found 334.0794.

2-Bromo-3,5-dinitrobenzaldehyde **97**



71	[M 277.03]	1.00 eq	81.2 mmol	22.5 g
PCC	[M 216.56]	1.30 eq	106 mmol	22.8 g
CH_2Cl_2				400 mL

To a solution of **71** (22.5 g, 81.2 mmol, 1.00 eq) in CH_2Cl_2 (400 mL) was added PCC (22.8 g, 106 mmol, 1.30 eq) in one portion. After stirring for 22 h, the solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:1) to yield **97** (16.8 g, 61.1 mmol, 75%) as yellow solid.

TLC $R_f = 0.41$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 103 °C (EtOAc).

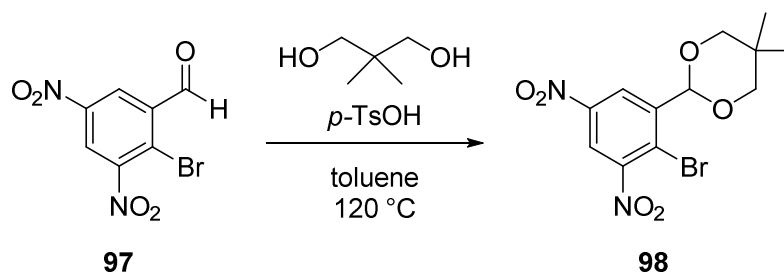
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃); δ = 10.47 (s, 1H, CHO), 8.88 (d, J = 2.7 Hz, 1H, ArH), 8.77 (d, J = 2.7 Hz, 1H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃); δ = 187.9 (CO), 151.74 (^{Ar}C-NO₂), 147.4 (^{Ar}C-NO₂), 136.8 (^{Ar}C_q), 126.7 (^{Ar}C-H), 124.3 (^{Ar}C_q), 123.92 (^{Ar}C-H) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for C₇H₃BrN₂O₅: 273.9225; found: 273.9235.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3057 (m), 2873 (w), 1701 (s), 1601 (m), 1584 (m), 1527 (s), 1407 (m), 1391 (w), 1341 (s), 1217 (m), 1188 (m), 1104 (w), 1064 (w), 1039 (m), 999 (w), 949 (m), 916 (m), 811 (w), 746 (m), 733 (m), 714 (m), 681 (m), 598 (m), 556 (w), 484 (m), 468 (s) cm⁻¹.

2-(2-Bromo-3,5-dinitrophenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane 98



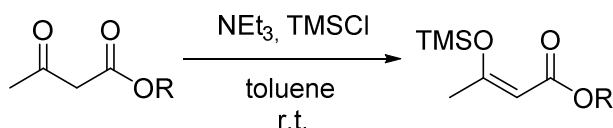
97	[M 275.01]	1.00 eq	1.00 mmol	275 mg
Diol	[M 104.15]	1.10 eq	1.10 mmol	115 mg
<i>p</i> -TsOH	[M 190.22]	0.10 eq	0.10 mmol	19.2 mg
Toluene				2.00 mL

To a solution of **97** (275 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) and diol (115 mg, 1.10 mmol, 1.10 eq) in dry toluene (2.00 mL) was added *p*-TsOH (19.2 mg, 0.10 mmol, 0.10 eq). The mixture was heated at 120 °C using a DEAN-STARK apparatus for 16 h. After cooling to r.t., the organic layer was washed with sat. aqueous Na₂S₂O₃ (10.0 mL), sat. aqueous NaCl (10.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded **98** (297 mg, 0.82 mmol, 82%) as colourless crystalline solid.

TLC R_f = 0.45 (pentane/EtOAc 3:1).

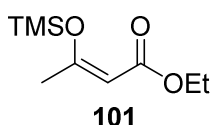
m.p.	144 °C (EtOAc).
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃): δ = 8.75 (d, <i>J</i> = 2.7 Hz, 1H, ArH), 8.52 (d, <i>J</i> = 2.7 Hz, 1H, ArH), 5.71 (s, 1H, CH), 3.83 (d, <i>J</i> = 11.3 Hz, 2H, CH ₂), 3.73 (d, <i>J</i> = 10.7 Hz, 2H, CH ₂), 1.32 (s, 3H, CH ₃), 0.85 (s, 3H, CH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃): δ = 151.2 (^{Ar} C-NO ₂), 147.0 (^{Ar} C-NO ₂), 142.8 (^{Ar} C _q), 125.7 (^{Ar} C-H), 121.3 (^{Ar} C _q), 120.0 (^{Ar} C-H), 99.2 (CH), 78.1 (CH ₂), 30.4 (C _q), 23.3 (CH ₃), 21.8 (CH ₃) ppm.
Elem. Anal.	calcd. for C ₁₂ H ₁₃ BrN ₂ O ₆ : C, 39.91; H, 3.63; N, 7.76. found: C, 39.88; H, 3.54; N, 7.69.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu}$ = 3081 (w), 2995 (w), 2971 (w), 2935 (w), 2877 (w), 1606 (w), 1582 (w), 1531 (s), 1467 (w), 1435 (w), 1368 (w), 1335 (s), 1296 (w), 1281 (w), 1236 (m), 1218 (w), 1189 (w), 1148 (m), 1109 (s), 1045 (w), 1012 (s), 963 (m), 910 (m), 861 (w), 816 (s), 730 (m), 692 (w), 648 (w), 622 (w), 559 (w), 520 (w), 498 (m), 471 (w), 435 (w) cm ⁻¹ .

7.2.1 Preparation of trimethylsilyl enol ethers



General method A: To a solution of β -ketoester (1.00 eq) in toluene (0.50 M) was added NEt₃ (1.20 eq) and freshly distilled TMSCl (1.20 eq) at r.t.. After stirring for 24 h, the mixture was filtered through a pad of Celite[®] which was eluted with pentane and concentrated *in vacuo*. Purification by distillation afforded the trimethylsilyl enol ether.

4-Ethoxy-4-((trimethylsilyl)oxy)but-3-en-2-one **101**^[106]



101 was prepared from ethyl acetoacetate (6.50 g, 50.0 mmol) following general method A to afford **101** (9.30 g, 46.0 mmol, 92%) as colourless liquid.

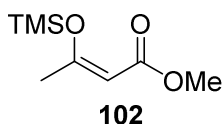
b.p. 40 °C ($3.4 \cdot 10^{-1}$ mbar).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) mixture of *E/Z*-Isomers: δ = 5.45/5.18 (d, J = 0.7 Hz, 1H, CH), 4.08/4.03 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 2.41/1.48 (d, J = 0.7 Hz, 3H, CH₃), 1.03/1.00 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.25/0.03 (s, 9H, TMS).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) mixture of *E/Z*-Isomers: δ = 169.4/167.5, 165.1/164.5, 100.7/100.5 (CH), 59.3/58.9 (OCH₂), 24.3/20.7 (CH₃), 14.6/14.6 (CH₂CH₃), 0.8/0.0 (TMS).

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 1711 (s), 1622 (s), 1444 (w), 1426 (m), 1382 (w), 1367(w), 1352 (m), 1331 (m), 1282 (m), 1254 (w), 1216 (m), 1127 (s), 1097 (w), 1033 (s), 989 (m), 888 (m), 838 (s), 756 (m), 698 (m) cm⁻¹.

4-Methoxy-4-((trimethylsilyl)oxy)but-3-en-2-one **102**^[107]

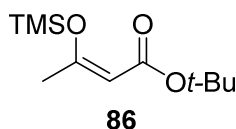


102 was prepared from methyl acetoacetate (5.80 g, 50.0 mmol) following general method A to afford **102** (8.56 g, 45.5 mmol, 91%) as colourless liquid.

b.p. 30 °C ($3.4 \cdot 10^{-1}$ mbar).

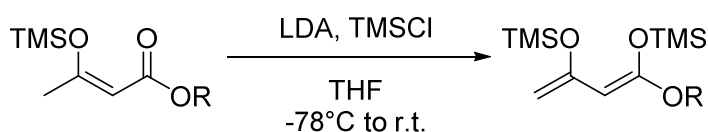
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆) mixture of <i>E/Z</i> -Isomers: $\delta = 5.42/5.17$ (d, $J = 0.6$ Hz, 1H, CH), 3.46/3.42 (s, 3H, OCH ₃), 2.38/1.47 (d, $J = 0.6$ Hz, 3H, CH ₃), 0.24/0.03 (s, 9H, TMS) ppm.
¹³C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆) mixture of <i>E/Z</i> -Isomers: $\delta = 169.6, 167.9, 165.5, 164.7, 100.3/100.1$ (CH), 50.4/50.0 (OCH ₃), 24.3/20.7 (CH ₃), 0.7/-0.1 (TMS) ppm.
HR-MS(ESI+)	m/z calcd. for C ₈ H ₁₆ O ₃ SiNa [M+Na] ⁺ : 211.0761, found: 211.0761.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 1715 (s), 1622 (s), 1435 (w), 1385 (m), 1337 (w), 1285 (m), 1253 (m), 1217 (m), 1188 (m), 1132 (s), 1034 (s), 966 (w), 945 (w), 914 (m), 883 (m), 838 (s), 754 (m), 702 (m) cm ⁻¹ .

4-*Tert*-butoxy-4-((trimethylsilyl)oxy)but-3-en-2-one **86**^[106]

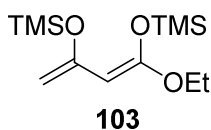


86 was prepared from *tert*-butyl acetoacetate (7.90 g, 50.0 mmol) following general method A to afford **86** (9.67 g, 42.0 mmol, 84%) as colourless liquid.

b.p.	60 °C (3.4·10 ⁻¹ mbar).
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆) mixture of <i>E/Z</i> -Isomers: $\delta = 5.45/5.14$ (d, $J = 0.7$ Hz, 1H, CH), 2.40/1.49 (d, $J = 0.7$ Hz, 3H, CH ₃), 1.46/1.44 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 0.26/0.02 (s, 9H, TMS) ppm.
¹³C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆) mixture of <i>E/Z</i> -Isomers: $\delta = 168.6/167.2, 164.7/163.6, 102.1/102.0$ (CH), 78.8/78.3 (C(CH ₃) ₃), 28.5/28.5 (C(CH ₃) ₃), 24.3/20.6 (CH ₃), 0.8/0.0 (TMS) ppm.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu} = 2976$ (w), 1707 (s), 1623 (s), 1385 (m), 1365 (w), 1337 (w), 1287 (w), 1253 (m), 1230 (m), 1183 (w), 1120 (s), 1041 (m), 1017 (m), 1003 (m), 890 (m), 839 (s), 782 (w), 756 (m), 691 (m), 466 (w) cm ⁻¹ .

7.2.2 Preparation of *bis*(trimethylsilyl) enol ethers

General Method B: To a solution of diisopropyl amine (1.40 eq) in THF (same amount as in the previous step), was added *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 1.40 eq) at 0 °C dropwise. After stirring for 15 min, the mixture was cooled to -78 °C and the trimethylsilyl enol ether was added in one portion. Stirring was continued for 1 h. Then, TMSCl (1.40 eq) was added and the mixture was stirred for another 1 h at -78 °C. The cooling bath was removed and the mixture was stirred at r.t. for 2 h. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was taken up in pentane and filtered through Celite[®]. Purification by vacuum distillation yielded the product.

4-Ethoxy-2,2,8,8-tetramethyl-6-methylene-3,7-dioxo-2,8-disilanon-4-ene **103**^[108]

103 was prepared from **101** (9.66 g, 47.7 mmol) following general method B to afford **103** (9.86 g, 35.9 mmol, 75%) as colourless liquid which quickly turns yellow upon storage.

b.p. 52 °C ($3.4 \cdot 10^{-1}$ mbar).

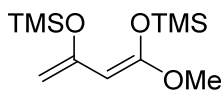
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.97 (s, 1H, CH), 4.57 (d, J = 1.4 Hz, 1H, CH₂), 4.16 (d, J = 1.4 Hz, 1H, CH₂), 3.30 (q, J = 7.0 Hz, 2H, OCH₂), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.30 (s, 9H, TMS), 0.21 (s, 9H, TMS) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 157.7, 154.1, 89.9 (CH₂), 79.5 (CH), 63.5 (OCH₂), 14.2 (CH₂CH₃), 0.6 (TMS), 0.5 (TMS) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₂H₂₆O₃Si₂Na [M+Na]⁺: 275.1493, found: 275.1499.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 1645 (m), 1601 (w), 1400 (w), 1349 (w), 1249 (m), 1177 (m), 1144 (w), 1114 (w), 1080 (m), 1022 (m), 967 (w), 908 (w), 835 (s), 757 (m), 692 (w), 662 (w), 634 (w), 543 (w) cm^{-1} .

4-Methoxy-2,2,8,8-tetramethyl-6-methylene-3,7-dioxa-2,8-disilanon-4-ene 104^[109]



104

104 was prepared from **102** (8.19 g, 43.5 mmol) following general method B to afford **104** (9.17 g, 35.5 mmol, 82%) as colourless liquid which quickly turns yellow upon storage.

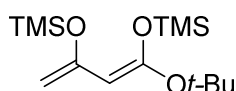
b.p. 44 °C ($3.4 \cdot 10^{-1}$ mbar).

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 4.93 (s, 1H, CH), 4.55 (d, J = 1.3 Hz, 1H, CH_2), 4.15 (d, J = 1.3 Hz, 1H, CH_2), 2.99 (s, 3H, OCH_3), 0.29 (s, 9H, TMS), 0.19 (s, 9H, TMS) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 158.7, 154.0, 90.0 (CH_2), 79.1 (CH), 54.6 (OCH_3), 0.5 (TMS) ppm.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 1649 (m), 1443 (w), 1386 (w), 1356 (w), 1249 (m), 1207 (w), 1194 (m), 1167 (m), 1142 (m), 1089 (m), 1015 (m), 980 (m), 964 (m), 835 (s), 757 (m), 692 (m), 623 (w), 533 (w) cm^{-1} .

4-Tert-butoxy-2,2,8,8-tetramethyl-6-methylene-3,7-dioxa-2,8-disilanon-4-ene 87^[76]



87

87 was prepared from **86** (9.54 g, 41.4 mmol) following general method B to afford **87** as colourless liquid (10.1 g, 33.5 mmol, 81%) which quickly turns yellow upon storage.

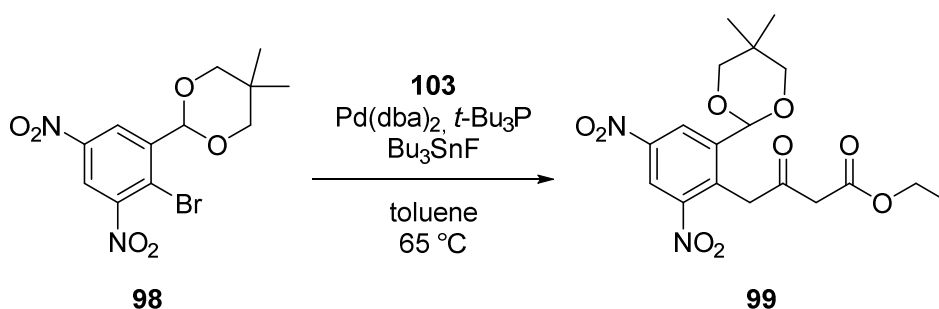
b.p. 63 °C ($3.4 \cdot 10^{-1}$ mbar).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.94 (s, 1H, CH), 4.65 (d, J = 1.3 Hz, 1H, CH₂), 4.56 (d, J = 1.3 Hz, 1H, CH₂), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.26 (s, 9H, TMS) 0.24 (s, 9H, TMS) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 150.0, 153.9, 91.4, 79.5 (C(CH₃)₃), 28.5 (C(CH₃)₃), 0.7 (TMS), 0.5 (TMS) ppm.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 1702 (w), 1644 (m), 1601 (m), 1390 (w), 1367 (w), 1343 (w), 1247 (s), 1188 (w), 1127 (s), 1059 (m), 1042 (m), 1021 (s), 956 (w), 921 (w), 836 (s), 753 (m), 691 (m), 633 (w), 566 (w) cm⁻¹.

Ethyl 4-(2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-4,6-dinitrophenyl)-3-oxobutanoate **99**



98	[M 361.14]	1.00 eq	0.67 mmol	240 mg
103	[M 274.50]	1.40 eq	0.93 mmol	255 mg
Pd(dba) ₂	[M 575.00]	0.08 eq	0.05 mmol	29 mg
<i>t</i> -Bu ₃ P	[1M in toluene]	0.09 eq	0.06 mmol	0.06 mL
Bu ₃ SnF	[M 309.06]	1.40 eq	0.93 mmol	287 mg
Toluene				2.60 mL

A solution of **98** (240 mg, 0.67 mmol, 1.00 eq) in toluene (2.60 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. Then, *t*-Bu₃P (1.00 M in toluene, 0.06 mL, 0.09 eq), Pd(dba)₂ (29 mg, 0.05 mmol, 0.08 eq) and Bu₃SnF (287 mg, 0.93 mmol, 1.40 eq) were added. The mixture was heated at 65 °C and **103** (255 mg, 0.93 mmol, 1.40 eq) was added in one portion. The reaction was stirred at 65 °C for 16 h. After cooling to r.t., water (15.0 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 15.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous

NaCl and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1 to 3:1) to yield **99** (225 mg, 0.54 mmol, 83%) as yellow solid.

TLC $R_f = 0.08$ (pentane/EtOAc 3:1).

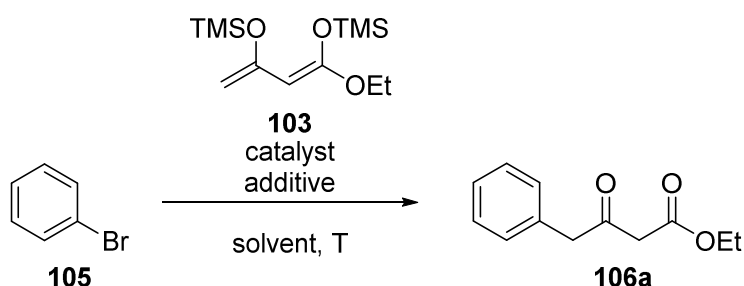
m.p. 126 °C (EtOAc).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.85$ (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, ArH), 8.84 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, ArH), 5.50 (s, 1H, CH), 4.48 (s, 2H, CH₂), 4.25 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.81 (d, $J = 11.3$ Hz, 2H, OCH₂), 3.69 (d, $J = 10.7$ Hz, 2H, OCH₂), 3.62 (s, 2H, CH₂), 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.27 (s, 3H), 0.83 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 196.9$ (CO), 167.1 (COOEt), 150.3 (^{Ar}C-NO₂), 147.1 (^{Ar}C-NO₂), 142.4 (^{Ar}C_q), 134.6 (^{Ar}C_q), 126.0 (^{Ar}C-H), 120.5 (^{Ar}C-H), 97.8 (CH), 61.9 (OCH₂), 49.1 (CH₂), 42.6 (CH₂), 30.3 (C_q), 23.3 (CH₃), 21.9 (CH₃), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₈H₂₂N₂O₉Na: 433.1218 [M+Na]⁺; found: 433.1232.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3089$ (w), 2966 (w), 2874 (w), 1741 (s), 1714 (w), 1617 (w), 1598 (w), 1535 (s), 1473 (w), 1424 (w), 1398 (w), 1346 (s), 1311 (w), 1253 (w), 1236 (w), 1216 (w), 1186 (m), 1124 (w), 1100 (s), 1086 (w), 1066 (w), 1017 (s), 976 (w), 953 (w), 908 (w), 854 (w), 831 (w), 807 (w), 789 (w), 731 (w), 713 (m), 683 (w), 653 (w), 479 (w) cm⁻¹.

7.2.3 Optimization of reaction conditions for the preparation of γ -Aryl- β -ketoesters

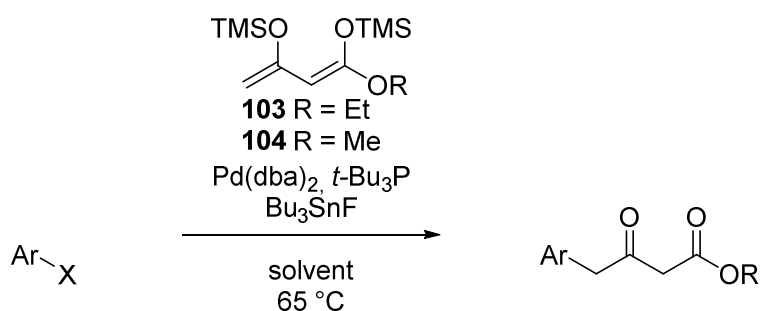
General method C: A 0.25 M solution of aryl halide was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. Then, the catalyst was added. After addition of the additive, the mixture was heated to the indicated temperature. At the desired temperature, the *bis*(trimethylsilyl) enol ether was added in one portion and stirring was continued for 20 h. After cooling to r.t. sat. aqueous KF (same amount as solvent) was added. The mixture was stirred for 1 h, filtered through Celite[®] and the filtrate was washed with sat. aqueous NaCl and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded Purification by column chromatography afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography The reaction conditions described under entry 8 are further on referred to as general method C.

Tabelle 8: Optimization of reaction conditions.

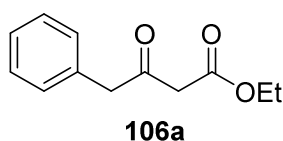
entry	cat.	additive	solvent	Temp (°C)	Yield (%)
1	A	Bu ₃ SnF (1.4 eq)	toluene	85	69 (0.69 mmol, 143 mg)
2	B	Bu ₃ SnF (1.4 eq)	toluene	85	65 (0.65 mmol, 134 mg)
3	C	Bu ₃ SnF (1.4 eq)	toluene	85	70 (0.70 mmol, 145 mg)
4	A	Bu ₃ SnF (1.4 eq)	toluene	65	73 (0.73 mmol, 150 mg)
5	A	Bu ₃ SnF (1.4 eq)	toluene	45	5 (0.05 mmol, 10 mg)
6	A	Bu ₃ SnF (1.4 eq)	toluene	25	0
7	A	Bu ₃ SnF (1.4 eq) CsF (1.4 eq)	toluene	65	0
8	A	Bu ₃ SnF (1.4 eq)	THF	65	76 (0.76 mmol, 156 mg)
9	A	ZnF ₂ (0.5 eq)	DMF	80	68 (0.68 mmol, 142 mg)
10	A	Bu ₃ SnF (1.2 eq)	toluene	65	46 (0.46 mmol, 95 mg)

Reactions conducted in 1.00 mmol scale (157 mg). Catalyst A: Pd(dba)₂ (5 mol %)/*t*-Bu₃P (6 mol %), catalyst B: Pd(OAc)₂ (5 mol %)/*t*-Bu₃P (9 mol%), catalyst C: RuPhos Pd-G2 (5 mol%). *t*-Bu₃P was added as a 1 M solution in toluene.

7.2.4 Preparation of γ -Aryl- β -ketoesters



Ethyl 3-oxo-4-phenylbutanoate **106a**^[110]



106a was prepared from bromobenzene (157 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **106a** (147 mg, 0.76 mmol, 76%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 7:1).

TLC $R_f = 0.41$ (pentane/EtOAc 5:1)

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35\text{-}7.20$ (m, 5H, ArH), 4.17 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.83 (s, 2H, CH₂), 3.44 (s, 2H, CH₂), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

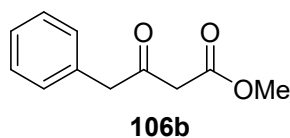
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 200.6$ (CO), 167.2 (COOEt), 133.4 (^{Ar}C-alkyl), 129.7 (^{Ar}C-H), 129.0 (^{Ar}C-H), 127.5 (^{Ar}C-H), 61.6 (OCH₂), 50.2 (CH₂), 48.4 (CH₂), 14.2 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₂H₁₄O₃H: 207.1016 [M+H]⁺; found: 207.1015.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 3030 (w), 2982 (w), 2936 (w), 2905 (w), 1740 (s), 1714 (s), 1650 (m), 1622 (m), 1601 (m), 1496 (m), 1453 (m), 1408 (m), 1367 (m), 1312 (s), 1229 (s), 1189 (s), 1146 (s), 1094 (m), 1061 (m),

1028 (s), 1003 (w), 952 (w), 852 (w), 801 (w), 767 (w), 728 (m), 697 (s), 660 (m), 602 (w), 551 (m), 532 (m), 475 (m) cm^{-1} .

Methyl 3-oxo-4-phenylbutanoate 106b^[110]



106b was prepared from bromobenzene (157 mg, 1.00 mmol) following general method C using toluene (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **106b** (146 mg, 0.76 mmol, 76%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 7:1).

TLC $R_f = 0.40$ (pentane/EtOAc 5:1).

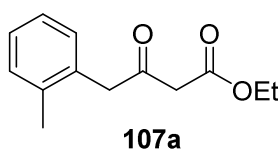
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35\text{-}7.20$ (m, 5H, ArH), 3.82 (s, 2H, CH_2), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.46 (s, 2H, CH_2) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CHCl_3): $\delta = 200.4$ (CO), 167.7 (COOCH_3), 133.3 ($^{\text{Ar}}\text{C}$ -alkyl), 129.7 ($^{\text{Ar}}\text{C}$ -H), 129.0 ($^{\text{Ar}}\text{C}$ -H), 127.6 ($^{\text{Ar}}\text{C}$ -H), 52.5 (OCH_3), 50.2 (CH_2), 48.1 (CH_2) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}$: 215.0679 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; found: 215.0680.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3030$ (w), 2953 (w), 1744 (s), 1714 (s), 1653 (w), 1627 (w), 1602 (w), 1496 (m), 1453 (m), 1436 (m), 1404 (m), 1316 (s), 1259 (s), 1201 (s), 1147 (s), 1092 (m), 1062 (m), 1013 (s), 862 (w), 800 (w), 767 (w), 729 (s), 698 (s), 664 (w), 604 (w), 552 (m), 533 (m), 476 (m), 413 (w) cm^{-1} .

Ethyl 3-oxo-4-(o-tolyl)butanoate 107a

107a was obtained from 2-bromotoluene (171 mg, 1.00 mmol) following general method C using toluene (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **107a** (173 mg, 0.84 mmol, 84%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 10:1).

TLC $R_f = 0.67$ (pentane/EtOAc 5:1).

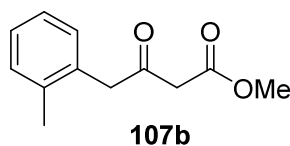
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20\text{--}7.11$ (m, 4H, ArH), 4.17 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 3.84 (s, 2H, CH_2), 3.42 (s, 2H, CH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 200.5$ (CO), 167.3 (COOEt), 137.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-CH}_3$), 132.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 130.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 130.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.9 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 126.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 61.6 (OCH_2), 48.5 (CH_2), 48.4 (CH_2), 19.7 ($^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 14.2 (CH_2CH_3) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$: 243.0992 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$; found: 243.0993.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 3018 (w), 2981 (m), 2934 (w), 1740 (s), 1715 (s), 1673 (m), 1651 (m), 1620 (m), 1604 (m), 1576 (m), 1495 (m), 1462 (m), 1448 (m), 1410 (m), 1388 (m), 1367 (m), 1314 (s), 1225 (s), 1186 (s), 1146 (s), 1095 (s), 1062 (m), 1028 (s), 990 (m), 936 (m), 845 (w), 804 (w), 740 (s), 699 (m), 658 (m), 569 (m), 534 (m), 515 (m), 465 (m), 444 (m) cm^{-1} .

Methyl 3-oxo-4-(*o*-tolyl)butanoate 107b

107b was obtained from 2-bromotoluene (171 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using toluene (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **107b** (164 mg, 0.79 mmol, 79%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 10:1).

TLC $R_f = 0.42$ (pentane/EtOAc 10:1).

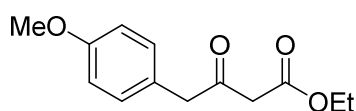
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21\text{--}7.12$ (m, 4H, ArH), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.71 (s, 2H, CH_2), 3.44 (s, 2H, CH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 200.4$ (CO), 167.7 (COOCH_3), 137.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-CH}_3$), 132.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 130.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 130.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.9 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 126.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 52.5 (OCH_3), 48.5 (CH_2), 48.1 (CH_2), 19.7 (CH_3) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{H}$: 207.1016 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$; found: 207.1018.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3019$ (w), 2953 (w), 1744 (s), 1715 (s), 1652 (m), 1625 (m), 1494 (m), 1436 (m), 1405 (m), 1381 (w), 1317 (s), 1259 (s), 1199 (s), 1138 (s), 1090 (s), 1062 (s), 1012 (s), 863 (w), 805 (w), 740 (s), 661 (m), 569 (m), 535 (w), 514 (w), 444 (m) cm^{-1} .

Ethyl 4-(4-methoxyphenyl)-3-oxobutanoate 108a^[111]**108a**

108a was prepared from 4-bromoanisole (187 mg, 1.00 mmol) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **108a** (205 mg, 0.86 mmol, 86%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 7:1).

TLC $R_f = 0.25$ (pentane/EtOAc 10:1).

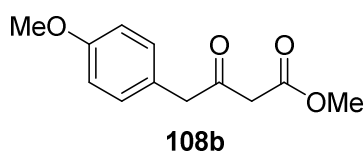
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.12$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 4.17 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.75 (s, 2H, CH₂), 3.42 (s, 2H, CH₂), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 201.0$ (CO), 167.3 (COOEt), 159.1 (^{Ar}C-OCH₃), 130.7 (^{Ar}C-H), 125.4 (^{Ar}C-alkyl), 114.5 (^{Ar}C-H), 61.5 (OCH₂), 55.4 (OCH₃), 49.3 (CH₂), 48.3 (CH₂), 14.2 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₃H₁₆O₃H: 237.1121 [M+H]⁺; found: 237.1122.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2981$ (w), 2959 (w), 2936 (w), 2908 (w), 2837 (w), 1740 (s), 1714 (s), 1611 (m), 1584 (m), 1510 (s), 1464 (w), 1443 (m), 1409 (w), 1367 (w), 1301 (m), 1245 (s), 1177 (m), 1148 (m), 1112 (m), 1094 (w), 1061 (w), 1028 (s), 952 (w), 936 (w), 829 (m), 803 (m), 766 (m), 646 (w), 636 (w), 584 (w), 518 (m), 440 (w) cm⁻¹.

Methyl 4-(4-methoxyphenyl)-3-oxobutanoate 108b^[112]

108b was prepared from 4-bromoanisole (187 mg, 1.00 mmol) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (364 mg, 1.40 eq) to afford **108b** (178 mg, 0.80 mmol, 80%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 7:1).

TLC $R_f = 0.40$ (pentane/EtOAc 5:1)

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

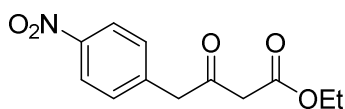
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.12$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 6.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.75 (s, 2H, CH₂), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 3.44 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 200.9$ (CO), 167.7, (COOCH₃) 159.1 (^{Ar}C-OCH₃), 130.7 (^{Ar}C-H), 125.3 (^{Ar}C-alkyl), 114.5 (^{Ar}C-H), 55.4 (^{Ar}C-OCH₃), 52.5 (OCH₃), 49.4 (CH₂), 48.0 (CH₂) ppm.

Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu₃SnX.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₂H₁₄O₄Na: 245.0784 [M+Na]⁺; found: 245.0784.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3000$ (w), 2954 (w), 2837 (w), 1744 (s), 1714 (s), 1653 (w), 1611 (m), 1584 (w), 1510 (s), 1436 (m), 1404 (w), 1316 (m), 1300 (m), 1244 (s), 1177 (s), 1148 (m), 1112 (m), 1061 (w), 1029 (s), 960 (w), 826 (s), 803 (s), 766 (m), 705 (w), 650 (m), 627 (w), 585 (w), 519 (s), 415 (w) cm⁻¹.

Ethyl 4-(4-nitrophenyl)-3-oxobutanoate 109a^[113]**109a**

109a was obtained from 1-bromo-4-nitrobenzene (202 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **109a** as yellow solid (138 mg, 0.55 mmol, 55%) after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1).

TLC $R_f = 0.08$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 75 °C (EtOAc).

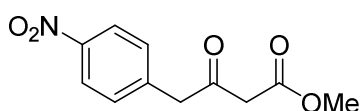
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.20$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.38 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 4.21 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.99 (s, 2H, CH₂), 3.51 (s, 2H, CH₂), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 198.8$ (CO), 166.9 (COOEt), 147.5 (^{Ar}C-NO₂), 140.7 (^{Ar}C-alkyl), 130.8 (^{Ar}C-H), 124.0 (^{Ar}C-H), 61.9 (OCH₂), 49.2 (CH₂), 49.0 (CH₂), 14.2 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₂H₁₃NO₅Na: 274.0686 [M+Na]⁺; found. 274.0689.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2980$ (m), 2937 (w), 2848 (w), 1716 (s), 1648 (w), 1600 (m), 1512 (s), 1493 (m), 1476 (m), 1476 (m), 1441 (w), 1419 (w), 1391 (m), 1369 (s), 1333 (s), 1271 (s), 1205 (s), 1154 (m), 1132 (m), 1108 (m), 1060 (m), 1027 (s), 976 (m), 954 (m), 917 (m), 855 (s), 811 (m), 731 (s), 698 (s), 669 (w), 631 (w), 620 (w), 576 (m), 523 (w), 482 (m), 450 (w), 424 (w) cm⁻¹.

Methyl 4-(4-nitrophenyl)-3-oxobutanoate 109b**109b**

109b was obtained from 1-bromo-4-nitrobenzene (202 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **109b** as yellow solid (162 mg, 0.68 mmol, 68%) after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1).

TLC $R_f = 0.08$ (pentane/EtOAc 5:1)

m.p. 96 °C (EtOAc).

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

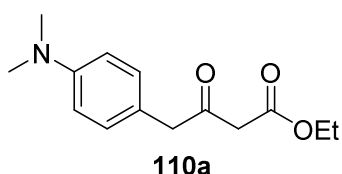
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.38 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ArH), 3.99 (s, 2H, OCH_3), 3.75 (s, 2H, CH_2), 3.53 (s, 2H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.7$ (CO), 167.4 (COOCH_3), 147.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 140.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 130.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 124.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 52.7 (OCH_3), 49.2 (CH_2), 48.7 (CH_2) ppm.

Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu_3SnX .

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{Na}$: 260.0529 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$; found: 260.0532.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2980$ (m), 2937 (w), 2848 (w), 1716 (s), 1648 (w), 1600 (m), 1512 (s), 1493 (m), 1476 (m), 1476 (m), 1441 (w), 1419 (w), 1391 (m), 1369 (s), 1333 (s), 1271 (s), 1205 (s), 1154 (m), 1132 (m), 1108 (m), 1060 (m), 1027 (s), 976 (m), 954 (m), 917 (m), 855 (s), 811 (m), 731 (s), 698 (s), 669 (w), 631 (w), 620 (w), 576 (m), 523 (w), 482 (m), 450 (w), 424 (w) cm^{-1} .

Ethyl 4-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-oxobutanoate 110a

110a was obtained from 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline (200 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using toluene (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **110a** (103 mg, 0.41 mmol, 41%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1).

TLC $R_f = 0.23$ (pentane/EtOAc 5:1).

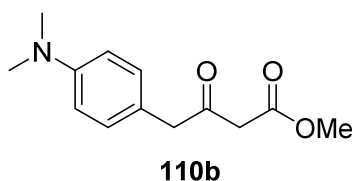
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.06$ (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, ArH), 6.70 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, ArH), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.70 (s, 2H, CH₂), 3.41 (s, 2H, CH₂), 2.93 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 201.6$ (CO), 167.5 (COOEt), 150.0 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 130.3 (^{Ar}C-H), 120.9 (^{Ar}C-alkyl), 113.1 (^{Ar}C-H), 61.4 (OCH₂), 49.5 (CH₂), 48.1 (CH₂), 40.7 (N(CH₃)₂), 14.2 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₄H₁₉NO₃H: 250.1442 [M+H]⁺; found: 250.1438.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2980$ (w), 2903 (w), 2802 (w), 1741 (s), 1712 (s), 1613 (s), 1566 (w), 1520 (s), 1478 (w), 1445 (m), 1409 (w), 1346 (m), 1312 (s), 1224 (s), 1191 (s), 1138 (s), 1093 (s), 1060 (s), 1028 (s), 946 (m), 803 (s), 745 (w), 700 (w), 639 (w), 623 (w), 581 (w), 536 (m), 475 (w) cm⁻¹.

Methyl 4-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-oxobutanoate 110b

110b was obtained from 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline (200 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using toluene (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **110b** (163 mg, 0.69 mmol, 69%) as yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1).

TLC $R_f = 0.21$ (pentane/EtOAc 5:1)

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.06$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ArH), 6.69 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ArH), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 3.69 (s, 2H, CH_2), 3.43 (s, 2H, CH_2), 2.93 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

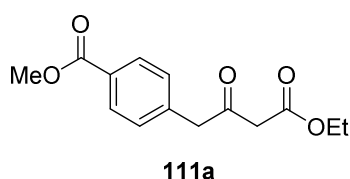
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 201.5$ (CO), 167.9 (COOCH_3), 150.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$), 130.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 120.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 113.1 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 52.4 (OCH_3), 49.5 (CH_2), 47.7 (CH_2), 40.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu_3SnX .

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{H}$: 236.1285 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found. 236.1281.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2951$ (w), 2891 (w), 2802 (w), 1744 (s), 1712 (s), 1650 (w), 1612 (s), 1566 (w), 1519 (s), 1480 (w), 1436 (m), 1403 (w), 1316 (s), 1225 (s), 1192 (s), 1162 (s), 1060 (s), 1013 (s), 945 (m), 812 (s), 699 (w), 641 (m), 625 (w), 587 (w), 522 (m), 476 (w), 413 (w) cm^{-1} .

Methyl 4-(4-ethoxy-2,4-dioxobutyl)benzoate 111a



111a was obtained from methyl 4-bromobenzoate (215 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **111a** (217 mg, 0.78 mmol, 78%) as yellow solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 8:1).

TLC $R_f = 0.34$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 43 °C (EtOAc).

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

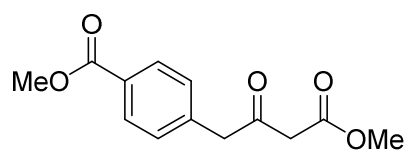
H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.01$ (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, ArH), 7.28 d, $J = 8.2$ Hz, 2H, ArH), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.90 (s, 2H, CH₂), 3.46 (s, 2H, CH₂), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 199.6$ (CO), 167.0 (COOR), 166.9 (COOR), 138.5 (^{Ar}C-alkyl), 130.2 (^{Ar}C-H), 129.8 (^{Ar}C-H), 129.5 (^{Ar}C-COOCH₃), 61.7 (OCH₂), 52.3 (OCH₃), 49.8 (CH₂), 48.7 (CH₂), 14.2 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₄H₁₆O₅Na: 287.0895 [M+Na]⁺; found: 287.0890.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2989$ (w), 2968 (w), 2954 (w), 2908 (w), 2887 (w), 1740 (s), 1707 (s), 1611 (m), 1575 (w), 1476 (w), 1450 (m), 1431 (m), 1408 (w), 1366 (w), 1344 (m), 1315 (w), 1305 (s), 1280 (s), 1263 (m), 1207 (m), 1187 (m), 1173 (m), 1128 (s), 1111 (m), 1059 (m), 1019 (m), 953 (m), 860 (m), 838 (w), 804 (w), 780 (w), 737 (m), 698 (m), 671 (m), 636 (w), 617 (w), 574 (m), 486 (m), 454 (w) cm⁻¹.

Methyl 4-(4-methoxy-2,4-dioxobutyl)benzoate 111b



111b

111b was obtained from methyl 4-bromobenzoate (215 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **111b** (172 mg, 0.68 mmol, 68%) as yellow solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 8:1).

TLC $R_f = 0.34$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 48 °C (EtOAc).

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

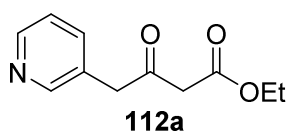
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.01$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, ^{Ar}H), 7.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, ^{Ar}H), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.90 (s, 2H, CH₂), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.48 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 199.5$ (CO), 167.5 (COOCH₃), 166.9 (COOCH₃), 138.4 (^{Ar}C-alkyl), 130.2 (^{Ar}C-H), 130.1 (^{Ar}C-H), 129.8 (^{Ar}C-COOCH₃), 52.6 (OCH₃), 52.3 (OCH₃), 49.8 (CH₂), 48.4 (CH₂) ppm.

Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu₃SnX.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₃H₁₄O₅Na: 273.0737 [M+Na]⁺; found: 273.0733.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 2905 (w), 1745 (s), 1710 (s), 1611 (w), 1576 (w), 1512 (m), 1433 (m), 1408 (m), 1338 (s), 1306 (m), 1272 (m), 1197 (w), 1175 (m), 1137 (m), 1109 (m), 1062 (m), 1020 (m), 998 (m), 961 (m), 857 (m), 839 (m), 806 (m), 782 (m), 743 (m), 703 (m), 672 (w), 636 (w), 622 (w), 573 (m), 482 (m), 453 (w), 416 (w) cm⁻¹.

Ethyl 3-oxo-4-(pyridin-3-yl)butanoate 112a

112a was obtained from 3-bromopyridine (158 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **112a** (106 mg, 0.54 mmol, 54%) as orange oil after silica gel flash column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH 50:1).

TLC $R_f = 0.1$ (pentane/EtOAc 1:1).

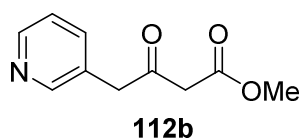
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.54$ (dd, $J = 4.8, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 8.45 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, ArH), 7.55 (dt, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 1H, ArH), $7.29 - 7.26$ (m, 1H, ArH), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.86 (s, 2H, CH₂), 3.50 (s, 2H, CH₂), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 199.4$ (CO), 167.0 (COOEt), 150.7 (^{Ar}C-H), 148.9 (^{Ar}C-H), 137.3 (^{Ar}C-H), 129.1 (^{Ar}C-alkyl), 123.6 (^{Ar}C-H), 61.8 (OCH₂), 48.9 (CH₂), 46.7 (CH₂), 14.2 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₁H₁₃NO₃H: 208.0968 [M+H]⁺; found: 208.0970.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3031$ (w), 2983 (m), 2935 (w), 2906 (w), 1740 (s), 1715 (s), 1655 (m), 1627 (m), 1595 (w), 1576 (m), 1479 (m), 1424 (s), 1367 (m), 1313 (s), 1260 (s), 1182 (s), 1155 (s), 1131 (s), 1095 (m), 1063 (m), 1026 (s), 936 (w), 836 (m), 784 (m), 712 (s), 673 (w), 627 (m), 606 (w), 541 (m), 469 (w), 444 (w) cm⁻¹.

Methyl 3-oxo-4-(pyridin-3-yl)butanoate 112b

112b was obtained from 3-bromopyridine (158 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **112b** (52 mg, 0.27 mmol, 27%) as orange oil after silica gel flash column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH 50:1).

TLC $R_f = 0.17$ (CH₂Cl₂/MeOH 50:1)

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

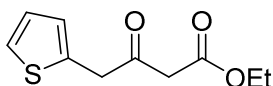
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.53$ (dd, $J = 4.8, 1.6$ Hz, 1H, ArH), 8.45 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.55 (ddd, $J = 7.8, 2.2, 1.7$ Hz, 1H, ArH), 7.29 - 7.26 (m, 1H, ArH), 3.86 (s, 2H, CH₂), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.52 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 199.2$ (CO), 167.4 (COOCH₃), 150.7 (^{Ar}C-H), 148.9 (^{Ar}C-H), 137.2 (^{Ar}C-H), 129.0 (^{Ar}C-alkyl), 123.6 (^{Ar}C-H), 52.6 (OCH₃), 48.6 (CH₂), 46.7 (CH₂) ppm.

Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu₃SnX.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₀H₁₁NO₃H: 194.0812 [M+H]⁺; found: 194.0813.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3031$ (w), 2999 (w), 2954 (w), 1743 (s), 1716 (s), 1654 (w), 1629 (w), 1596 (w), 1576 (w), 1480 (w), 1426 (m), 1407 (w), 1318 (s), 1261 (s), 1181 (s), 1152 (s), 1132 (s), 1102 (m), 1063 (m), 1042 (m), 1027 (m), 1011 (s), 864 (w), 835 (m), 802 (m), 756 (w), 676 (s), 627 (m), 606 (w), 542 (w) cm⁻¹.

Ethyl 3-oxo-4-(thiophen-2-yl)butanoate 113a**113a**

113a was obtained from 2-bromothiophene (163 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **113a** (169 mg, 0.79 mmol, 79%) as orange oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1).

TLC $R_f = 0.46$ (pentane/EtOAc 5:1).

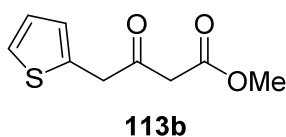
Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.24$ (dd, $J = 5.2, 1.2$ Hz, 1H, ArH), 6.98 (dd, $J = 5.2, 3.5$ Hz, 1H, ArH), 6.92-6.91 (m, 1H, ArH), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 4.03 (s, 2H, CH_2), 3.49 (s, 2H, CH_2), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 199.2$ (CO), 167.1 (COOEt), 134.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 127.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 125.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 61.7 (OCH_2), 48.1 (CH_2), 43.7 (CH_2), 14.2 (CH_2CH_3) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SH}$: 213.0580 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found: 213.0581.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2981$ (w), 2935 (w), 2873 (w), 1716 (s), 1652 (m), 1465 (w), 1437 (w), 1407 (m), 1367 (m), 1314 (s), 1233 (s), 1201 (s), 1157 (s), 1093 (m), 1060 (m), 1025 (s), 949 (w), 936 (w), 851 (m), 807 (m), 767 (w), 697 (s), 644 (w), 606 (w), 570 (w), 547 (m), 483 (m) cm^{-1} .

Methyl 3-oxo-4-(thiophen-2-yl)butanoate 113b

113b was obtained from 2-bromothiophene (163 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **113b** (148 mg, 0.74 mmol, 74%) as orange oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1).

TLC $R_f = 0.42$ (pentane/EtOAc 5:1).

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

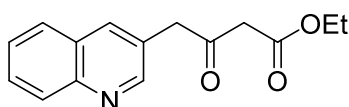
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.25$ (dd, $J = 5.2, 1.2$ Hz, 1H, ArH), 6.99 (dd, $J = 5.2, 3.4$ Hz, 1H, $^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 6.92-6.91 (m, 1H, ArH), 4.03 (s, 2H, CH_2), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.51 (s, 2H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 199.1$ (CO), 167.5 (COOCH_3), 134.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 127.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 125.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 52.6 (OCH_3), 47.8 (CH_2), 43.8 (CH_2) ppm.

Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu_3SnX .

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SH}$: 199.0423 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$; found: 199.0431.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2953$ (w), 1717 (s), 1435 (m), 1404 (m), 1319 (s), 1251 (s), 1203 (s), 1157 (s), 1080 (m), 1060 (m), 1039 (m), 1010 (m), 850 (m), 751 (w), 698 (s), 646 (w), 606 (w), 570 (w), 547 (m), 483 (m), 412 (w) cm^{-1} .

Ethyl 3-oxo-4-(quinolin-3-yl)butanoate 114a**114a**

114a was obtained from 3-bromoquinoline (208 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **103** (384 mg, 1.40 eq) to afford **114a** (150 mg, 0.55 mmol, 55%) as yellow solid after silica gel flash column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH 50:1).

TLC $R_f = 0.13$ (CH₂Cl₂/MeOH 50:1).

m.p. 41 °C (EtOAc).

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.76$ (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 8.10 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, ArH), 8.01 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, ArH), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 7.70 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.4$ Hz, 1H, ArH), 7.55 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.4$ Hz, 1H, ArH), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 4.06 (s, 2H, CH₂), 3.55 (s, 2H, CH₂), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

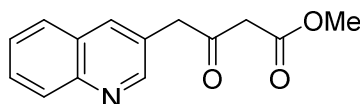
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 199.4$ (CO), 167.0 (COOEt), 151.8 (^{Ar}C-H), 147.5 (^{Ar}C_q), 136.5 (^{Ar}C-H), 129.6 (^{Ar}C-H), 129.5 (^{Ar}C-H), 128.0 (^{Ar}C-alkyl), 127.7 (^{Ar}C-H), 127.1 (^{Ar}C-H), 126.2 (^{Ar}C_q), 61.8 (OCH₂), 48.9 (CH₂), 46.9 (CH₂), 14.2 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₅H₁₅NO₃H: 258.1125 [M+H]⁺; found: 258.1131.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2983$ (w), 2941 (w), 2905 (w), 1738 (s), 1710 (s), 1623 (w), 1609 (w), 1571 (m), 1497 (m), 1476 (w), 1454 (w), 1414 (m), 1381 (w), 1364 (w), 1340 (m), 1327 (m), 1307 (m), 1264 (s), 1211 (m), 1189 (s), 1158 (w), 1141 (m), 1119 (m), 1066 (m), 1028 (s), 991 (w), 953 (m),

924 (w), 899 (w), 861 (w), 810 (w), 786 (s), 657 (m), 632 (m), 612 (m), 591 (m), 502 (m), 475 (m), 428 (w), 409 (m) cm⁻¹.

Methyl 3-oxo-4-(quinolin-3-yl)butanoate 114b



114b

114b was obtained from 3-bromoquinoline (208 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF (4.00 mL) and **104** (364 mg, 1.40 eq) to afford **114b** (151 mg, 0.58 mmol, 58%) as yellow solid after silica gel flash column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH 50:1).

TLC $R_f = 0.13$ (CH₂Cl₂/MeOH 50:1).

m.p. 48 °C (EtOAc).

Product was obtained as mixture of keto-enol tautomers. NMR data for the keto-form.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.75$ (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.10 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, ArH), 8.01 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, ArH), 7.79 (dd, $J = 8.2$, 1H, ArH), 7.71 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.4$ Hz, 1H, ArH), 7.55 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1H, ArH), 4.06 (s, 2H, CH₂), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.56 (s, 2H, CH₂) ppm.

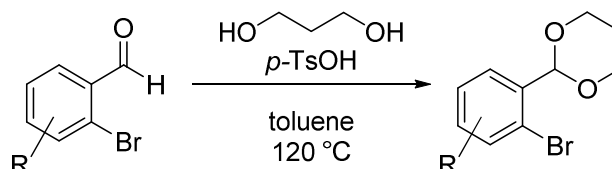
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 199.3$ (CO), 167.4 (COOCH₃), 151.8 (^{Ar}C-H), 147.5 (^{Ar}C_q), 136.5 (^{Ar}C-H), 129.6 (^{Ar}C-H), 129.5 (^{Ar}C-H), 128.0 (^{Ar}C-alkyl), 127.7 (^{Ar}C-H), 127.1 (^{Ar}C-H), 126.2 (^{Ar}C_q), 52.7 (OCH₃), 48.7 (CH₂), 46.9 (CH₂) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₅H₁₅NO₃H: 244.0968 [M+H]⁺; found: 244.0975.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2953$ (w), 1740 (s), 1717 (s), 1435 (m), 1404 (m), 1319 (s), 1251 (s), 1203 (s), 1157 (s), 1080 (m), 1060 (m), 1039 (m), 1010 (s),

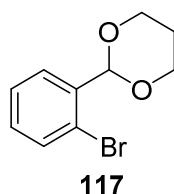
850 (m), 751 (w), 698 (s), 646 (w), 606 (w), 570 (w), 547 (m), 438 (m),
412 (w) cm^{-1} .

7.2.5 Preparation of cyclic 2-bromo-benzaldehyde acetals



General method D: To a solution of 2-bromobenzaldehyde in toluene (0.50 M) was added propane-1,3-diol (1.10 eq) and *p*-TsOH (0.10 eq). The mixture was heated at 120 °C with azeotropic removal of water. After cooling to r.t., the organic phase was washed with sat. aqueous NaCl and dried over MgSO_4 . Concentration and purification by silica gel flash column chromatography using pentane/EtOAc as eluent yielded the product.

2-(2-Bromophenyl)-1,3-dioxane **117**^[114]



117 was prepared from 2-bromobenzaldehyde (1.83 g, 10 mmol, 1.00 eq) following general method D to afford **117** (2.41, 9.91 mmol, 99%) as colourless crystalline solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 10:1).

m.p. 137 °C (EtOAc).

TLC $R_f = 0.74$ (pentane/EtOAc 5:1).

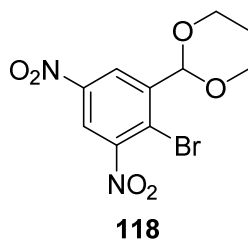
¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.69$ (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H, ArH), 7.53 (dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, ArH), 7.33 (dt, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, ArH), 7.19 (dt, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 1H, ^{Ar}H), 5.76 (s, 1H, CH), 4.28-4.25 (m, 2H, OCH_2), 4.06-4.00 (m, 2H, OCH_2), 2.30-2.20 (m, 1H, CH_2), 1.47-1.43 (m, 1H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.7$ ($^{\text{Ar}}\text{C-Alkyl}$), 132.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 130.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 128.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 122.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-Br}$), 101.1 (CH), 67.7 (OCH_2), 25.9 (CH_2) ppm.

HR-MS(ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 264.9835, found: 264.9839.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2973$ (m), 2923 (m), 2862 (m), 1593 (w), 1570 (w), 1475 (w), 1467 (w), 1458 (w), 1434 (m), 1421 (w), 1385 (w), 1369 (w), 1288 (w), 1268 (w), 1232 (w), 1208 (m), 1157 (w), 1144 (w), 1120 (w), 1092 (s), 1044 (w), 1026 (w), 1003 (s), 985 (s), 957 (m), 946 (m), 923 (w), 892 (w), 876 (w), 862 (w), 841 (w), 755 (s), 681 (w), 641 (w), 632 (w), 469 (m), 447 (w), 407 (w) cm^{-1} .

2-(2-Bromo-3,5-dinitrophenyl)-1,3-dioxane 118



118 was prepared from **97** (15.0 g, 54.5 mmol, 1.00 eq) following general method D to afford **118** (17.9 g, 53.9 mmol, 99%) as pale yellow solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 4:1).

TLC $R_f = 0.39$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p.: 139°C (EtOAc).

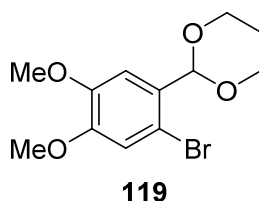
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.74 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, ArH), 8.51 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, ArH), 5.82 (s, 1H, CH), 4.35-4.29 (m, 2H, CH_2), 4.05 (td, $J = 12.4, 2.4$ Hz, 2H, CH_2), 2.37-2.20 (m, 1H, CH_2), 1.56-1.49 (m, 1H, Acetal- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 151.1 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 147.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 142.9 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 125.9 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 121.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-Br}$), 120.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 99.1 (CH), 67.8 (OCH_2), 25.5 (CH_2) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_6$: 330.9565, found: 330.9554.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3090 (m), 3003 (w), 2990 (w), 2970 (w), 2938 (w), 2923 (w), 2873 (w), 2852 (m), 1800 (w), 1610 (m), 1586 (m), 1543 (s), 1526 (s), 1468 (w), 1460 (w), 1434 (m), 1356 (s), 1337 (s), 1296 (m), 1275 (m), 1233 (m), 1188 (s), 1149 (s), 1103 (s), 1044 (s), 1013 (s), 969 (m), 929 (m), 918 (m), 903 (m), 893 (m), 861 (m), 816 (m), 764 (w), 736 (m), 720 (m), 688 (m), 654 (m), 616 (w), 561 (w), 520 (m), 499 (m), 473 (m), 452 (m) cm^{-1} .

2-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-1,3-dioxane 119^[115]



119 was prepared from 2-bromo-4,5-dimethoxybenzaldehyde (2.45 g, 10.0 mmol, 1.00 eq) following general method D to afford **119** (2.65 g, 8.74 mmol, 87%) as colourless solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1).

TLC R_f = (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 91 °C (EtOAc).

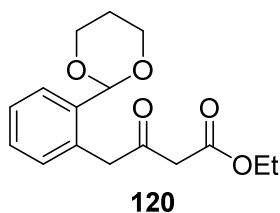
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 7.19 (s, 1H, ArH), 6.97 (s, 1H, ArH), 5.69 (s, 1H, CH), 4.27-4.24 (m, 2H, OCH_2), 4.04-3.99 (m, 2H, OCH_2), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 2.29-2.19 (m, 1H, CH_2), 1.46-1.42 (m, 1H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 149.9 ($^{\text{Ar}}\text{C-OCH}_3$), 148.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-OCH}_3$), 130.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 115.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 112.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 110.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-Br}$), 101.1 (CH), 67.7 (OCH_2), 56.3 (OCH_3), 56.1 (OCH_3), 25.8 (CH_2) ppm.

HR-MS(ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{H} [\text{M}+\text{H}]^+$: 303.0226, found: 303.0225.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2972$ (m), 2923 (w), 2861 (m), 1592 (m), 1570 (m), 1503 (m), 1459 (m), 1435 (m), 1385 (m), 1377 (m), 1341 (w), 1327 (w), 1267 (m), 1233 (m), 1209 (m), 1159 (w), 1144 (m), 1120 (w), 1094 (s), 1044 (m), 1024 (w), 1001 (s), 986 (s), 959 (m), 946 (m), 924 (w), 893 (w), 873 (m), 860 (m), 840 (m), 814 (m), 757 (s), 681 (m), 642 (m), 631 (m), 602 (w), 469 (m), 447 (m), 408 (m) cm^{-1} .

Ethyl 4-(2-(1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-3-oxobutanoate **120**



120 was obtained from **117** (486 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF and **103** (768 mg, 1.40 eq) to afford **120** (419 mg, 1.43 mmol, 71%) as pale yellow oil after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1).

TLC $R_f = 0.17$ (pentane/EtOAc 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52$ (dd, $J = 6.9, 1.9$ Hz, 1H, ArH), 7.34-7.28 (m, 2H, ArH), 7.21 (dd, $J = 6.9, 1.9$ Hz, 1H, ArH), 5.48 (s, 1H, CH), 4.22-4.18 (m, 2H, OCH_2 -acetal), 4.16 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 3.96 (s, 2H, OCH_2 -acetal), 3.95-3.89 (m, 2H, CH_2), 3.35 (s, 2H, CH_2), 2.26-2.17 (m, 1H, CH_2 -acetal), 1.45-1.42 (m, 1H, CH_2 -acetal), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

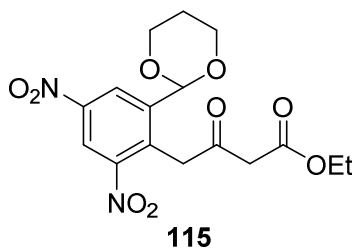
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 201.3$ (CO), 167.8 (COOEt), 137.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 132.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-alkyl}$), 132.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 129.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.5

(^{Ar}C-H), 101.4 (CH), 67.3 (OCH₂-acetal), 61.3 (OCH₂CH₃), 48.1 (CH₂), 48.1 (CH₂), 25.7 (CH₂-acetal), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₁₆H₂₀O₅Na: 315.1203 [M+Na]⁺; found: 315.1209.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2931 (w), 2854 (w), 1740 (s), 1714 (s), 1647 (w), 1607 (w), 1457 (w), 1427 (m), 1398 (m), 1368 (m), 1312 (m), 1275 (s), 1260 (m), 1236 (m), 1193 (m), 1146 (m), 1095 (s), 1048 (m), 1029 (s), 1010 (s), 986 (s), 947 (m), 927 (w), 893 (w), 851 (w), 825 (w), 801 (w), 754 (s), 664 (w), 643 (w), 558 (w), 478 (w), 459 (w) cm⁻¹.

Ethyl 4-(2-(1,3-dioxan-2-yl)-4,6-dinitrophenyl)-3-oxobutanoate **115**



115 was obtained from **118** (666 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF and **103** to afford **115** (634 mg, 1.66 mmol, 83%) as brown solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:1).

TLC *R_f* = 0.10 (pentane/EtOAc 1:1).

m.p. 125 ° C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.83 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH), 8.78 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH), 5.61 (s, 1H, CH), 4.52 (s, 2H, CH₂), 4.32 - 4.27 (m, 2H, OCH₂-acetal), 4.25 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.07 - 3.98 (m, 2H, OCH₂-acetal), 3.62 (s, 2H, CH₂), 2.34 - 2.17 (m, 1H, CH₂-acetal), 1.54 - 1.48 (m, 1H, CH₂-acetal), 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

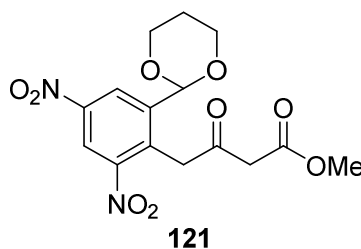
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 196.9 (CO), 167.2 (COOEt), 150.4 (^{Ar}C-NO₂), 147.0 (^{Ar}C-NO₂), 142.4 (^{Ar}C-alkyl), 134.7 (^{Ar}C-alkyl), 126.2 (^{Ar}C-H),

120.5 (^{Ar}C-H), 98.2 (CH), 67.7 (OCH₂-acetal), 61.9 (OCH₂), 49.0 (CH₂), 42.7 (CH₂), 25.4 (CH₂-acetal), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+): m/z calcd. for C₁₆H₁₈N₂O₉Na: 405.0905 [M+Na]⁺; found: 405.0906.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3117 (w), 3094 (w), 2986 (w), 2959 (w), 2941 (w), 2874 (w), 1743 (s), 1712 (s), 1617 (m), 1599 (m), 1531 (s), 1464 (m), 1436 (m), 1412 (m), 1216 (m), 1185 (m), 1151 (m), 1106 (s), 1088 (m), 1067 (s), 1047 (m), 1005 (m), 976 (m), 963 (m), 934 (m), 914 (m), 900 (m), 859 (m), 833 (w), 818 (m), 810 (m), 739 (m), 710 (m), 652 (m), 640 (m), 585 (m), 550 (m), 467 (m), 428 (w) cm⁻¹.

Methyl 4-(2-(1,3-dioxan-2-yl)-4,6-dinitrophenyl)-3-oxobutanoate **121**



121 was obtained from **118** (4.00 g, 12.0 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF and **104** to afford **121** (2.89 g, 7.85 mmol, 65%) as brown solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:1).

TLC R_f = 0.33 (pentane/EtOAc 1:1).

m.p. 126 °C (EtOAc).

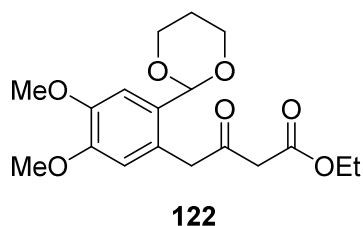
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (d, J = 2.5 Hz, 1H, ArH), 8.78 (d, J = 2.4, 1H, ArH), 5.61 (s, 1H, Acetal-H), 4.52 (s, 2H, ^{Ar}CH₂-CO), 4.32-4.29 (m, 2H, Acetal-H), 4.06-4.00 (m, 2H, Acetal-H), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.65 (s, 2H, CO-CH₂-CO), 2.31-2.21 (m, 1H, Acetal-H), 1.55-1.51 (m, 1H, Acetal-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 196.9 (CO), 167.6 (COOMe), 150.3 (^{Ar}C-NO₂), 146.9 (^{Ar}C-NO₂), 142.4 (^{Ar}C_q), 134.7 (^{Ar}C_q), 126.3 (C-^{Ar}H), 98.2 (C-Acetal), 67.7 (C-Acetal), 52.8 (OCH₃), 48.7 (CH₂), 42.7 (CH₂), 25.4 (CH₂) ppm.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₁₅H₁₆N₂O₉Na: 391.0748 [M+Na]⁺; found: 391.0751.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3092 (w), 3000 (w), 2972 (w), 2952 (w), 2917 (w), 2875 (w), 1748 (m), 1714 (w), 1616 (w), 1598 (w), 1530 (s), 1462 (w), 1440 (m), 1399 (w), 1348 (w), 1332 (s), 1269 (m), 1240 (w), 1183 (m), 1151 (m), 1107 (s), 1067 (m), 1030 (w), 1007 (m), 968 (w), 935 (w), 916 (m), 859 (w), 817 (m), 760 (w), 737 (m), 711 (w), 652 (w), 589 (w), 553 (w), 464 (w), 416 (w) cm⁻¹.

Ethyl 4-(2-(1,3-dioxan-2-yl)-4,5-dimethoxyphenyl)-3-oxobutanoate **122**



122 was obtained from **119** (606 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) following general method C using THF to afford ethyl **122** (398 mg, 1.12 mmol, 56%) as white solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:1).

TLC R_f = 0.10 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 80 °C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (s, 1H, ArH), 6.69 (s, 1H, ArH), 5.44 (s, 1H, CH), 4.22-4.18 (m, 2H, OCH₂-acetal), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 3.94-3.89 (m, 2H, OCH₂-acetal), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (s, 2H, CH₂), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.37 (s, CH₂) 2.25-2.15 (m, 1H, CH₂-

acetal), 1.44-1.41 (m, 1H, CH₂-acetal), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

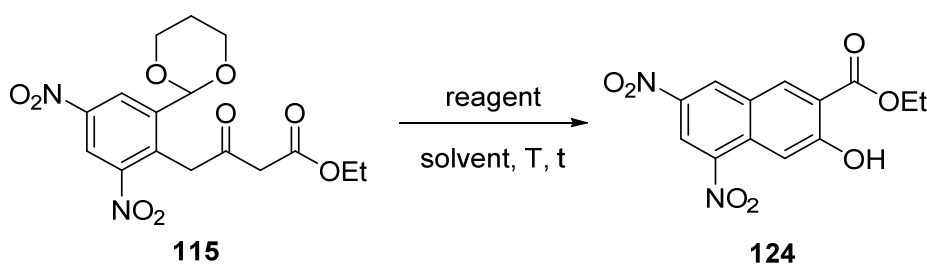
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 201.6 (CO), 167.8 (COOEt), 149.2 (^{Ar}C-OCH₃), 148.2 (^{Ar}C-OCH₃), 129.9 (^{Ar}C-alkyl), 124.4 (^{Ar}C-alkyl), 114.5 (^{Ar}C-H), 110.3 (^{Ar}C-H), 100.7 (CH), 67.4 (OCH₂-acetal), 61.3 (OCH₂CH₃), 56.2 (OCH₃), 56.1 (OCH₃), 47.8 (CH₂), 47.5 (CH₂), 25.7 (CH₂-acetal), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

Additional signals in the aliphatic region can be attributed to trace impurities of Bu₃SnX.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₁₈H₂₄O₇Na: 375.1414 [M+Na]⁺; found: 375.1424.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2988 (w), 2961 (w), 2938 (m), 2914 (w), 2859 (w), 2831 (w), 1734 (s), 1708 (s), 1609 (m), 1522 (m), 1450 (m), 1429 (w), 1406 (m), 1396 (m), 1372 (m), 1347 (w), 1327 (m), 1304 (m), 1286 (m), 1262 (s), 1223 (m), 1204 (m), 1192 (s), 1151 (m), 1114 (s), 1086 (m), 1067 (m), 1049 (m), 1028 (m), 1003 (s), 976 (m), 965 (w), 951 (m), 929 (m), 899 (w), 886 (w), 866 (m), 850 (w), 818 (w), 771 (w), 758 (m), 655 (m), 616 (m), 563 (m), 510 (m), 486 (m), 444 (m) cm⁻¹.

7.2.6 Optimization of reaction conditions for the deprotective aromatization



General method E: Diketoacetal (1.00 eq) was suspended/dissolved in the given reagent/solvent mixture (0.10 M). The mixture was heated at the indicated temperature for the given time. After cooling to r.t., the mixture was neutralized using sat. aqueous NaHCO₃. Extraction with EtOAc, concentration and drying of the organic phase over MgSO₄ yielded the crude product which was purified using column chromatography. The conditions described under entry 8 are further on referred to as general method E.

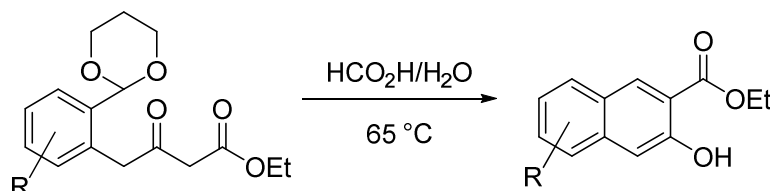
Experimenteller Teil

Table 9: Optimization of deprotective aromatization.

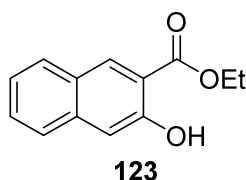
entry	reagent	solvent	Time (h)	Temp (°C)	yield ^a [%]
1	AcOH/piperidine	benzene	24	80	decomp.
2	80% AcOH	H ₂ O	24	100	27% (0.02 mmol, 7 mg)
3	80% AcOH	H ₂ O	24	90	45% (0.05 mmol, 15 mg)
4	80% AcOH	H ₂ O	24	75	32% (0.03 mmol, 10 mg)
5	<i>p</i> TsOH (cat.)	toluene/H ₂ O	6	120	no reaction
6	37% HCl (5.00 eq)	THF	3	45	decomp.
7	TFA	THF	6	45	decomp.
8	80% HCO ₂ H	H ₂ O	3	65	88 (0.09 mmol, 29 mg)

Test reactions were run in 0.11 mmol (50 mg) scale. ^aYield of isolated product.

7.2.7 Deprotective aromatization of diketoacetals



Ethyl 3-hydroxy-2-naphthoate **123**^[116]



123 was obtained from **120** (292 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq), following general method E using HCO₂H/H₂O (8.00 mL/2.00 mL) to afford **123** (171 mg, 0.79 mmol, 79%) as white solid after silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1).

TLC $R_f = 0.56$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 80 °C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.52$ (s, 1H, OH), 8.49 (s, 1H, ArH), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.49 (ddd, $J = 8.2,$

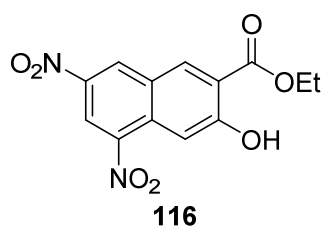
6.8, 1.1 Hz, 1H, ArH), 7.34-7.29 (m, 1H), 7.31 (s, 1H, ArH), 4.49 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 1.48 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.1$ (COOEt), 156.6 (^{Ar}C-OH), 138.0 (^{Ar}C_q), 132.5 (^{Ar}C-H), 129.3 (^{Ar}C-H), 129.2 (^{Ar}C-H), 127.2 (^{Ar}C_q), 126.5 (^{Ar}C-H), 124.0 (^{Ar}C-H), 114.6 (^{Ar}C-COOEt), 111.8 (^{Ar}C-H), 61.9 (OCH₂), 14.4 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₃H₁₂O₃H: 217.0859 [M+H]⁺; found: 217.0866.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3143$ (m, br), 3056 (w), 2990 (w), 2962 (w), 2937 (w), 2914 (w), 2858 (w), 2832 (w), 1734 (m) 1708 (m), 1673 (s), 1632 (m), 1609 (m), 1581 (m), 1571 (w), 1518 (m), 1479 (w), 1460 (w), 1409 (m), 1395 (m), 1381 (m), 1371 (m), 1350 (s), 1284 (s), 1206 (s), 1166 (m), 1152 (m), 1134 (m), 1114 (s), 1069 (s), 1005 (s), 957 (m), 930 (m), 914 (m), 897 (w), 884 (w), 866 (m), 850 (m), 830 (m), 818 (w), 788 (w), 752 (m), 735 (w), 697 (w), 656 (s), 638 (m), 619 (w), 608 (w), 597 (w), 563 (w), 510 (w), 474 (m), 428 (m) cm⁻¹.

Ethyl 3-hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthoate **116**



116 was obtained from **115** (382 mg, 1.00 mmol) following general method E using HCO₂H/H₂O (8.00 mL/2.00 mL) to afford **116** (271 mg, 0.88 mmol, 88%) as crystalline orange solid after column chromatography (toluene/EtOAc 5:1).

TLC $R_f = 0.28$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 190 °C (EtOAc).

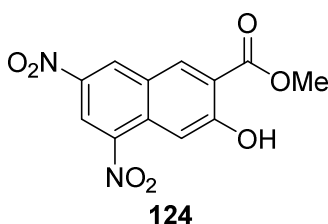
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 11.22 (s, 1H, OH), 9.10 (d, J = 2.1 Hz, 1H, ArH), 9.06 (d, J = 2.1 Hz, 1H, ArH), 8.81 (s, 1H, ArH), 8.23 (s, 1H, ArH), 4.57 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 1.52 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 168.5 (CO), 162.9 (^{Ar}C-OH), 145.0 (^{Ar}C-NO₂), 141.7 (^{Ar}C-NO₂), 135.6 (^{Ar}C-H), 131.9 (^{Ar}C_q), 131.6 (^{Ar}C-H), 126.8 (^{Ar}C_q), 121.3 (^{Ar}C-H), 117.7 (^{Ar}C-COOEt), 109.9 (^{Ar}C-H), 63.3 (OCH₂), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for C₁₃H₁₀N₂O₇: 306.0488; found: 306.0483.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3109 (m, br), 3086 (m, br), 2989 (m), 1683 (s), 1621 (m), 1585 (m), 1528 (s), 1506 (s), 1469 (m), 1447 (m), 1426 (m), 1375 (s), 1322 (s), 1288 (s), 1252 (s), 1226 (s), 1197 (s), 1156 (s), 1106 (s), 1084 (s), 1006 (s), 947 (m), 926 (m), 915 (m), 894 (m), 872 (m), 859 (m), 837 (m), 804 (m), 792 (m), 775 (m), 740 (m), 727 (s), 702 (m), 646 (m), 615 (m), 548 (m), 532 (m), 503 (s), 436 (w) cm⁻¹.

Methyl 3-hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthoate **124**



124 was obtained from **121** (2.89 g, 7.85 mmol, 1.00 eq) following general method E using HCO₂H/H₂O (62.0 mL/18.0 mL) to afford methyl **124** (2.20 g, 7.53 mmol, 96%) as crystalline orange solid after column chromatography (pentane/EtOAc 1:1).

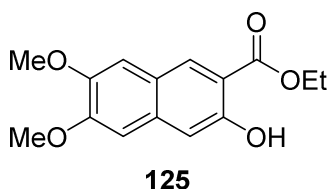
TLC R_f = 0.37 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 212 °C (EtOAc).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$	(500 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.12$ (s, 1H, OH), 9.11 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 9.05 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.82 (s, 1H, ArH), 8.24 (s, 1H, ArH), 4.12 (s, 3H, OMe) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$	(125 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.9$ (COOMe), 162.7 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 147.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 145.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 135.7 (ArH), 131.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 131.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 126.8 (C_q), 121.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 117.5 (C_q), 110.0 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 53.7 (OCH ₃) ppm.
HR-MS(ESI-)	m/z calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_7$: 291.0248 [M-H] ⁻ ; found: 291.0269.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu} = 3132$ (w), 3066 (w), 2968 (w), 2853 (w), 1846 (w), 1807 (w), 1686 (m), 1623 (m), 1582 (w), 1525 (w), 1502 (s), 1434 (m), 1385 (w), 1335 (s), 1294 (s), 1249 (w), 1226 (w), 1201 (m), 1159 (w), 1108 (w), 1084 (w), 999 (w), 939 (w), 923 (m), 871 (m), 823 (w), 791 (m), 758 (w), 738 (w), 717 (w), 697 (m), 646 (w), 614 (w), 547 (w), 527 (w), 504 (m), 466 (w) cm^{-1} .

Ethyl 3-hydroxy-6,7-dimethoxy-2-naphthoate **125**



125 was obtained from **122** (352 mg, 1.00 mmol) following general method E using $\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ (8.00 mL/2.00 mL) to afford **125** (125 mg, 0.45 mmol, 45%) as crystalline yellow solid after column chromatography (pentane/EtOAc 3:1).

TLC $R_f = 0.38$ (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 129 °C (EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.47$ (s, 1H, OH), 8.30 (s, 1H, ArH), 7.16 (s, 1H, ArH), 7.06 (s, 1H, ArH), 6.94 (s, 1H, ArH), 4.46 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H,

OCH₂), 4.00 (OCH₃), 3.96 (OCH₃), 1.46 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

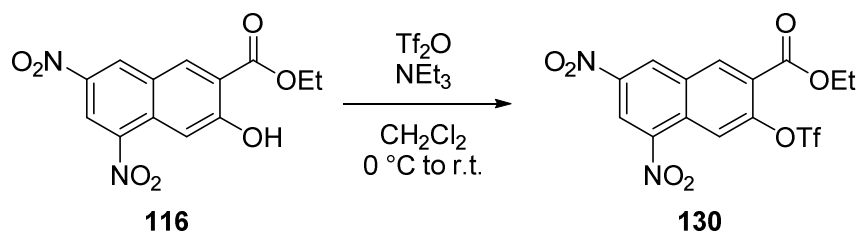
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 170.2 (COOEt), 156.2 (^{Ar}C-OH), 152.6 (^{Ar}C-OCH₃), 148.4 (^{Ar}C-OCH₃), 134.9 (^{Ar}C_q), 130.1 (^{Ar}C-H), 122.7 (^{Ar}C_q), 112.3 (^{Ar}C-COOEt), 110.7 (^{Ar}C-H), 107.2 (^{Ar}C-H), 104.6 (^{Ar}C-H), 61.6 (OCH₂), 56.1 (OCH₃), 56.0 (OCH₃), 14.4 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₁₅H₁₆O₅H: 277.1071 [M+H]⁺; found: 277.1074.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3138 (m, br), 3098 (w), 3059 (w), 3007 (w), 2988 (w), 2962 (m), 2936 (m), 2915 (m), 2858 (m), 2832 (w), 1734 (s), 1708 (m), 1668 (m), 1632 (m), 1610 (m), 1581 (m), 1521 (m), 1493 (m), 1466 (m), 1451 (m), 1430 (m), 1407 (m), 1370 (m), 1347 (m), 1328 (m), 1303 (m), 1287 (s), 1267 (s), 1223 (s), 1205 (s), 1192 (s), 1164 (s), 1149 (s), 1113 (m), 1085 (m), 1068 (m), 1050 (s), 1004 (m), 965 (m), 951 (m), 929 (m), 896 (m), 882 (m), 867 (m), 850 (m), 882 (m), 867 (m), 850 (w), 828 (m), 818 (m), 759 (m), 739 (m), 699 (m), 655 (m), 638 (m), 617 (w), 607 (w), 564 (m), 509 (m), 487 (m), 472 (m), 445 (w), 423 (m), 409 (w) cm⁻¹.

7.3 Derivatization of naphthalene derivatives

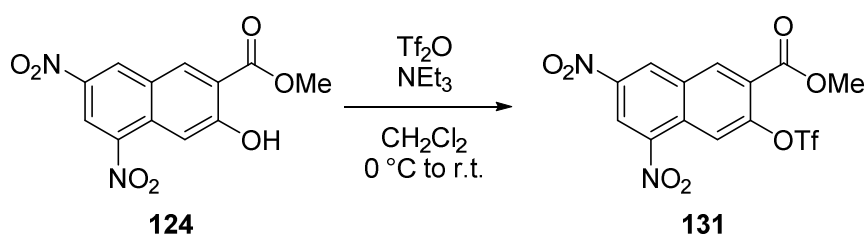
Ethyl 5,7-dinitro-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2-naphthoate **130**



116	[M 306.32]	1.00eq	3.62 mmol	1.11 g
NEt ₃	[M 101.19]	1.50eq	5.43 mmol	550 mg
Tf ₂ O	[M 282.14]	1.40 eq	5.07 mmol	1.43 g
CH ₂ Cl ₂				36.0 mL

To a solution of **116** (1.11 g, 3.62 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (36.0 mL) was added NEt₃ (550 mg, 5.43 mmol, 1.50 eq). At 0 °C, Tf₂O (1.43 g, 5.07 mmol, 1.40 eq) was added dropwise. After stirring for 1.5 h sat. aqueous NH₄Cl was added. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (30.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (30.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 4:1) to yield **130** (1.49 g, 3.40 mmol, 94%) as yellow solid.

TLC	R _f = 0.27 (pentane/EtOAc 5:1).
m.p.	119 °C (EtOAc).
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 9.28 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H, ArH), 9.23 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H, ArH), 9.00 (s, 1H, ArH), 8.80 (s, 1H, ArH), 4.57 (q, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H, OCH ₂), 1.50 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 3H, CH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 162.4 (COOEt), 149.9 (^{Ar} C-NO ₂), 145.1 (^{Ar} C-NO ₂), 136.9 (^{Ar} C-H), 131.8 (^{Ar} C _q), 130.8 (^{Ar} C-H), 129.4 (^{Ar} C _q), 126.8 (^{Ar} C _q), 121.4 (^{Ar} C-H), 120.2 (^{Ar} C _q), 118.9 (^{Ar} C-H), 118.9 (q, <i>J</i> = 321 Hz, CF ₃), 63.5 (CH ₂ CH ₃), 14.2 (CH ₂ CH ₃) ppm.
¹⁹F-NMR	(282 MHz, CDCl ₃): δ = -72.53 ppm.
HR-MS(ESI+)	<i>m/z</i> calcd. for C ₁₄ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₉ SNa: 460.9889 [M+Na] ⁺ ; found: 460.9873.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu}$ = 3081 (m), 2998 (w), 1698 (s), 1638 (m), 1611 (w), 1587 (m), 1543 (s), 1499 (w), 1472 (w), 1432 (s), 1370 (w), 1335 (s), 1299 (m), 1276 (s), 1247, 1227 (s), 1205 (s), 1186 (s), 1157 (s), 1130 (m), 1101 (s), 1062 (m), 1010 (m), 990 (s), 955 (m), 928 (m), 897 (s), 882 (s), 859 (m), 839 (w), 811 (m), 798 (m), 785 (s), 768 (m), 740 (w), 721 (s), 698 (m), 672 (m), 646 (m), 600 (s), 511 (m), 495 (m) cm ⁻¹ .

Methyl 5,7-dinitro-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2-naphthoate 131


124	[M 292.20]	1.00 eq	6.07 mmol	1.77 g
NEt ₃	[M 101.19]	1.50 eq	9.11 mmol	920 mg
Tf ₂ O	[M 282.14]	1.40 eq	8.86 mmol	2.50 g
CH ₂ Cl ₂				61.0 mL

To a solution of **124** (1.77 g, 6.07 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (61.0 mL) was added NEt₃ (920 mg, 9.11 mmol, 1.50 eq). At 0 °C Tf₂O (2.50 g, 8.86 mmol, 1.40 eq) was added dropwise. After stirring for 1.5 h sat. aqueous NH₄Cl was added. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (50.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (50.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent in vacuo afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1 to 3:1) to yield **131** (2.25 g, 5.30 mmol, 87%) as yellow solid.

TLC R_f = 0.64 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 119 °C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.28 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, ArH), 9.23-9.22 (m, 1H, ArH.), 9.01 (s, 1H, ArH), 8.81 (s, 1H, ArH), 4.09 (s, 3H, OMe) ppm.

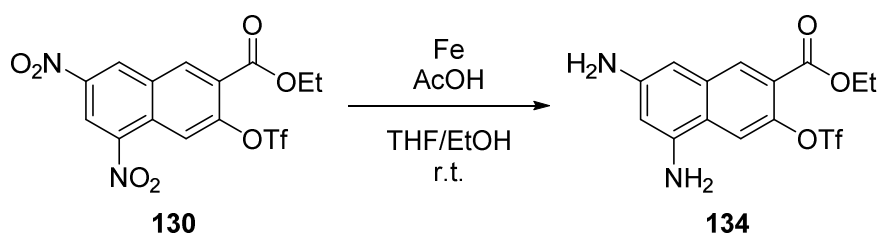
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 162.8 (COOMe), 149.9 (^{Ar}C_q), 146.4 (^{Ar}C-NO₂), 145.1 (^{Ar}C-NO₂), 137.1 (^{Ar}C-H), 131.8 (^{Ar}C_q), 130.8 (^{Ar}C-H), 129.5 (^{Ar}C_q), 126.3 (^{Ar}C_q), 121.5 (^{Ar}C-H), 119.2 (^{Ar}C-H), 119.0 (q, *J* = 312.4 Hz, CF₃), 53.7 (OMe) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -72.70 ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $C_{13}H_7F_3N_2O_9S$: 423.9824 $[M+Na]^+$; found: 423.9808.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3110 (w), 3083 (w), 3029 (w), 2965 (w), 2926 (w), 2882 (w), 1707 (s), 1639 (m), 1611 (w), 1587 (w), 1539 (s), 1501 (w), 1431 (s), 1336 (s), 1299 (w), 1280 (m), 1207 (m), 1185 (w), 1155 (w), 1129 (s), 1097 (w), 1065 (w), 1002 (w), 924 (m), 895 (s), 876 (w), 812 (w), 793 (m), 720 (s), 700 (w), 670 (m), 646 (w), 599 (s), 511 (m), 498 (w), 432 (w) cm^{-1} .

Ethyl 5,7-diamino-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2-naphthoate **134**



130	[M 424.26]	1.00 eq	4.71 mmol	2.00 g
Fe	[M 55.84]	20.0 eq	94.2 mmol	5.26 g
AcOH	[M 60.05]	20.0 eq	94.2 mmol	5.66 g
THF				31.0 mL
EtOH				15.0 mL

To a solution of **130** (2.00 g, 4.71 mmol, 1.00 eq) in THF/EtOH (31.0/15.0 mL) was added Fe (5.26 g, 91.2 mmol, 20.0 eq) and AcOH (5.66 g, 91.2 mmol, 20.0 eq). After stirring for 20 h at r.t., the mixture was filtered through Celite[®]. The filtrate was washed with sat. aqueous Na_2CO_3 and sat. aqueous NaCl (50.0 mL respectively) and dried ($MgSO_4$). The solvent was removed *in vacuo* to afford the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:1.5) to yield **134** (1.47 g, 4.03 mmol, 85%) as bright yellow solid.

TLC R_f = 0.28 (pentane/EtOAc 1:1).

m.p. 129 °C (EtOAc).

Experimenteller Teil

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (s, 1H, ArH), 7.48 (s, 1H, ArH), 6.58 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 6.38 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 4.47 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 4.08 (s, 2H, NH₂), 3.92 (s, 2H, NH₂), 1.44 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

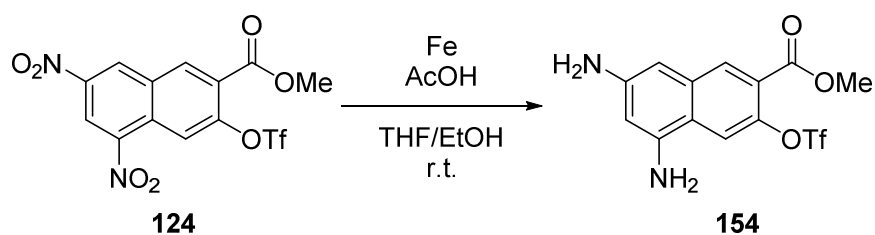
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 164.5 (COOEt), 146.9 (^{Ar}C-O), 143.5 (^{Ar}C-NH₂), 141.6 (^{Ar}NH₂), 134.5 (^{Ar}C_q), 132.7 (^{Ar}C-H), 122.7 (^{Ar}C_q), 119.5 (^{Ar}C_q), 119.0 (q, J = 321 Hz, CF₃), 115.0 (^{Ar}C-H), 104.6 (^{Ar}C-H), 101.3 (^{Ar}C-H), 62.1 (OCH₂), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -73.05 ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₄H₁₃F₃N₂O₅SH: 379.0570 [M+H]⁺; found: 379.0580.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3465 (m), 3435 (w), 3355 (m), 3234 (w, br), 2984 (w), 1705 (m), 1632 (m), 1603 (m), 1571 (w), 1515 (w), 1453 (m), 1419 (s), 1394 (m), 1367 (m), 1335 (m), 1296 (m), 1277 (s), 1210 (s), 1154 (s), 1132 (s), 1081 (m), 1026 (m), 1001 (m), 900 (s), 879 (m), 865 (m), 843 (s), 807 (m), 763 (s), 752 (m), 712 (w), 676 (w), 644 (m), 604 (m), 589 (m), 549 (m), 516 (w), 499 (w), 467 (w), 446 (m) cm⁻¹.

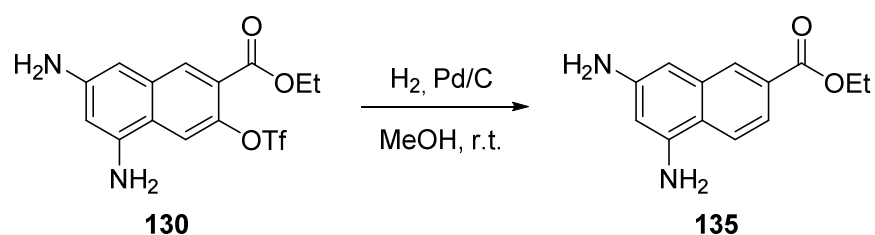
Methyl 5,7-diamino-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2-naphthoate 154



154	[M 424.26]	1.00 eq	0.47 mmol	200 mg
Fe	[M 55.84]	20.0 eq	9.42 mmol	526 mg
AcOH	[M 60.05]	20.0 eq	9.42 mmol	566 mg
THF				3.10 mL
EtOH				1.60 mL

To a solution of **124** (200 mg, 0.47 mmol, 1.00 eq) in THF/EtOH (3.10/1.60 mL) was added Fe (526 mg, 9.12 mmol, 20.0 eq) and AcOH (566 mg, 9.12 mmol, 20.0 eq). After stirring for 20 h at r.t., the mixture was filtered through Celite[®]. The filtrate was washed with sat. aqueous Na₂CO₃ and sat. aqueous NaCl (10.0 mL respectively) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* to afford the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc, 1:1.5) to yield **154** (119 mg, 0.33 mmol, 69%) as bright yellow solid.

TLC	R _f = 0.44 (pentane/EtOAc 1:2).
m.p.	110 °C (EtOAc).
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 8.27 (s, 1H, ArH), 7.49 (s, 1H, ArH), 6.58 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 6.39 (d, J = 2.1 Hz, 1H, ArH), 4.08 (s, 2H, NH ₂), 3.99 (s, 3H, OMe), 3.93 (s, 2H, NH ₂) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 164.9 (COOMe), 147.0 (^{Ar} C-NH ₂), 143.5 (^{Ar} C-NH ₂), 141.5 (^{Ar} C _q), 134.5 (^{Ar} C _q), 132.8 (^{Ar} C-H), 122.3 (^{Ar} C _q), 119.5 (^{Ar} C _q), 118.9 (q, J = 320.7 Hz, CF ₃), 115.1 (^{Ar} C-H), 104.6 (^{Ar} C-H), 101.3 (^{Ar} C-H), 52.7 (OMe) ppm.
¹⁹F-NMR	(282 MHz, CDCl ₃): δ = -73.22 ppm.
HR-MS(ESI+)	<i>m/z</i> calcd. for C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₂ O ₅ SH: 365.0414 [M+H] ⁺ ; found: 365.0415.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu}$ = 3467 (w), 3439 (w), 3367 (w), 3356 (w), 3234 (w), 2954 (w), 1707 (m), 1634 (m), 1601 (m), 1570 (w), 1514 (w), 1451 (m), 1416 (s), 1394 (m), 1334 (w), 1279 (m), 1240 (m), 1209 (s), 1131 (s), 1080 (m), 1020 (m), 944 (w), 895 (m), 875 (m), 803 (m), 761 (m), 713 (m), 647 (w), 593 (m), 515 (w), 495 (w), 464 (w), 446 (w) cm ⁻¹ .

Ethyl 5,7-diamino-2-naphthoate 135


130	[M 378.32]	1.00 eq	2.91 mmol	1.10 g
Pd	[10% on Carbon]			110 mg
NEt ₃	[M 101.19]	1.00 eq	2.91 mmol	294 mg
MeOH				30.0 mL

A solution of **130** (1.10 g, 2.91 mmol, 1.00 eq) in MeOH (30.0 mL) was hydrogenated on 10% Pd/C (110 mg) for 20 h under a H₂ atmosphere. The mixture was filtered and the solvent was removed *in vacuo* to afford the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc/NEt₃ 100:150:1) to yield **135** (483 mg, 2.09 mmol, 72%) as bright yellow solid.

TLC $R_f = 0.30$ (pentane/EtOAc 1:1).

m.p. 127 °C (EtOAc).

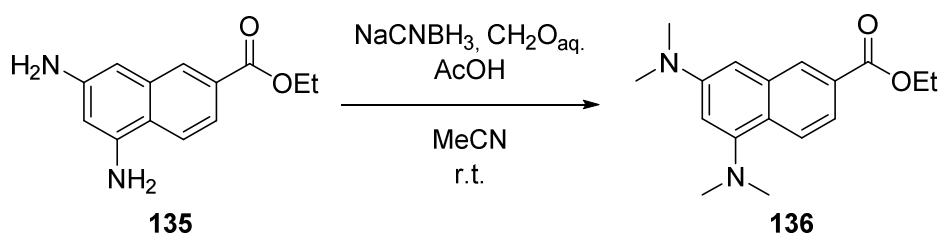
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.27$ (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, ArH), 7.74 (dd, $J = 8.7, 1.6$ Hz, 1H, ArH), 7.66 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 6.59 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, ArH), 6.33 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, ArH), 4.41 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 4.30-3.65 (2x s, 4H, NH₂), 1.43 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.2$ (COOEt), 145.6 (^{Ar}C-NH₂), 143.5 (^{Ar}C-NH₂), 135.4 (^{Ar}C_q), 129.5 (^{Ar}C-H), 128.4 (^{Ar}C_q), 121.4 (^{Ar}C_q), 120.9 (^{Ar}C-H), 120.6 (^{Ar}C-H), 103.6 (^{Ar}C-H), 101.9 (^{Ar}C-H), 61.1 (OCH₂), 14.5 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for C₁₃H₁₄N₂O₂: 230.1055; found: 230.1046.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3424 (w), 3387 (w), 3336 (w), 3217 (w), 2975 (w), 2926 (w), 2905 (w), 2868 (w), 1697 (s), 1631 (s), 1603 (m), 1578 (m), 1518 (m), 1463 (m), 1444 (m), 1413 (m), 1390 (m), 1365 (m), 1349 (m), 1305 (m), 1273 (s), 1227 (s), 1180 (m), 1122 (m), 1104 (m), 1023 (m), 946 (m), 905 (m), 862 (m), 836 (m), 812 (m), 776 (m), 737 (s), 719 (s), 662 (s), 610 (s), 550 (m), 526 (m), 470 (w), 430 (m) cm^{-1} .

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-2-naphthoate 136



135	[M 291.01]	1.00 eq	0.43mmol	100 mg
NaCNBH ₃	[M 62.84]	8.00 eq	3.47 mmol	218 mg
CH ₂ O	[37 % in H ₂ O]	25.0 eq	10.9 mmol	0.80 mL
MeCN				4.30 mL

To a solution of **135** (100 mg, 0.43 mmol, 1.00 eq) in MeCN (4.30 mL) was added formaldehyde (37 % in H₂O, 10.9 mmol, 25.0 eq) and NaCNBH₃ (218 mg, 3.47 mmol, 8.00 eq) at r.t.. After stirring for 15 min, AcOH was added to adjust the pH to 7. After stirring for 2 h, sat. aqueous Na₂CO₃ (5.00 mL) was added and the mixture was extracted with EtOAc (3x 20.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1) to yield **136** (95 mg, 0.33 mmol, 76%) as yellow oil.

TLC R_f = 0.50 (pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.38 (d, J = 1.7 Hz, 1H, ArH), 8.06 (d, J = 8.8 Hz, 1H, ArH), 7.78 (dd, J = 8.8, 1.7 Hz, 1H, ArH), 6.82 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 6.72 (d, J = 1.9 Hz, ArH), 4.42 (q, J = 7.1 Hz,

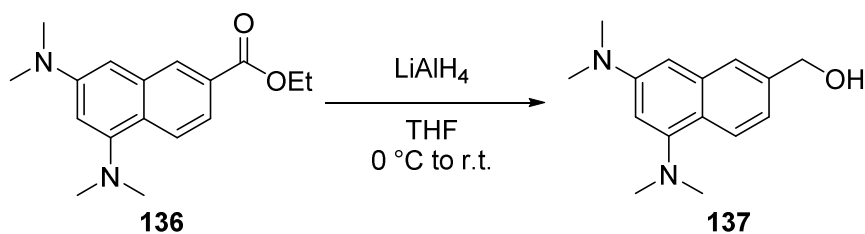
OCH₂), 3.05 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.90 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.43 (t, $J = 7.1$ Hz, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.4$ (COOEt), 151.7 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.3 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 135.6 (^{Ar}C-H), 129.9 (^{Ar}C-H), 128.1 (^{Ar}C_q), 124.6 (^{Ar}C_q), 124.3 (^{Ar}C-H), 120.9 (^{Ar}C_q), 107.2 (^{Ar}C-H), 103.1 (^{Ar}C-H), 61.0 (OCH₂), 45.2 (N(CH₃)₂), 40.98 (N(CH₃)₂), 14.6 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for C₁₇H₂₂N₂O₂: 286.1681; found: 286.1695.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2937$ (m), 2900 (m), 2862 (m), 2828 (m), 2786 (m), 1707 (s), 1617 (m), 1597 (s), 1567 (m), 1542 (w), 1508 (m), 1476 (m), 1431 (m), 1399 (m), 1381 (m), 1363 (m), 1339 (m), 1327 (m), 1295 (w), 1261 (s), 1214 (s), 1193 (s), 1163 (m), 1098 (m), 1056 (s), 1044 (s), 1026 (m), 1001 (m), 953 (m), 918 (s), 853 (m), 843 (m), 826 (m), 815 (m), 801 (8m), 781 (s), 753 (m), 744 (m), 642 (m), 454 (w) cm⁻¹.

(5,7-Bis(dimethylamino)naphthalen-2-yl)methanol **137**

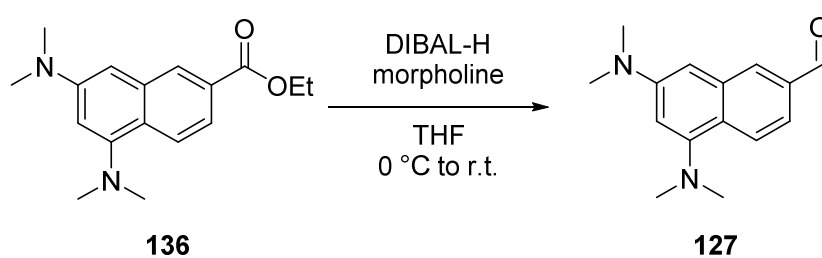


136	[M 286.37]	1.00 eq	1.28 mmol	366 mg
LiAlH ₄	[M 37.95]	2.50 eq	3.20 mmol	121 mg
THF				12.0 mL

To a suspension of LiAlH₄ (121 mg, 3.20 mmol, 2.50 eq) in THF (6.00 mL) was added a solution of **136** (366 mg, 1.28 mmol, 1.00 eq) in THF (6.00 mL) at 0 °C. The mixture was stirred at r.t. for 14 h. Then sat. aqueous ROCHELLE salt (10.0 mL) was added and the mixture was stirred for 30 min. The layers were separated and the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* to afford crude **137** (306 mg, 1.25 mmol, 98%) as yellow oil which was used without further purification.

TLC	$R_f = 0.34$ (pentane/EtOAc 1:1).
$^1\text{H NMR}$	(300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.03$ (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, ArH), 7.21 (dd, $J = 8.6$, 1.7 Hz, 1H, ArH), 6.74 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 6.63 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 4.79 (s, 2H, CH_2) 3.04 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.89 (d, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.6$ ($^{\text{Ar}}\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$), 149.1 ($^{\text{Ar}}\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$), 138.5 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 136.2 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 124.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 124.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 121.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 120.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 105.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 102.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 65.8 (CH_2), 45.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.
HR-MS(EI)	m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$: 244.1576; found: 244.1557.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu} = 3362$ (w, br), 2978 (w), 2935 (w), 2861 (w), 2825 (m), 2783 (w), 1736 (m), 1623 (w), 1600 (s), 1573 (w), 1510 (w), 1481 (w), 1452 (w), 1431 (w), 1396 (s), 1375 (w), 1350 (w), 1294 (w), 1239 (m), 1191 (w), 1160 (w), 1125 (m), 1040 (s), 1005 (w), 949 (w), 910 (w), 883 (m), 851 (w), 819 (s), 780 (w), 731 (w), 645 (m), 607 (w), 460 (w) cm^{-1} .

5,7-Bis(dimethylamino)-2-naphthaldehyde 127



136	[M 286.37]	1.00 eq	0.36 mmol	104 mg
DIBAL-H	[1M in toluene]	3.10 eq	1.13 mmol	1.11 mL
Morpholine	[M 87.10]	2.10 eq	0.76 mmol	66 mg
THF				3.60 mL

To a solution of morpholine (66 mg, 0.76 mmol, 2.10 eq) in THF (1.80 mL) was added DIBAL-H (1.00 M in toluene, 0.72 mL, 2.00 eq) at 0 °C. After stirring for 3 h at the same temperature a solution of the **136** (104 mg, 0.36 mmol, 1.00 eq) in THF (1.00 mL) was added dropwise. After stirring for 10 min, DIBAL-H (1M in toluene, 0.39 mL, 1.10 eq) was added and stirring was continued for 10 min. The reaction was stopped by addition of 2M HCl. After neutralization, the layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 10.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1) to yield **127** (43 mg, 0.18 mmol, 48%) as yellow oil.

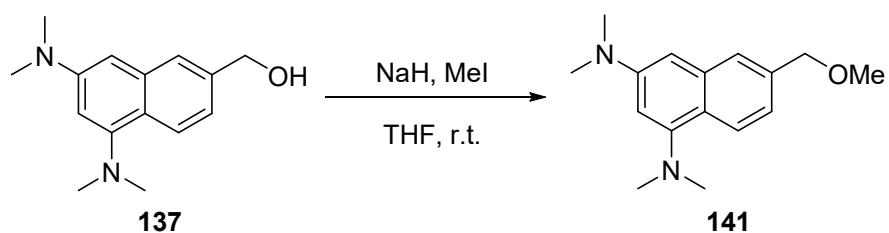
TLC $R_f = 0.33$ (pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.10$ (s, 1H, CHO), 8.16-8.11 (m, 2H, ArH), 7.66 (dd, $J = 8.7, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 6.86 (s, 1H, ArH), 6.76 (s, 1H, ArH), 3.08 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.91 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 192.9$ (CO), 151.8 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.2 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 135.6 (^{Ar}C_q), 134.5 (^{Ar}C_q), 133.5 (^{Ar}C-H), 125.1 (^{Ar}C-H), 118.5 (^{Ar}C-H), 109.5 (^{Ar}C-H), 107.7 (^{Ar}C-H), 103.2 (^{Ar}C_q), 45.2 (N(CH₃)₂), 40.9 (N(CH₃)₂) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₅H₁₉N₂O: 243.1492 [M+H]⁺; found: 243.1488.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2924$ (m), 2852 (w), 2787 (w), 1736 (w), 1685 (s), 1617 (w), 1595 (s), 1509 (w), 1484 (w), 1451 (w), 1432 (w), 1404 (w), 1383 (m), 1336 (s), 1298 (w), 1246 (w), 1191 (w), 1163 (w), 1146 (w), 1121 (m), 1043 (m), 1005 (w), 971 (w), 954 (w), 928 (w), 913 (w), 893 (w), 852 (w), 823 (m), 790 (m), 738 (w), 653 (w), 621 (w), 541 (w), 455 (w) cm⁻¹.

6-(Methoxymethyl)-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-tetramethylnaphthalene-1,3-diamine **141**

137	[M 244.33]	1.00 eq	0.39 mmol	95 mg
NaH	[M 23.99, 60% in mineral oil]	1.30 eq	0.51 mmol	20 mg
MeI	[M 141.94]	1.30 eq	0.51 mmol	72 mg
THF				1.20 mL

To a solution of **137** (95 mg, 0.39 mmol, 1.00 eq) in THF (1.20 mL) was added NaH (20 mg, 0.51 mmol, 1.30 eq). After stirring for 15 min, MeI (72 mg, 0.51 mmol, 1.30 eq) was added. The mixture was stirred at r.t. for 4 h. Water and EtOAc (10.0 mL respectively) were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 10.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl and dried (MgSO₄). Removal of the solvent afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **141** (65 mg, 0.33 mmol, 64%) as yellow oil.

TLC $R_f = 0.27$ (pentane/EtOAc 3:1).

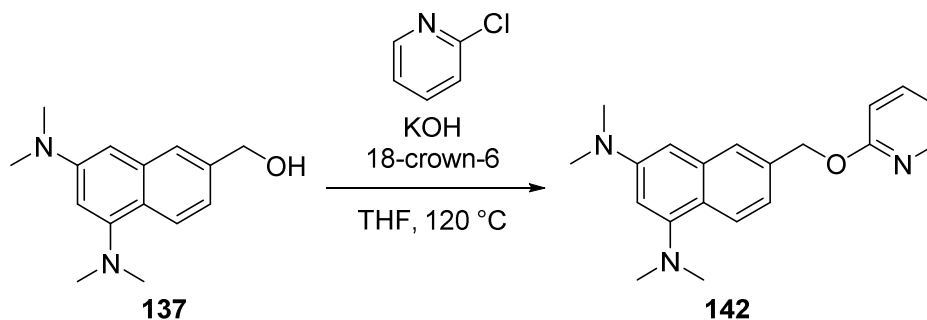
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.02$ (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, ArH), 7.57 (s, 1H, ArH), 7.19 (dd, $J = 8.6, 1.7$ Hz, 1H, ArH), 6.73 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 6.64 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 4.57 (s, 2H, CH₂), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 3.03 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.89 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.8$ (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.2 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 136.3 (^{Ar}C_q), 135.9 (^{Ar}C_q), 125.7 (^{Ar}C-H), 124.4 (^{Ar}C-H), 122.2 (^{Ar}C_q), 121.5 (^{Ar}C-H), 105.3 (^{Ar}C-H), 102.5 (^{Ar}C-H), 75.1 (CH₂), 58.1 (OCH₃), 45.3 (N(CH₃)₂), 41.2 (N(CH₃)₂) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₆H₂₃N₂O: 259.1805 [M+H]⁺; found 259.1803.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2977 (m), 2933 (m), 2822 (m), 2784 (m), 1623 (m), 1600 (s), 1572 (m), 1537 (s), 1510 (m), 1482 (m), 1452 (m), 1430 (m), 1398 (m), 1379 (m), 1341 (s), 1320 (m), 1295 (m), 1235 (m), 1189 (m), 1161 (m), 1147 (m), 1097 (s, br), 1042 (m), 1011 (m), 966 (m), 950 (m), 910 (m), 881 (m), 853(m), 817 (m), 734 (s), 646 (m), 460 (m) cm^{-1} .

N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-Tetramethyl-6-((pyridin-2-yloxy)methyl)naphthalene-1,3-diamine **142*



137	[M 291.01]	1.00 eq	0.45 mmol	110 mg
KOH	[M 56.11]	3.30 eq	1.49 mmol	80 mg
18-crown-6	[M 264.32]	0.05 eq	0.02 mmol	0.59 mg
2-chloropyridine	[M 113.54]	1.10 eq	0.49 mmol	60 mg

To a solution of **137** (110 mg, 0.45 mmol, 1.00 eq) in toluene (2.00 mL) was added finely grounded KOH (80 mg, 1.49 mmol, 3.30 eq). To this suspension was added 18-crown-6 (0.59 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq) and 2-Chloropyridine (60 mg, 0.49 mmol, 1.10 eq). The mixture was heated at 120 °C for 1 h. Water (10.0 mL) was added and the aqueous phase was extracted with EtOAc (3x 15.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO_4). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 6:1) to yield **142** (113 mg, 0.35 mmol, 78%) as yellow oil.

TLC R_f = 0.37 (pentane/EtOAc 6:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.20 (ddd, J = 5.0, 1.9, 0.7 Hz, 1H, PyH), 8.04 (d, J = 8.6 Hz, 1H, PyH), 7.70 (s, 1H, PyH), 7.59 (ddd, J = 8.4, 7.1, 2.0 Hz, 1H, PyH), 7.30 (dd, J = 8.6, 1.7 Hz, 1H, PyH), 6.88 (ddd, J = 7.0,

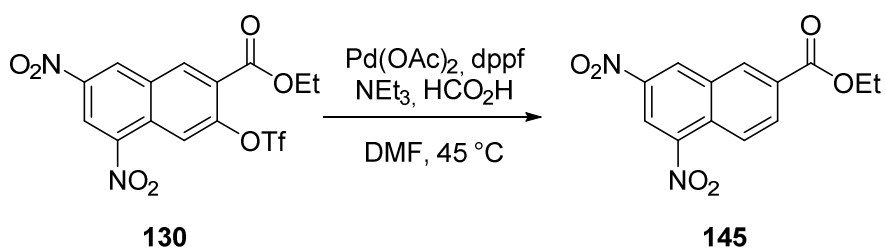
5.1, 0.9 Hz, 1H, PyH), 6.84 (dd, $J = 8.4, 0.7$ Hz, 1H, PyH), 6.74 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 6.65 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 5.48 (s, 2H, CH₂), 3.03 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.89 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.0$ (Py-C_q), 151.8 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.2 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 147.0 (^{Ar}C_q), 138.7 (^{Ar}C-H), 136.3 (^{Ar}C_q), 135.1 (^{Ar}C_q), 125.9 (^{Ar}C_q), 124.5 (^{Ar}C-H), 122.2 (^{Ar}C_q), 121.5 (Py-H), 117.0 (Py-H), 111.5 (Py-H), 105.4 (^{Ar}C-H), 102.5 (^{Ar}C-H), 68.1 (CH₂), 45.3 (N(CH₃)₂), 41.2 (N(CH₃)₂) ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₂₀H₂₃N₃OH: 322.1914 [M+H]⁺; found 322.1910.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3070$ (w), 2936 (w), 2824 (w), 2783 (m), 1624 (w), 1595 (s), 1568 (m), 1511 (w), 1472 (m), 1428 (s), 1398 (w), 1378 (w), 1356 (w), 1307 (w), 1283 (w), 1270 (s), 1250 (w), 1194 (w), 1162 (w), 1125 (m), 1041 (m), 1018 (w), 986 (m), 951 (w), 913 (w), 887 (w), 854 (w), 816 (m), 777 (s), 735 (w), 646 (m), 616 (w), 592 (w), 575 (w), 525 (w), 480 (w), 452 (w), 412 (w) cm⁻¹.

Ethyl 5,7-dinitro-2-naphthoate 145



130	[M 438.28]	1.00 eq	2.00 mmol	876 mg
Pd(OAc) ₂	[M 224.50]	0.05 eq	0.10 mmol	22 mg
dppf	[M 554.38]	0.05 eq	0.10 mmol	55 mg
NEt ₃	[M 101.19]	3.00 eq	6.00 mmol	607 mg
HCO ₂ H	[M 46.03]	3.00 eq	6.00 mmol	276 mg
DMF				24.0 mL

To a solution of **130** (876 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) in DMF (12.0 mL) was added dppf (55 mg, 0.10 mmol, 0.05 eq) and Pd(OAc)₂ (22 mg, 0.10 mmol, 0.05 eq). The mixture was heated at 45 °C, and a solution of NEt₃ (607 mg, 6.00 mmol, 3.00 eq) and HCO₂H (276 mg, 6.00 mmol, 3.00 eq) in DMF (12.0 mL) was added over 1.5 h using a syringe pump. Upon completion of the addition, the mixture was poured into water and EtOAc (50.0 mL respectively) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 50.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (2x 50.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **145** (380 mg, 1.31 mmol, 65 %) as yellow solid.

TLC $R_f = 0.20$ (pentane/EtOAc 5:1).

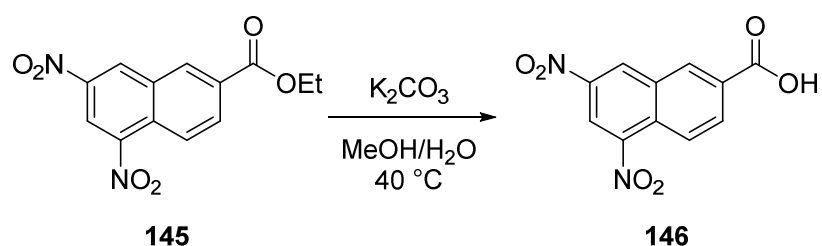
m.p. 159 °C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.18$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 9.08 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.90 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H, ArH), 8.72 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, ArH), 8.51 (dd, $J = 9.1, 1.6$ Hz, 1H, ArH), 4.51 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 1.48 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.9$ (COOEt), 147.2 (^{Ar}C-NO₂), 144.2 (^{Ar}C-NO₂), 133.1 (^{Ar}C-H), 133.0 (^{Ar}C_q), 132.6 (^{Ar}C-H), 131.5 (^{Ar}C_q), 130.9 (^{Ar}C-H), 129.3 (^{Ar}C_q), 124.4 (^{Ar}C-H), 119.5 (^{Ar}C-H), 62.3 (OCH₂), 14.5 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for C₁₃H₁₀N₂O₆: 290.0538, found:290.0551.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3080$ (m), 2981 (w), 2934 (w), 2873 (w), 1706 (s), 1632 (m), 1585 (w), 1522 (s), 1473 (w), 1440 (w), 1418 (m), 1389 (w), 1371 (w), 1348 (w), 1325 (w), 1255 (s), 1198 (w), 1164 (w), 1121 (w), 1099 (w), 1019 (w), 952 (w), 912 (w), 864 (w), 843 (w), 804 (w), 784 (w), 758 (m), 741 (w), 692 (w), 654 (w), 613 (w), 571 (w), 533 (w), 508 (w), 471 (w) cm⁻¹.

5,7-Dinitro-2-naphthoic acid **146**

145	[M 290.23]	1.00 eq	3.42 mmol	0.99 g
K ₂ CO ₃	[M 138.20]	3.00 eq	10.2 mmol	1.41 g
MeOH				66.0 mL
H ₂ O				33.0 mL

To a solution of **145** (993 mg, 3.42 mmol, 1.00 eq) in MeOH (66.0 mL) and H₂O (33.0 mL) was added K₂CO₃ (1.41 g, 10.2 mmol, 3.00 eq) at 0 °C over 5 min. Upon completion of the addition, the mixture was heated at 40 °C for 24 h. The mixture was acidified using 2M HCl and extracted with EtOAc (3x 50.0 mL). The combined organic layers were washed with water (50.0 mL) and sat. aqueous NaCl (2x 50.0 mL). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product **146** (859 mg, 3.28 mmol, 96%) as yellow solid which was used without further purification.

TLC $R_f = 0.27$ (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH 100:1:0.5).

m.p. 268 °C (EtOAc; decomp.).

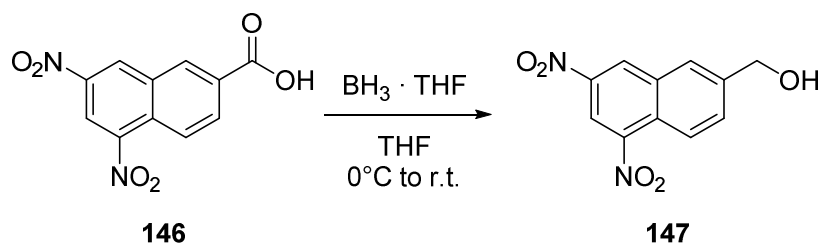
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 13.70$ (s, 1H, COOH), 9.64 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 9.17 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, ArH), 9.03 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 8.55 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, ArH), 8.44 (dd, $J = 9.0, 1.8$ Hz, 1H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 166.2$ (COOH), 146.4 (^{Ar}C-NO₂), 143.9 (^{Ar}C-NO₂), 133.4 (^{Ar}C-H), 132.7 (^{Ar}C_q), 132.2 (^{Ar}C-H), 131.6 (^{Ar}C-H), 131.2 (^{Ar}C_q), 128.1 (^{Ar}C_q), 123.7 (^{Ar}C-H), 119.4 (^{Ar}C-H) ppm.

HR-MS(ESI-) m/z calcd. for C₁₁H₅N₂O₆: 261.0153 [M-H]⁻; found: 261.0162.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3434 (w, br), 3070 (m), 2982 (w), 2858 (w), 2661 (w), 2532 (w), 1728 (w), 1696 (s), 1629 (m), 1587 (w), 1525 (s), 1449 (w), 1415 (m), 1327 (m), 1287 (s), 1259 (w), 1192 (w), 1156 (w), 1120 (w), 1097 (m), 948 (w), 921 (m), 840 (w), 821 (m), 782 (w), 753 (s), 728 (w), 693 (m), 650 (w), 614 (m), 578 (w), 542 (w), 523 (w), 479 (w) cm^{-1} .

(5,7-Dinitronaphthalen-2-yl)methanol **147**



146	[M 262.17]	1.00 eq	1.88 mmol	495 mg
BH ₃ · THF	[1.00 M in THF]	1.50 eq	2.82 mmol	2.82 mL
THF				19.0 mL

To a solution of **146** (495 mg, 1.88 mmol, 1.00 eq) in THF (19.0 mL) was added BH₃ · THF (1.00 M in THF, 2.82 mL, 1.50 eq) at 0 °C. After stirring for 1 h, the cooling bath was removed and the mixture was stirred at r.t. for 20 h. After careful addition of sat. aqueous NaHCO₃ (2.00 mL), sat. aqueous NaCl (20.0 mL), was added. After separation of the organic layer the aqueous layer was extracted with EtOAc (3x 20.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (3x 20.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:1) to yield **147** (282 mg, 1.13 mmol, 60%) as off-white solid.

TLC R_f = 0.32 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 139 °C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.39 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 8.87 (d, J = 2.3 Hz, 1H, ArH), 8.43 (s, 1H, ArH), 8.41 (d, J = 8.9 Hz, 1H, ArH),

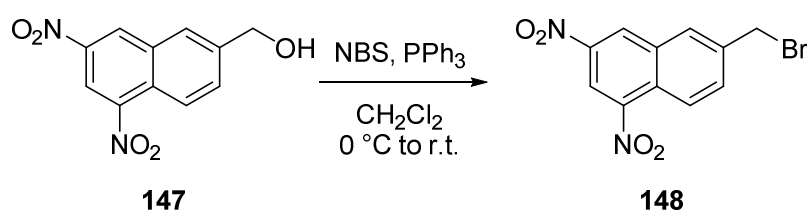
7.98 (dd, $J = 8.9, 1.7$ Hz, 1H, ArH), 5.63 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, OH), 4.77 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 146.5$ (^{Ar}C-NO₂), 144.3 (^{Ar}C-H), 143.4 (^{Ar}C-NO₂), 133.1 (^{Ar}C_q), 132.3 (^{Ar}C-H), 130.0 (^{Ar}C-H), 127.3 (^{Ar}C-H), 125.3 (^{Ar}C_q), 122.7 (^{Ar}C-H), 116.8 (^{Ar}C-H), 62.1 (CH₂) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for C₁₁H₈N₂O₅: 248.0433, found: 248.0427.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3248$ (m, br), 3089 (w), 3069 (w), 2940 (w), 2854 (w), 2352 (w), 2110 (w), 1766 (w), 1721 (w), 1610 (s), 1585 (w), 1520 (s), 1439 (m), 1362 (w), 1332 (s), 1262 (w), 1193 (w), 1156 (w), 1087 (w), 1059 (w), 1031 (m), 941 (w), 918 (w), 888 (w), 839 (w), 819 (m), 791 (w), 729 (w), 684 (w), 638 (w), 604 (w), 507 (w), 461 (w) cm⁻¹.

6-(Bromomethyl)-1,3-dinitronaphthalene 148



147	[M 248.19]	1.00 eq	1.72 mmol	428 mg
PPh ₃	[M 262.29]	2.00 eq	3.44 mmol	904 mg
NBS	[M 177.99]	2.00 eq	3.44 mmol	613 mg
CH ₂ Cl ₂				17.0 mL

To a solution of **147** (428 mg, 1.72 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (17.0 mL) was added PPh₃ (904 mg, 3.44 mmol, 2.00 eq) and NBS (613 mg, 3.44 mmol, 2.00 eq) at 0 °C. The cooling bath was removed and the mixture was stirred at r.t. for 6 h. The mixture was poured into water (20.0 mL) and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (2x 20.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* to afford the crude product which was purified by silica

gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **148** (471 mg, 1.39 mmol, 81%) as off-white solid.

TLC $R_f = 0.41$ (pentane/EtOAc 5:1).

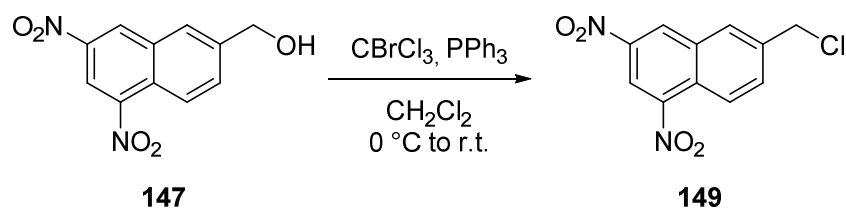
m.p. 143 °C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.04$ (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 8.99 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.65 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, ArH), 8.17 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, ArH), 7.97 (dd, $J = 9.0, 1.8$ Hz, 1H, ArH), 4.68 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 147.1$ (^{Ar}C-NO₂), 144.1 (^{Ar}C-NO₂), 139.6 (^{Ar}C-H), 134.2 (^{Ar}C-H), 133.6 (^{Ar}C_q), 130.2 (^{Ar}C-H), 129.7 (^{Ar}C-H), 127.0 (^{Ar}C_q), 124.8 (^{Ar}C-H), 118.1 (^{Ar}C-H), 31.4 (CH₂) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for C₁₁H₇BrN₂O₄: 309.9589, found:309.9563.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3081$ (w), 2968 (w), 2919 (s), 2848 (w), 1708 (m), 1679 (s), 1610 (s), 1566 (w), 1519 (s), 1436 (m), 1386 (w), 1327 (s), 1260 (w), 1222 (w), 1191 (w), 1159 (w), 1098 (w), 1009 (w), 926 (w), 903 (m), 839 (w), 817 (w), 787 (w), 772 (w), 729 (m), 686 (w), 658 (w), 632 (w), 597 (w), 565 (w), 538 (w), 516 (w), 482 (w), 427 (w) cm⁻¹.

6-(Chloromethyl)-1,3-dinitronaphthalene 149


147	[M 248.19]	1.00 eq	0.24 mmol	60 mg
PPh ₃	[M 262.29]	3.00 eq	0.72 mmol	190 mg
CBrCl ₃	[M 198.27]	1.20 eq	0.29 mmol	58 mg
CH ₂ Cl ₂				1.50 mL

To a solution of PPh₃ (190 mg, 0.72 mmol, 3.00 eq) in CH₂Cl₂ (1.50 mL) was added CBrCl₃ (58 mg, 0.29 mmol, 1.20 eq) at 0°C. After stirring for 40 min at r.t., **147** (60 mg, 0.24 mmol, 1.00 eq) was added and stirring was continued for additional 40 min. The mixture was poured into water (10.0 mL) and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (2x 20.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* to afford the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **149** (50 mg, 0.19 mmol, 78%) as off-white solid.

TLC R_f = 0.41 (pentane/EtOAc 5:1).

m.p. 123 °C (EtOAc).

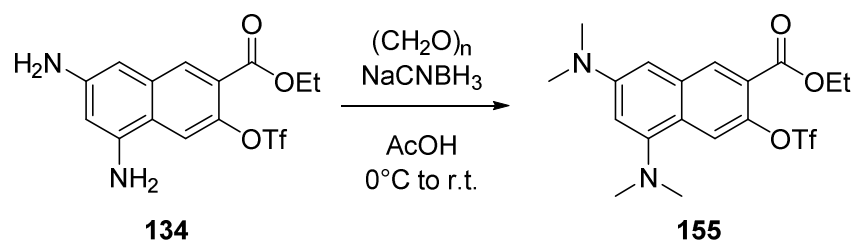
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.40 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.93 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, ArH), 8.57 (s, 1H, ArH), 8.48 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, ArH), 8.08 (dd, *J* = 9.0, 1.8 Hz, 1H, ArH), 5.04 (s, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 147.2 (^{Ar}C-NO₂), 144.1 (^{Ar}C-NO₂), 139.2 (^{Ar}C_q), 133.6 (^{Ar}C_q), 133.5 (^{Ar}C-H), 129.8 (^{Ar}C-H), 129.7 (^{Ar}C-H), 127.1 (^{Ar}C_q), 124.7 (^{Ar}C-H), 118.1 (^{Ar}C-H), 44.8 (CH₂).

HR-MS(EI) *m/z* calcd. for C₁₁H₇ClN₂O₄: 266.0094, found: 266.0091.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 2961 (w), 2921 (w), 2852 (w), 1773 (m), 1695 (w), 1612 (w), 1588 (w), 1523 (s), 1480 (w), 1438 (w), 1385 (w), 1330 (s), 1273 (w), 1217 (w), 1193 (w), 1175 (w), 1117 (w), 1097 (w), 1072 (w), 1029 (w), 978 (w), 933 (w), 909 (m), 888 (w), 841 (w), 819 (m), 788 (w), 743 (m), 731 (w), 703 (s), 686 (w), 639 (w), 609 (m), 583 (w), 531 (w), 484 (m), 452 (w), 427 (w) cm^{-1} .

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2-naphthoate **155**



134	[M 364.29]	1.00 eq	4.04 mmol	1.47 g
$(\text{CH}_2\text{O})_n$	[M 30.03]	20.0 eq	80.8 mmol	2.43 g
NaCNBH_3	[M 62.84]	6.00 eq	24.2 mmol	1.52 g
AcOH				40.0 mL

To a solution of **134** (1.47 g, 4.04 mmol, 1.00 eq) in AcOH (40.0 mL) was added paraformaldehyde (2.43 g, 80.8 mmol, 20.0 eq) and NaCNBH_3 (1.52 g, 24.2 mmol, 6.00 eq) at 0°C . After addition, the cooling bath was removed and stirring was continued at r.t. for 3 h. After addition of sat. aqueous Na_2CO_3 (40.0 mL) and EtOAc (40.0 mL) the mixture was filtered. After separation of the aqueous layer, the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (2x 40.0 mL) and dried (MgSO_4). Removal of the solvent in vacuo afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 7:1 to 5:1) to yield **155** (1.27 g, 2.93 mmol, 72%) as bright yellow solid.

TLC R_f = 0.50 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 79°C (CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.35 (d, J = 7.0 Hz, 1H, ArH), 7.90 (s, 1H, ArH), 6.83 (d, J = 2.3 Hz, 1H, ArH), 6.66 (d, J = 2.2 Hz, 1H,

ArH), 4.47 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.07 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.87 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.45 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

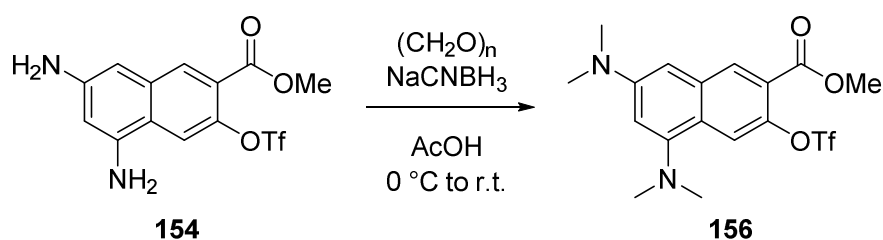
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.7$ (COOEt), 151.9 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 150.2 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 141.7 (^{Ar}C_q), 134.7 (^{Ar}C_q), 132.9 (^{Ar}C-H), 123.6 (^{Ar}C_q), 122.5 (^{Ar}C_q), 119.1 (q, $J = 320$ Hz, CF₃), 117.9 (^{Ar}C-H), 107.9 (^{Ar}C-H), 101.9 (^{Ar}C-H), 62.0 (OCH₂), 45.1 (N(CH₃)₂), 40.7 (N(CH₃)₂), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): $\delta = -73.31$ ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₁₈H₂₁N₂O₅SH: 435.1196 [M+H]⁺; found:435.1204.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2987$ (w), 2942 (w), 2901 (w), 2867 (w), 2828 (w), 2785 (w), 2117 (w), 1719 (s), 1599 (m), 1567 (w), 1507 (w), 1484 (w), 1454 (w), 1421 (s), 1388 (w), 1366 (w), 1321 (w), 1275 (m), 1246 (w), 1190 (s), 1144 (m), 1071 (m), 1032 (w), 1006 (w), 923 (w), 903 (m), 879 (m), 852 (w), 832 (w), 815 (w), 794 (s), 762 (w), 718 (w), 672 (w), 638 (w), 609 (w), 589 (s), 546 (w), 506 (w), 487 (w), 463 (w) cm⁻¹.

Methyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2-naphthoate 156



154	[M 364.30]	1.00 eq	0.27 mmol	100 mg
(CH ₂ O) _n	[M 30.03]	20.0 eq	5.49 mmol	165 mg
NaCNBH ₃	[M 62.84]	6.00 eq	1.65 mmol	103 mg
AcOH				40.0 mL

To a solution of **154** (100 mg, 0.27 mmol, 1.00 eq) in AcOH (2.80 mL) was added paraformaldehyde (165 mg, 5.49 mmol, 20.0 eq) and NaCNBH₃ (103 mg, 1.65 mmol,

6.00 eq) at 0 °C. After the addition, the cooling bath was removed and the stirring was continued at r.t. for 3 h. After addition of sat. aqueous Na₂CO₃ (40.0 mL) and EtOAc (40.0 mL) the mixture was filtered. After separation of the aqueous layer, the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (2x 40.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent in vacuo afforded the crude which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 7:1 to 5:1) to yield **156** (106 mg, 0.25 mmol, 92%) as bright yellow solid.

TLC R_f = 0.47 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 115 °C (EtOAc).

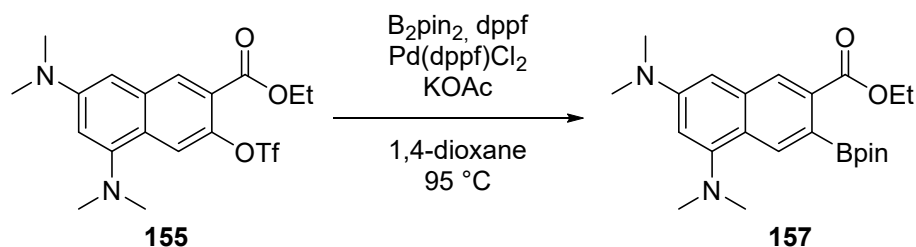
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (s, 1H, ArH), 7.91 (s, 1H, ArH), 6.83 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, ArH), 6.66 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, ArH), 3.99 (s, 3H, OMe), 3.07 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.87 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.1 (COOMe), 151.9 (^{Ar}C-N(Me)₂), 150.2 (^{Ar}C-N(Me)₂), 141.6 (^{Ar}C_q), 134.7 (^{Ar}C_q), 133.0 (^{Ar}C-H), 123.6 (^{Ar}C_q), 121.9 (^{Ar}C_q), 119.0 (q, *J* = 320 Hz, CF₃), 118.1 (^{Ar}C-H), 108.0 (^{Ar}C-H), 101.8 (^{Ar}C-H), 52.6 (OCH₃), 45.1 (N(CH₃)₂), 40.7 (N(CH₃)₂) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -74.29 ppm.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₁₇H₁₉F₃N₂O₅SNa : 443.0859 [M+Na]⁺; found: 443.0861.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2945 (w), 2923 (w), 2860 (w), 2827 (w), 2785 (w), 1722 (m), 1599 (m), 1504 (w), 1443 (w), 1416 (m), 1390 (w), 1321 (w), 1278 (m), 1244 (w), 1195 (s), 1140 (m), 1070 (m), 1024 (w), 952 (w), 922 (w), 901 (m), 880 (w), 847 (w), 822 (w), 797 (m), 764 (w), 717 (w), 671 (w), 645 (w), 611 (w), 590 (m), 546 (w), 505 (w), 464 (w) cm⁻¹.

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-naphthoate 157


155	[M 434.43]	1.00 eq	3.30 mmol	1.43 g
B ₂ pin ₂	[M 253.94]	1.20 eq	3.96 mmol	1.01 g
Pd(dppf)Cl ₂	[M 731.71]	0.05 eq	0.17 mmol	120 mg
dppf	[M 554.39]	0.05 eq	0.17 mmol	91 mg
KOAc	[M 98.14]	6.00 eq	19.8 mmol	1.94 g
1,4-dioxane				16.5 mL

To a solution of **155** (1.43 g, 3.30 mmol, 1.00 eq) in 1,4-dioxane (16.5 mL) was added Pd(dppf)Cl₂ (120 mg, 0.17 mmol, 0.05 eq), dppf (91 mg, 0.17 mmol, 0.05 eq) and KOAc (1.94 g, 19.8 mmol, 6.00 eq). The mixture was heated for 95 °C for 3 h. After cooling to r.t., the mixture was poured into water (20.0 mL) and the aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 20.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (50.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* to afford the the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1) to yield **157** (915 mg, 0.22 mmol, 67%) as bright yellow foam.

TLC $R_f = 0.25$ (pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.22$ (s, 1H, ArH), 8.17 (s, 1H, ArH), 6.76 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 6.65 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 4.40 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.05 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.89 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.44 (s, 12H, CH₃), 1.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 168.9$ (COOEt), 152.0 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.5 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 136.1 (^{Ar}C_q), 131.6 (^{Ar}C_q), 129.4 (^{Ar}C-H), 128.70 ^{Ar}C-

Experimenteller Teil

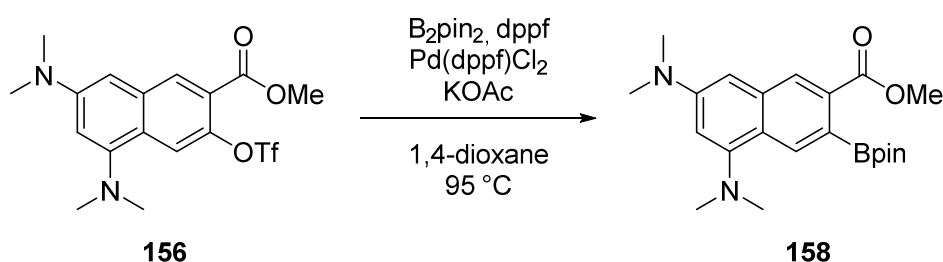
H), 123.5 (^{Ar}C-H), 106.7 (^{Ar}C-H), 102.7 (^{Ar}C-H), 83.8 (C_q-pin), 61.1 (OCH₂), 45.3 (N(CH₃)₂), 40.9 (N(CH₃)₂), 25.1 (CH₃-pin), 14.6 (CH₂CH₃) ppm. *The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.*

¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃): δ = 31.49 ppm.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₂₃H₃₃BN₂O₄H: 413.2610 [M+H]⁺; found:413.2250.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2977 (m), 2937 (w), 2829 (w), 2787 (w), 1708 (m), 1616 (s), 1596 (w), 1564 (w), 1485 (m), 1434 (w), 1375 (w), 1343 (w), 1324 (w), 1301 (w), 1277 (s), 1212 (w), 1190 (w), 1145 (s), 1117 (m), 1066 (m), 1030 (w), 1006 (w), 961 (w), 921 (w), 857 (w), 787 (w), 673 (w) cm⁻¹.

Methyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-naphthoate 158



156	[M 420.40]	1.00 eq	0.19 mmol	78 mg
B ₂ pin ₂	[M 253.94]	1.20 eq	0.22 mmol	57 mg
Pd(dppf)Cl ₂	[M 731.71]	0.05 eq	0.01 μmol	7 mg
dppf	[M 554.39]	0.05 eq	0.01 μmol	5 mg
KOAc	[M 98.14]	6.00 eq	1.12 mmol	110 mg
1,4-dioxane				1.00 mL

To a solution of **156** (78 mg, 0.19 mmol, 1.00 eq) in 1,4-dioxane (1.00 mL) was added Pd(dppf)Cl₂ (8 mg, 10.0 μmol, 0.05 eq), dppf (7 mg, 10.0 μmol, 0.05 eq) and KOAc (110 mg, 1.12 mmol, 6.00 eq). The mixture was heated at 95 °C for 3 h. After cooling to r.t., the mixture was poured into water (10.0 mL) and the aqueous layer was extracted with EtOAc

(10.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (10.0 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed *in vacuo* to afford the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 7:1 to 4:1) to yield **158** (915 mg, 0.22 mmol, 67%) as yellow foam.

TLC $R_f = 0.20$ (pentane/EtOAc 5:1).

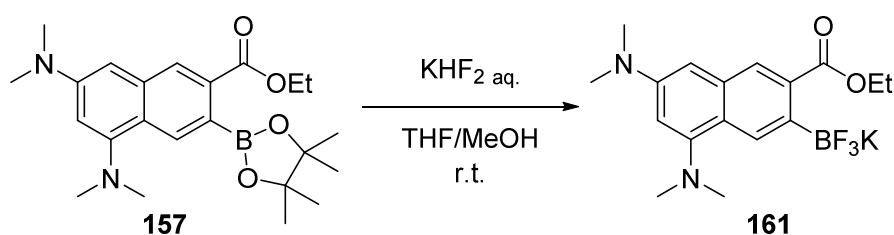
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.24$ (s, 1H, ArH), 8.18 (s, 1H, ArH.), 6.76 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 6.65 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 3.93 (s, 3H, OMe), 3.05 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.89 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.44 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 169.3$ (COOCH₃), 152.0 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.6 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 136.2 (^{Ar}C_q), 131.1 (^{Ar}C_q), 129.6 (^{Ar}C-H), 129.1 (^{Ar}C-H), 123.5 (^{Ar}C_q), 106.7 (^{Ar}C-H), 102.7 (^{Ar}C-H), 83.8 (C_q-Bpin), 52.2 (OCH₃), 45.3 (N(CH₃)₂), 40.8 (N(CH₃)₂), 25.1 (CH₃-Bpin) ppm. *The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.*

¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃): $\delta = -6.06$ ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for C₂₂H₃₁BN₂O₄H : 399.2450 [M+H]⁺; found: 399.2455.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2977$ (w), 2942 (w), 2864 (w), 2829 (w), 2787 (w), 1712 (m), 1613 (m), 1564 (w), 1483 (w), 1436 (m), 1373 (w), 1341 (w), 1275 (s), 1212 (m), 1189 (w), 1142 (w), 1115 (s), 1063 (s), 1022 (w), 961 (m), 915 (w), 856 (m), 828 (w), 806 (w), 786 (w), 757 (w), 704 (w), 671 (w), 644 (w), 604 (w), 579 (w), 542 (w), 519 (w), 452 (w) cm⁻¹.

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-(trifluoro- λ^4 -boraneyl)-2-naphthoate, potassium salt **161**


157	[M 412.33]	1.00 eq	2.70 mmol	1.12 g
KHF ₂	[4.5 M in water]	10.0 eq	27.0 mmol	6.00 mL
THF				20.0 mL
MeOH				20.0 mL

To a solution of **157** (1.12 g, 2.70 mmol, 1.00 eq) in THF/MeOH (20.0 mL respectively) was added a solution of KHF₂ (4.5 M in water, 6.00 mL, 10.0 eq). The mixture was stirred at r.t. for 1.5 h. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was extracted with acetone (5x 20.0 mL). The solvent was again removed and the residue was dissolved in the minimal amount of acetone. The product precipitated at -20 °C to afford **161** (888 mg, 2.26 mmol, 84%) as yellow solid.

mp: 217 °C (Et₂O).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.07 (s, 1H, ArH), 7.48 (s, 1H, ArH), 6.67 (d, J = 2.3 Hz, 1H, ArH), 6.56 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 4.15 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 2.94 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.79 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.8 (COOEt), 150.8 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 147.8 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 135.9 (^{Ar}C_q), 133.5 (^{Ar}C_q), 127.5 (^{Ar}C-H), 124.4 (^{Ar}C-H), 122.0 (^{Ar}C_q), 105.1 (^{Ar}C-H), 101.6 (^{Ar}C-H), 59.6 (OCH₂), 44.7 (N(CH₃)₂), 40.6 (N(CH₃)₂), 14.1 (CH₂CH₃) ppm. *The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.*

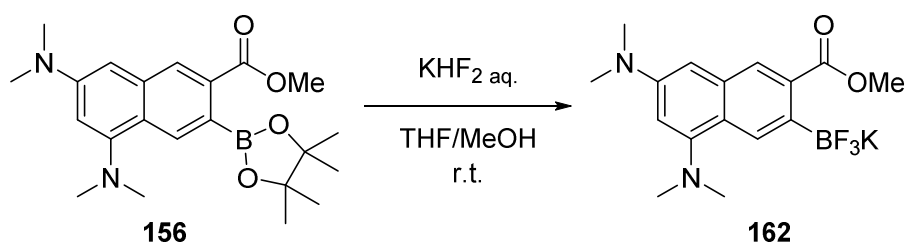
¹¹B-NMR (96 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.40 ppm.

¹⁹F-NMR (283 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -135.47 ppm.

HR-MS(ESI-) m/z calcd. for $C_{17}H_{21}BF_3N_2O_2$: 353.1657 [M-K]⁻; found:353.1664.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2977 (w), 2935 (w), 2826 (w), 2787 (w), 1695 (s), 1619 (m), 1590 (w), 1564 (w), 1478 (m), 1446 (w), 1432 (w), 1393 (w), 1369 (w), 1274 (m), 1225 (w), 1170 (w), 1153 (m), 1090 (m), 1040 (w), 1001 (w), 967 (w), 921 (s), 872 (w), 857 (w), 843 (w), 803 (w), 790 (w), 646 (w), 590 (w), 534 (w), 502 (w), 454 (w) cm^{-1} .

Methyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-(trifluoro- λ^4 -boranoyl)-2-naphthoate, potassium salt **162**



156	[M 398.31]	1.00 eq	0.91 mmol	362 mg
KHF ₂	[4.5 M in water]	10.0 eq	9.09 mmol	2.02 mL
THF				9.00 mL
MeOH				9.00 mL

To a solution of **156** (362 mg, 0.91 mmol, 1.00 eq) in THF/MeOH (9.00 mL respectively) was added a solution of KHF₂ (4.5 M in water, 2.02 mL, 10.0 eq). The mixture was stirred at r.t. for 1.5 h. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was extracted with acetone (5x 15.0 mL). The solvent was again removed and the residue was dissolved in the minimal amount of acetone. The product precipitated at -20 °C to afford **162** (245 mg, 0.65 mmol, 71%) as yellow solid.

mp: 202 °C (Et₂O).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.07 (s, 1H, ArH), 7.50 (s, 1H, ArH), 6.68 (d, J = 2.3 Hz, 1H, ArH), 6.57 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 3.69 (s, 3H, OMe), 2.95 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.80 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

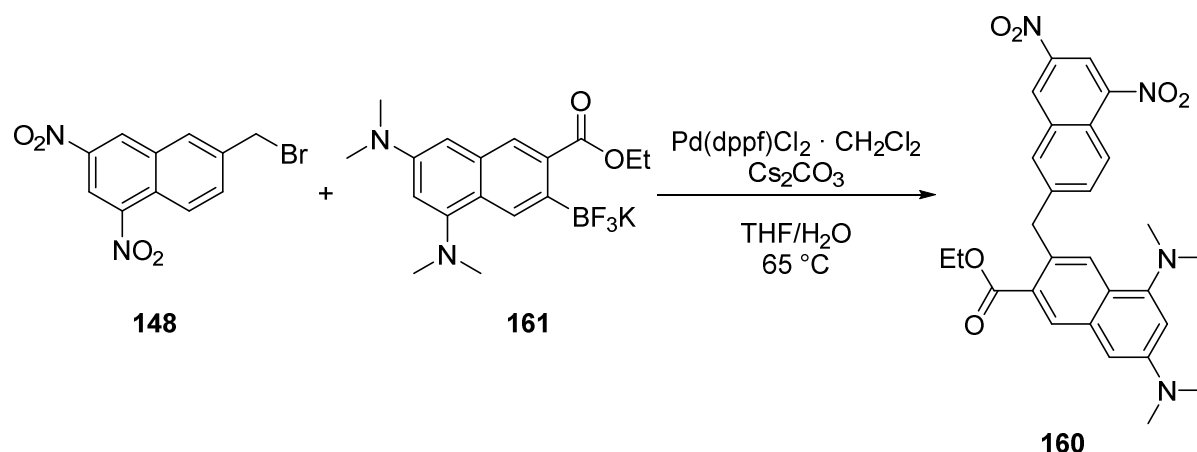
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 172.3$ (COOMe), 150.8 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 147.8 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 135.7 (^{Ar}C_q), 133.5 (^{Ar}C_q), 127.5 (^{Ar}C-H), 124.2 (^{Ar}C-H), 122.0 (^{Ar}C_q), 105.1 (^{Ar}C-H), 101.6 (^{Ar}C-H), 51.1 (OMe), 44.7 (N(CH₃)₂), 40.5 (N(CH₃)₂) ppm. *The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.*

¹¹B-NMR (96 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 4.42$ ppm.

¹⁹F-NMR (283 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = -137.22$ ppm.

HR-MS(ESI-) *m/z* calcd. for C₁₇H₂₁BF₃N₂O₂: 339.1135 [M-K]⁻; found:339.1500.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2953$ (w), 2871 (w), 2852 (w), 2822 (w), 2775 (w), 1703 (m), 1614 (m), 1587 (w), 1565 (w), 1471 (w), 1436 (w), 1392 (m), 1270 (m), 1222 (w), 1187 (w), 1155 (m), 1089 (m), 1055 (w), 1032 (w), 999 (w), 975 (w), 952 (s), 914 (w), 856 (w), 825 (w), 797 (w), 690 (w), 640 (w), 584 (w), 528 (w), 502 (w), 459 (w), 437 (w) cm⁻¹.

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-((5,7-dinitronaphthalen-2-yl)methyl)-2-naphthoate 160


148	[M 311.09]	1.00 eq	0.96 mmol	300 mg
161	[M 392.27]	1.05 eq	1.01 mmol	397 mg
Pd(dppf)Cl ₂ ·CH ₂ Cl ₂	[M 816.64]	0.10 eq	90.0 μmol	79 mg
Cs ₂ CO ₃	[M 325.82]	3.00 eq	2.89 mmol	943 mg
THF				9.60 mL
H ₂ O				0.96 mL

A solution of **148** (300 mg, 0.96 mmol, 1.00 eq) and **161** (397 mg, 1.01 mmol, 1.05 eq) in THF (9.60 mL) and water (0.96 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. Then Cs₂CO₃ (943 mg, 2.89 mmol, 3.00 eq) and Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (79 mg, 90.0 μmol, 0.10 eq) were added and the mixture was heated at 65 °C for 3 h. The mixture was poured in water and EtOAc (20.0 mL respectively) and the aqueous phase was extracted with EtOAc (2x 20.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1 to 3:1, a small amount of NEt₃ was added to the eluent) to yield **160** (364 mg, 0.70 mmol, 73%) as brown foam.

TLC $R_f = 0.38$ (pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.88$ (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.86 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 8.51 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.85 (dd, $J =$

9.0, 1.7 Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 6.84 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.71 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 4.73 (s, 2H), 4.22 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.07 (s, 6H), 2.87 (s, 6H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$

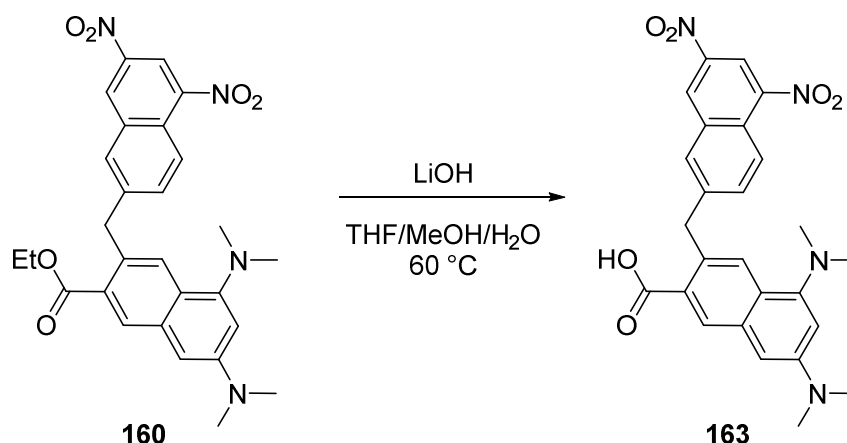
(125 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.6$ (COOEt), 151.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$), 149.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$), 146.9 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 144.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 143.4 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 135.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 134.8 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 133.8 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 131.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 130.7 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 129.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 129.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 127.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 125.8 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 123.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 123.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 116.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 107.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 102.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 60.9 (OCH₂), 45.2 (N(CH₃)₂), 40.9 (N(CH₃)₂), 40.4 (CH₂), 14.4 (CH₂CH₃) ppm.

HR-MS(ESI+)

m/z calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$: 517.2082 [M+H]⁺, found 517.2086.

FT-IR

(neat): $\tilde{\nu} = 2980$ (w), 2929 (w), 2857 (w), 2830 (w), 2788 (w), 1710 (s), 1618 (w), 1595 (m), 1567 (w), 1531 (s), 1488 (w), 1437 (w), 1395 (m), 1363 (w), 1334 (s), 1297 (w), 1265 (m), 1204 (m), 1149 (w), 1078 (s), 1035 (w), 1004 (w), 919 (m), 815 (w), 793 (w), 773 (w), 732 (m), 693 (w), 647 (w) cm^{-1} .

5,7-Bis(dimethylamino)-3-((5,7-dinitronaphthalen-2-yl)methyl)-2-naphthoic acid 163


160	[M 516.55]	1.00 eq	0.16 mmol	80 mg
LiOH	[M 41.96]	10.0 eq	1.55 mmol	65 mg
THF				4.80 mL
MeOH				3.20 mL
H ₂ O				3.20 mL

To a solution of **160** (0.08 g, 0.16 mmol, 1.00 eq) in THF (4.80 mL) and MeOH (3.20 mL) was added a solution of LiOH (65 mg, 1.55 mmol, 10.0 eq) in H₂O (3.20 mL). The mixture was heated at 60 °C for 20 h. The mixture was acidified with 5% citric acid and extracted with EtOAc (3x 20.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH, 500:10:1) to yield **163** (62 mg, 0.13 mmol, 81 %) as brown foam.

TLC $R_f = 0.25$ (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH 100:2:0.5).

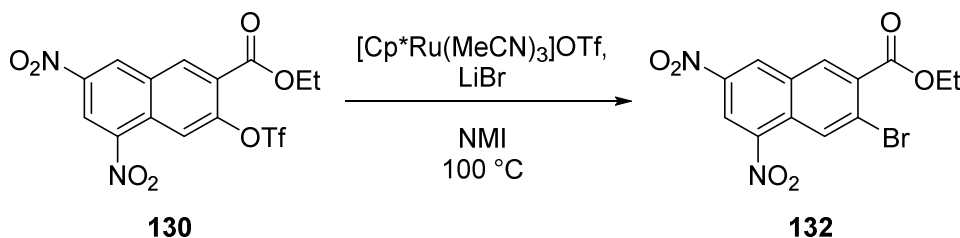
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 12.72$ (s, 1H COOH), 9.30 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.83 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.35 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, ArH), 8.24 (s, 1H, ArH), 8.18 (s, 1H, ArH), 7.85 (dd, $J = 8.9, 1.4$, 1H, ArH), 7.85 (s, 1H, ArH), 6.81 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 6.81 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 4.69 (s, 2H, CH₂), 3.00 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.77 (s, 6 H, N(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 168.8 (COOH), 150.8 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 148.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 146.4 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 143.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 143.3 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 135.0 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 134.1 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 133.2 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 130.7 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 130.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 129.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 129.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 126.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 124.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 122.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 122.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 116.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 106.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 101.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 44.7 (N(CH₃)₂), 40.3 (N(CH₃)₂), 38.9 (CH₂) ppm.

HR-MS(ESI+) *m/z* calcd. for C₂₆H₂₅N₅O₆: 489.1769 [M+H]⁺, found: 489.1768.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2927 (w), 2824 (w), 2782 (w), 2654 (w), 1678 (s), 1615 (w), 1595 (m), 1526 (m), 1493 (w), 1435 (w), 1418 (w), 1395 (m), 1327 (s), 1296 (w), 1282 (w), 1217 (w), 1187 (w), 1151 (w), 1083 (m), 1051 (w), 1025 (w), 1003 (w), 969 (w), 951 (w), 922 (m), 901 (w), 848 (w), 815 (m), 781 (w), 734 (w), 693 (w), 636 (w), 602 (w), 582 (w), 505 (w), 461 (w), 418 (w) cm⁻¹.

Ethyl 3-bromo-5,7-dinitro-2-naphthoate **132**



130	[M 438.28]	1.00 eq	4.10 mmol	1.80 g
LiBr	[M 86.85]	2.50 eq	10.3 mmol	891 mg
[Cp* <i>Ru</i> (MeCN) ₃]OTf	[M 508.52]	0.05 eq	0.21 mmol	104 mg
NMI				16.4 mL

To a solution of **130** (1.80 g, 4.10 mmol, 1.00 eq) in DMI (16.4 mL) in a flame dried flask was added LiBr (891 mg, 10.3 mmol, 2.50 eq) and [Cp**Ru*(MeCN)₃]OTf (104 mg, 0.21 mmol, 0.05 eq). The mixture was heated at 100 °C for 4 h. After cooling, the mixture was poured into water (100 mL) and EtOAc (100 mL). The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 100 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (100 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product

which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **132** (1.07 g, 2.91 mmol, 71%) as yellow crystalline solid.

TLC $R_f = 0.27$ (pentane/EtOAc 3:1).

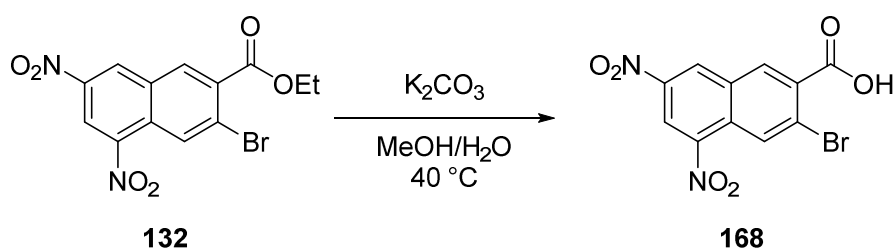
m.p. 125 °C (EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.12$ (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 9.10 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 9.07 (s, 1H, ArH), 8.58 (s, 1H, ArH), 4.52 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 1.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.7$ (COOEt), 145.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 144.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 134.2 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 133.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 131.5 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 130.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 129.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 128.5 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 126.63 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 120.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 62.89 (OCH_2), 14.35 (CH_2CH_3) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_6$: 367.9644, found: 367.9649.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3116$ (w), 3073 (w), 2985 (w), 2929 (w), 1711 (s), 1628 (m), 1599 (w), 1581 (w), 1536 (s), 1470 (w), 1407 (w), 1388 (w), 1355 (w), 1334 (s), 1280 (w), 1263 (m), 1196 (w), 1181 (w), 1132 (w), 1097 (m), 1012 (m), 947 (w), 926 (w), 907 (w), 886 (w), 859 (w), 840 (w), 815 (w), 804 (m), 773 (w), 731 (m), 706 (m), 649 (w), 572 (w), 522 (w), 483 (m), 437 (w) cm^{-1} .

3-Bromo-5,7-dinitro-2-naphthoic acid 168

132	[M 369.12]	1.00 eq	2.17mmol	800 mg
K ₂ CO ₃	[M 138.20]	3.00 eq	6.50 mmol	899 mg
MeOH				60 mL
H ₂ O				30 mL

To a suspension of **132** (800 mg, 2.17 mmol, 1.00 eq) in MeOH/water (60 mL/30 mL) was added K₂CO₃ (899 mg, 6.50 mmol, 3.00 eq) at r.t.. The mixture was heated at 40 °C for 18 h, resulting in a clear solution. After addition of EtOAc (60.0 mL) the mixture was acidified using 2M HCl, and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 30.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded crude **168** (754 mg, 2.17 mmol, quant.) as yellow solid, which was used without further purification.

TLC $R_f = 0.27$ (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH 100:1:0.5).

m.p. 197 °C (EtOAc; decomp.).

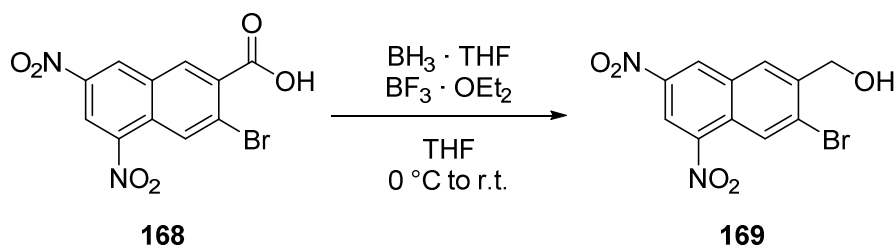
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 14.06$ (s, 1H, COOH), 9.53 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, ArH), 9.03 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.93 (s, 1H, ArH), 8.84 (s, 1H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): $\delta = 166.4$ (COOH), 144.9 (^{Ar}C-NO₂), 144.0 (^{Ar}C-NO₂), 134.4 (^{Ar}C_q), 133.2 (^{Ar}C-H), 131.4 (^{Ar}C_q), 131.3 (^{Ar}C-H), 128.3 (^{Ar}C-H), 127.5 (^{Ar}C_q), 124.5 (^{Ar}C_q), 120.4 (^{Ar}C-H) ppm.

HR-MS(ESI-) m/z calcd. for C₁₁H₄BrN₂O₆: 338.9258 [M-H]⁻; found 338.9261.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3085 (w, br), 2866 (w), 2651 (w), 2531 (w), 1712 (m), 1628 (w), 1582 (w), 1531 (s), 1485 (w), 1438 (w), 1411 (w), 1394 (w), 1335 (s), 1293 (m), 1270 (w), 1185 (w), 1136 (w), 1098 (w), 1039 (w), 977 (w), 925 (m), 882 (w), 826 (m), 806 (w), 766 (w), 736 (m), 703 (w), 671 (w), 636 (w), 577 (w), 557 (w), 527 (w), 474 (w), 425 (w) cm^{-1} .

(3-Bromo-5,7-dinitronaphthalen-2-yl)methanol 169



168	[M 291.01]	1.00 eq	0.29 mmol	100 mg
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	[M 141.93]	1.00 eq	0.29 mmol	42 mg
$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	[1.00 M in THF]	1.50 eq	0.44 mmol	0.44 mL
THF				2.90 mL

To a solution of **168** (100 mg, 0.29 mmol, 1.00 eq) in THF (2.90 mL) was added $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (42 mg, 0.29 mmol, 1.00 eq) and $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1.00 M in THF, 0.44 mL, 1.50 eq) at 0 °C. After stirring at 0 °C for 1 h, the cooling bath was removed and stirring was continued for 20 h at r.t.. The mixture was diluted with EtOAc (10.0 mL) and water (10.0 mL). The layers were separated and the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (10.0 mL) and dried (MgSO_4). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:2) to yield **169** (30 mg, 90.0 μmol , 32%) as red solid.

TLC R_f = 0.24 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 151 °C (EtOAc).

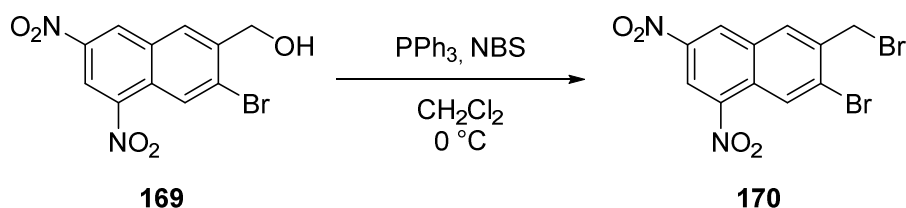
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 9.51 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 8.93 (d, J = 2.3 Hz, 1H, ArH), 8.75 (s, 1H, ArH), 8.62 (s, 1H, ArH), 5.89 (t, J = 5.3 Hz, 1H, OH), 4.72 (d, J = 5.3 Hz, 2H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.0$ ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 143.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-NO}_2$), 142.7 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 132.2 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 130.6 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 129.2 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 127.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 126.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 125.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 118.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 62.5 (CH_2) ppm.

HR-MS(EI) m/z calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_5$: 325.9523, found: 325.9538.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3530$ (br, m), 3116 (w), 3069 (w), 2913 (w), 1718 (w), 1622 (w), 1599 (w), 1582 (m), 1525 (s), 1430 (w), 1402 (w), 1379 (w), 1323 (s), 1294 (w), 1236 (w), 1207 (w), 1181 (w), 1163 (w), 1100 (w), 1057 (m), 1007 (w), 988 (w), 941 (w), 922 (w), 891 (m), 827 (m), 805 (w), 729 (m), 711 (w), 629 (m), 508 (m), 439 (w) cm^{-1} .

7-Bromo-6-(bromomethyl)-1,3-dinitronaphthalene **170**

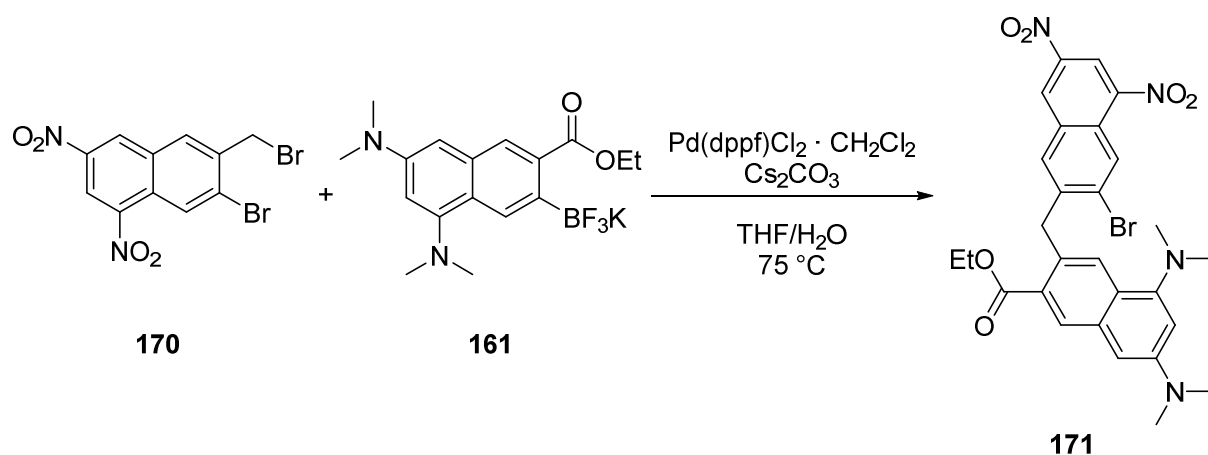


169	[M 327.09]	1.00 eq	1.53 mmol	500 mg
PPh_3	[M 262.28]	2.00 eq	3.06 mmol	801 mg
NBS	[M 177.99]	2.00 eq	3.06 mmol	544 mg
CH_2Cl_2				16.0 mL

To a solution of **169** (500 mg, 1.53 mmol, 1.00 eq) in CH_2Cl_2 (16.0 mL) was added PPh_3 (801 mg, 3.06 mmol, 2.00 eq) and NBS (544 mg, 3.06 mmol, 2.00 eq) at 0°C . The mixture was stirred at this temperature for 1.5 h. The mixture was poured into water and CH_2Cl_2 (20.0 mL respectively) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (2 x 20.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (30.0 mL) and dried (MgSO_4). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1) to yield **170** (458 mg, 1.17 mmol, 77%) as pale yellow solid.

TLC $R_f = 0.65$ (pentane/EtOAc 3:1).

m.p.	192 °C (EtOAc).
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 9.06 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 9.03 (d, J = 2.7 Hz, 2H, ArH), 8.29 (s, 1H, ArH), 4.78 (s, 2H, CH ₂) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 145.7 (^{Ar} C-NO ₂), 144.1 (^{Ar} C-NO ₂), 139.9 (^{Ar} C _q), 132.6 (^{Ar} C _q), 132.4 (^{Ar} C-H), 130.8 (^{Ar} C-H), 129.8 (^{Ar} C-H), 128.8 (^{Ar} C-H), 127.6 (^{Ar} C-H), 119.3 (^{Ar} C-H), 31.7 (CH ₂) ppm.
HR-MS(EI)	m/z calcd. for C ₁₁ H ₆ Br ₂ N ₂ O ₄ : 387.8694; found: 387.8710.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1626 (w), 1598 (w), 1579 (w), 1526 (s), 1485 (w), 1429 (w), 1411 (w), 1384 (w), 1340 (s), 1297 (w), 1262 (w), 1214 (w), 1189 (w), 1099 (w), 1016 (w), 994 (w), 926 (m), 880 (w), 827 (m), 807 (w), 731 (w), 706 (w), 652 (w), 623 (w), 588 (w), 495 (w) cm ⁻¹ .

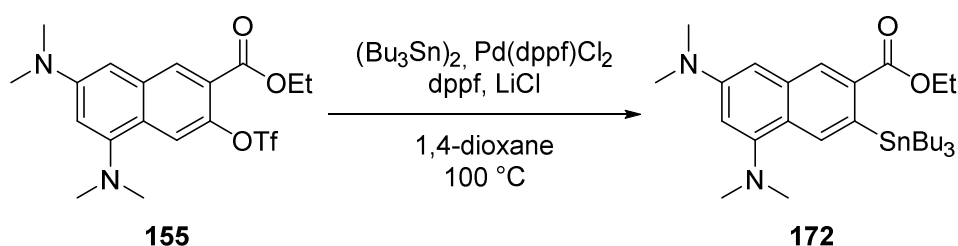
Ethyl 3-((3-bromo-5,7-dinitronaphthalen-2-yl)methyl)-5,7-bis(dimethylamino)-2-naphthoate 171


170	[M 389.99]	1.00 eq	0.26 mmol	100 mg
161	[M 392.27]	1.05 eq	0.27 mmol	106 mg
$\text{Pd(dppf)Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	[M 816.64]	0.10 eq	30.0 μmol	21 mg
Cs_2CO_3	[M 325.82]	2.00 eq	0.51 mmol	167 mg
THF				2.60 mL
H_2O				0.26 mL

A solution of **170** (100 mg, 0.26 mmol, 1.00 eq) and **161** (106 mg, 0.27 mmol, 1.05 eq) in THF/ H_2O (2.60 mL/0.26 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. After addition of Cs_2CO_3 (167 mg, 0.51 mmol, 2.00 eq) and $\text{Pd(dppf)Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (21 mg, 0.03 mmol, 0.10 eq) the mixture was heated at 75 °C for 3 h. The mixture was poured into water and EtOAc (20.0 mL respectively) and the aqueous phase was extracted with EtOAc (2x 20.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO_4). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1 a small amount of NEt_3 was added to the eluent) to yield **171** (37 mg, 0.70 mmol, 24%) as brown foam.

TLC $R_f = 0.42$ (pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 9.03 (s, 1H, ArH), 8.94 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 8.70 (d, J = 2.1 Hz, 1H, ArH), 8.46 (s, 1H, ArH), 7.91 (s, 1H, ArH), 7.37 (s, 1H, ArH), 6.85 (d, J = 2.3 Hz, 1H, ArH), 6.76 (d, J = 2.1 Hz, 1H, ArH), 4.72 (s, 2H; CH ₂), 4.19 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH ₂), 3.09 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 2.85 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 1.21 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 167.4 (COOEt), 151.4 (^{Ar} C-N(CH ₃) ₂), 149.6 (^{Ar} C-N(Me) ₂), 145.5 (^{Ar} C-NO ₂), 145.2 (^{Ar} C _q), 143.4 (^{Ar} C-NO ₂), 135.0 (^{Ar} C _q), 132.9 (^{Ar} C _q), 132.6 (^{Ar} C _q), 132.2 (^{Ar} C-H), 130.3 (^{Ar} C-H), 129.8 (^{Ar} C-H), 129.1 (^{Ar} C _q), 128.1 (^{Ar} C _q), 127.8 (^{Ar} C-H), 127.3 (^{Ar} C-H), 126.2 (^{Ar} C _q), 124.1 (^{Ar} C _q), 118.0 (^{Ar} C-H), 107.6 (^{Ar} C-H), 102.4 (^{Ar} C-H), 61.0 (OCH ₂), 45.3 (N(CH ₃) ₂), 41.7 (CH ₂), 41.0 (N(CH ₃) ₂), 14.3 (CH ₂ CH ₃) ppm.
HR-MS(ESI+)	m/z calcd. for C ₂₈ H ₂₇ N ₄ O ₆ Na: 617.1006 [M+Na] ⁺ , found: 617.1012.
FT-IR	(neat): $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 2978 (w), 2934 (w), 2828 (w), 2786 (w), 1709 (s), 1620 (w), 1594 (s), 1528 (m), 1483 (w), 1453 (w), 1416 (w), 1395 (m), 1364 (w), 1333 (s), 1263 (m), 1207 (w), 1179 (w), 1149 (m), 1076 (s), 1033 (w), 1003 (w), 990 (w), 950 (w), 921 (m), 878 (w), 828 (w), 806 (m), 789 (w), 731 (w), 706 (w), 680 (w), 644 (w), 499 (w) cm ⁻¹ .

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-(tributylstannyl)-2-naphthoate **172**

155	[M 434.43]	1.00 eq	0.58 mmol	250 mg
LiCl	[M 42.39]	5.00 eq	2.87 mmol	122 mg
(Bu ₃ Sn) ₂	[M 580.11]	2.00 eq	1.15 mmol	702 mg
Pd(dppf)Cl ₂	[M 731.70]	0.05 eq	30.0 μmol	21 mg
dppf	[M 554.38]	0.05 eq	30.0 μmol	16 mg
1,4-dioxane				3.00 mL

A solution of **155** (250 mg, 0.58 mmol, 1.00 eq) in 1,4-dioxane (3.00 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. To this solution was added LiCl (122 mg, 2.87 mmol, 5.00 eq), Pd(dppf)Cl₂ (21 mg, 30.0 μmol, 0.05 eq), dppf (16 mg, 30.0 μmol, 0.05 eq) and (Bu₃Sn)₂ (702 mg, 1.15 mmol, 2.00 eq). The mixture was heated at 100 °C for 20 h. After cooling to r.t., the solution was poured into water and EtOAc (10.0 mL respectively) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 20.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 15:1) to yield **172** (234 mg, 0.41 mmol, 71 %) as yellow oil.

TLC $R_f = 0.81$ (pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.46$ (s, 1H, ArH), 8.30 (s, 1H, ArH), 6.81 (s, 1H, ArH), 6.70 (s, 1H, ArH), 4.43 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.07 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.95 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.58-1.51 (m, 7H, SnBu₃), 1.45 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.39-1.30 (m, 7H, SnBu₃), 1.14-1.08 (m, 5H, SnBu₃), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, SnBu₃) ppm.

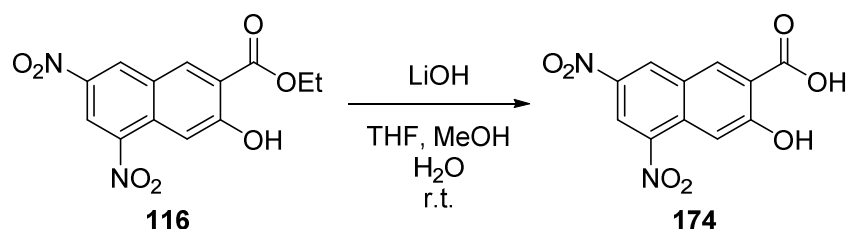
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.3$ (COOEt), 151.4 ($^{\text{Ar}}\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$), 149.3 ($^{\text{Ar}}\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$), 135.5 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 134.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 133.5 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 132.9 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 129.7 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 124.0 ($^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 106.9 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 102.8 ($^{\text{Ar}}\text{C-H}$), 61.2 (OCH_2), 45.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 ($\text{SnBu}_3\text{-CH}_2$), 27.66 ($\text{SnBu}_3\text{-CH}_2$), 14.6 (CH_2CH_3), 13.9 ($\text{SnBu}_3\text{-CH}_2$), 11.4 ppm ($\text{SnBu}_3\text{-CH}_3$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (187 MHz, CDCl_3): $\delta = -37.72$ ppm.

HR-MS(ESI+) m/z calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnNa}$: 597.2630 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; found: 597.2626.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 2918 (m), 2869 (w), 2850 (w), 2786 (w), 1698 (s), 1612 (s), 1581 (w), 1565 (w), 1456 (w), 1423 (w), 1395 (m), 1369 (w), 1271 (s), 1213 (w), 1185 (m), 1145 (w), 1105 (s), 1059 (m), 1025 (w), 1003 (w), 960 (w), 919 (m), 861 (w), 842 (w) cm^{-1} .

3-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthoic acid **174**



116	[M 306.23]	1.00 eq	1.63 mmol	500 mg
LiOH	[1.00 M in water]	4.00 eq	6.53 mmol	6.53 mL
THF				16.0 mL
MeOH				16.0 mL

To a solution of **116** (500 mg, 1.63 mmol, 1.00 eq) in THF/MeOH (16.0 mL respectively) was added LiOH (1.00 M in H_2O , 6.53 mL, 4.00 eq) and the mixture was stirred at r.t. for 3 h. After addition of EtOAc (50.0 mL) and water (50.0 mL) the mixture was acidified with 2 M HCl. The layers were separated and the organic layer was washed with water (2x 30.0 mL) and sat. aqueous NaCl (30.0 mL) and dried (MgSO_4). Removal of the solvent *in vacuo*

afforded the crude product **174** (460 mg, 1.63 mmol, quant.) as yellow solid which was used without further purification.

TLC $R_f = 0.21$ (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH 100:1:0.5).

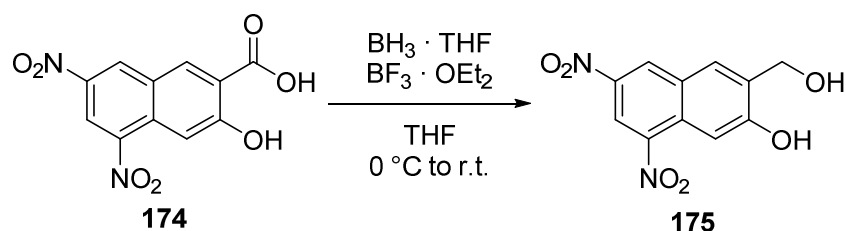
m.p. 277 °C (EtOAc; decomp.).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 9.45$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 9.00 (s, 1H, ArH), 8.96 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 7.89 (s, 1H, ArH) ppm. *The phenolic and carboxylic protons are not detected because of too fast exchange rates.*

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 169.1$ (COOH), 162.4 (^{Ar}C_q), 143.6 (^{Ar}C-NO₂), 140.8 (^{Ar}C-NO₂), 136.0 (^{Ar}C-H), 132.3 (^{Ar}C-H), 130.5 (^{Ar}C_q), 126.6 (^{Ar}C_q), 121.1 (^{Ar}C-H), 120.7 (^{Ar}C_q), 107.2 (^{Ar}C-H).

HRMS(ESI-) m/z calcd. for: C₁₁ H₅ N₂ O₇: 277.0102 [M-H]⁻; found: 277.0102.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3082$ (m. br), 2859 (w), 2550 (w), 1675 (s), 1628 (w), 1607 (w), 1585 (w), 1526 (s), 1506 (w), 1459 (w), 1428 (m), 1384 (w), 1334 (s), 1276 (m), 1249 (w), 1221 (w), 1193 (s), 1161 (w), 1110 (w), 1087 (w), 996 (w), 952 (w), 926 (w), 865 (m), 817 (w), 774 (w), 757 (w), 738 (s), 703 (w), 665 (w), 640 (w), 618 (w), 544 (w), 509 (w), 479 (w), 451 (m), 426 (w) cm⁻¹.

3-(Hydroxymethyl)-6,8-dinitronaphthalen-2-ol 175


174	[M 291.01]	1.00 eq	1.65 mmol	460 mg
BF ₃ · OEt ₂	[M 141.93]	1.00 eq	1.65 mmol	234 mg
BH ₃ · THF	[1.00 M in THF]	2.00 eq	3.31 mmol	3.31 mL
THF				17.0 mL

To a solution of **174** (460 mg, 1.65 mmol, 1.00 eq) in THF (17.0 mL) was added BF₃ · OEt₂ (234 mg, 1.65 mmol, 1.00 eq) and BH₃ · THF (1.00 M in THF, 3.31 mL, 2.00 eq) at 0 °C. After stirring at 0 °C for 1 h, the cooling bath was removed and stirring was continued for 20 h at r.t.. The mixture was diluted with EtOAc (20.0 mL) and water (20.0 mL). The layers were separated and the organic layer was washed with sat. aqueous NaCl (20 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 1:2) to yield **175** (291 mg, 1.10 mmol, 66%) as red solid.

TLC $R_f = 0.21$ (pentane/EtOAc 1:1).

m.p. 214 °C (EtOAc; decomp.).

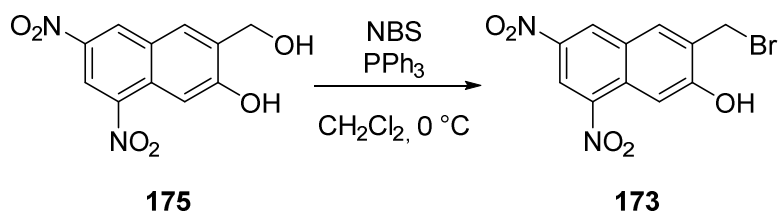
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 11.43$ (s, 1H, ^{Ar}OH), 9.28 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, ArH), 8.86 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 8.40 (s, 1H, ArH), 7.91 (s, 1H, ArH), 5.49 (s, 1H, OH), 4.67 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 160.4$ (^{Ar}OH), 143.5 (^{Ar}C-NO₂), 140.3 (^{Ar}C-NO₂), 136.0 (^{Ar}C_q), 130.3 (^{Ar}C-H), 129.3 (^{Ar}C-H), 127.9 (^{Ar}C_q), 127.9 (^{Ar}C_q), 117.9 (^{Ar}C-H), 104.1 (^{Ar}C-H), 57.9 (CH₂) ppm.

HRMS(ESI-) m/z calcd. for C₁₁H₇N₂O₆: 263.0310 [M-H]⁻; found 263.0309.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3529 (w), 3093 (m), 2932 (w), 2755 (w), 2600 (w), 1629 (m), 1587 (w), 1519 (s), 1442 (m), 1409 (w), 1382 (w), 1340 (s), 1296 (w), 1253 (w), 1226 (w), 1183 (w), 1135 (w), 1094 (w), 1011 (m), 993 (w), 964 (m), 926 (m), 886 (w), 855 (w), 814 (w), 763 (w), 734 (m), 691 (w), 448 (m) cm^{-1} .

3-(Bromomethyl)-6,8-dinitronaphthalen-2-ol 173



175	[M 264.19]	1.00 eq	2.36 mmol	623 mg
NBS	[M 177.99]	2.00 eq	4.72 mmol	839 mg
PPh ₃	[M 262.29]	2.00 eq	4.72 mmol	1.23 g
CH ₂ Cl ₂				23.0 mL

To a solution of **175** (623 mg, 2.36 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (23.0 mL) was added PPh₃ (1.23 g, 4.72 mmol, 2.00 eq) and NBS (839 mg, 4.72 mmol, 2.00 eq) at 0 °C. The mixture was stirred at this temperature for 2.5 h. The mixture was poured into water and CH₂Cl₂ (23 mL respectively) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (2x 20.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (30.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **173** (636 mg, 1.17 mmol, 82%) as pale yellow solid.

TLC R_f = 0.40 (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 196 °C (decomp.).

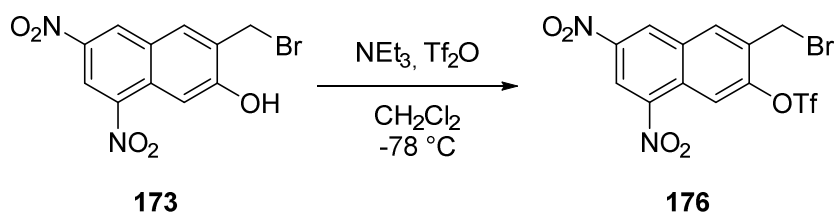
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 11.88 (s, 1H, ^{Ar}OH), 9.23 (d, J = 1.9 Hz, 1H, ArH), 8.90 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 8.53 (s, 1H, ArH), 7.98 (s, 1H, ArH), 4.79 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 160.6 (^{Ar}C-OH), 143.6 (^{Ar}C-NO₂), 140.6 (^{Ar}C-NO₂), 134.1 (^{Ar}C-H), 130.9 (^{Ar}C_q), 130.5 (^{Ar}C-H), 128.9 (^{Ar}C_q), 127.4 (^{Ar}C_q), 119.0 (^{Ar}C-H), 105.3 (^{Ar}C-H), 28.1 (CH₂) ppm.

HRMS(ESI-) *m/z* calcd. for C₁₁H₆BrN₂O₅: 324.9466 [M-H]⁻; found: 324.9460.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3367 (w, br), 3089 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1623 (m), 1584 (w), 1525 (s), 1513 (w), 1454 (m), 1427 (w), 1384 (w), 1324 (s), 1301 (w), 1261 (w), 1212 (w), 1194 (w), 1178 (w), 1135 (m), 1111 (w), 1004 (w), 928 (m), 902 (w), 858 (m), 815 (m), 767 (w), 737 (m), 719 (w), 684 (w), 624 (w), 586 (w), 567 (m), 549 (w), 533 (w), 498 (w), 478 (w), 437 (w) cm⁻¹.

3-(Bromomethyl)-6,8-dinitronaphthalen-2-yl trifluoromethanesulfonate **176**



173	[M 327.09]	1.00 eq	0.61 mmol	200 mg
DIPEA	[M 129.25]	1.50 eq	0.92 mmol	119 mg
Tf ₂ O	[M 282.14]	1.40 eq	0.86 mmol	241 mg
CH ₂ Cl ₂				12.0 mL

To a suspension of **173** (200 mg, 0.61 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (12.0 mL) was added DIPEA (119 mg, 0.92 mmol, 1.50 eq). The mixture was cooled to -78 °C and Tf₂O (241 mg, 0.86 mmol, 1.40 eq) was added dropwise. The mixture was stirred for additional 5 min after which water (20.0 mL) was added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (2x 10.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **176** (273 mg, 0.59 mmol, 97%) as yellow oil.

TLC R_f = 0.51 (pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.19 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 9.12 (d, J = 2.1 Hz, 1H, ArH), 8.85 (s, 1H, ArH), 8.41 (s, 1H, ArH), 4.71 (s, 1H, CH₂) ppm.

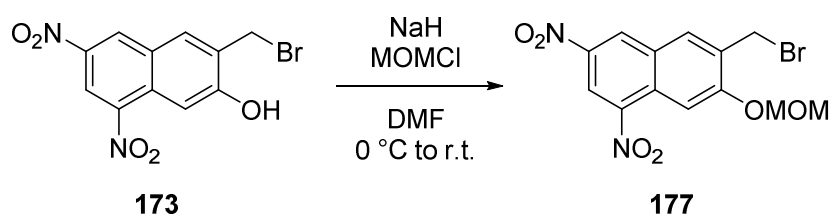
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 150.1 (^{Ar}C-NO₂), 146.5 (^{Ar}C-NO₂), 144.9 (^{Ar}C_q), 134.4 (^{Ar}C-H), 133.7 (^{Ar}C_q), 132.4 (^{Ar}C_q), 129.8 (^{Ar}C-H), 127.8 (^{Ar}C_q), 120.1 (^{Ar}C-H), 118.7 (q, J = 320 Hz, CF₃), 117.4 (^{Ar}C-H), 24.7 (CH₂) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -72.97 ppm.

HRMS(EI) m/z calcd. for C₁₂H₆BrF₃N₂O₇S: 457.9031; found: 457.9035.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3091 (w), 1638 (w), 1614 (w), 1590 (w), 1540 (s), 1506 (w), 1427 (m), 1343 (s), 1307 (w), 1219 (s), 1134 (s), 1103 (w), 1076 (w), 1004 (w), 930 (w), 904 (m), 810 (m), 763 (w), 719 (w), 679 (w), 642 (w), 600 (w), 504 (w) cm⁻¹.

6-(Bromomethyl)-7-(methoxymethoxy)-1,3-dinitronaphthalene 177



173	[M 327.09]	1.00 eq	0.31 mmol	100 mg
NaH	[M 23.99; 60% in mineral oil]	1.50 eq	0.46 mmol	18 mg
MOMCl	[M 80.51]	1.50 eq	0.46 mmol	37 mg
DMF				3.00 mL

To a solution of **173** (100 mg, 0.31 mmol, 1.00 eq) in DMF (3.00 mL) was added NaH (60% in mineral oil, 18 mg, 0.46 mmol, 1.50 eq) at 0 °C. After stirring at this temperature for 15 min, MOMCl (37 mg, 0.46 mmol, 1.50 eq) was added in one portion. The mixture was stirred at r.t. for 2 h. The solution was poured into water and EtOAc (15.0 mL respectively)

and the aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 15.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the **177** (105 mg, 0.28 mmol, 92%) as yellow solid, which was used without further purification.

TLC $R_f = 0.29$ (pentane/EtOAc 3:1).

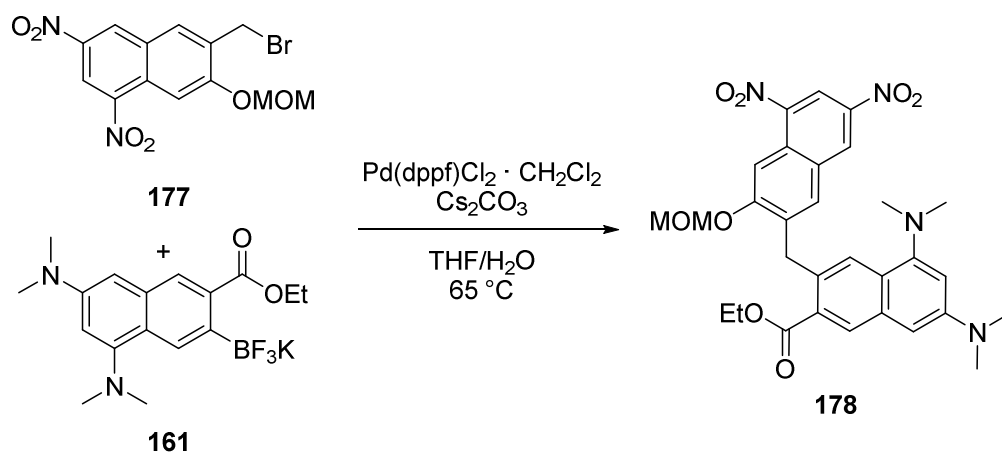
m.p. 138 °C (EtOAc).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) *obtained as rotamers*: $\delta = 9.05/9.04$ (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.99/8.96 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, ArH), 8.31/8.30 (s, 1H, ArH), 8.21/8.16 (s, 1H, ArH), 5.51/5.49 (s, 2H, OCH₂O), 4.82/4.70 (s, 2H, CH₂), 3.60/3.58 (s, 3H, OMe) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) *obtained as rotamers*: $\delta = 158.8/158.7$ (^{Ar}C_q), 145.5/145.4 (^{Ar}C-NO₂), 142.2 (^{Ar}C-NO₂), 132.9/132.3 (^{Ar}C-H), 132.4/131.9 (^{Ar}C_q), 129.7/129.6 (^{Ar}C-H), 129.5/129.4 (^{Ar}C-H), 129.0/128.9 (^{Ar}C_q), 119.2/119.2 (^{Ar}C-H), 105.5/105.3 (^{Ar}C_q), 94.9/94.8 (OCH₂O), 57.3/57.2 (OCH₃), 26.9 (CH₂) ppm.

HRMS(EI) m/z calcd. for C₁₃H₁₁BrN₂O₆: 369.9800; found 369.9800.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3092$ (w), 2922 (m), 2852 (w), 1624 (m), 1582 (w), 1524 (s), 1495 (w), 1457 (m), 1442 (w), 1403 (w), 1380 (w), 1334 (s), 1306 (w), 1269 (w), 1245 (m), 1154 (m), 1133 (w), 1101 (w), 1075 (s), 1002 (w), 963 (w), 916 (s), 861 (w), 815 (m), 772 (w), 753 (w), 725 (m), 669 (w), 641 (w), 588 (w), 523 (m), 500 (w) cm⁻¹.

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-((3-(methoxymethyl)-5,7-dinitronaphthalen-2-yl)methyl)-2-naphthoate 178


177	[M 371,43]	1.00 eq	0.16 mmol	60 mg
161	[M 392.27]	1.05 eq	0.17 mmol	67 mg
Pd(dppf)Cl ₂ ·CH ₂ Cl ₂	[M 816.64]	0.10 eq	20.0 μmol	13 mg
Cs ₂ CO ₃	[M 325.82]	3.00 eq	0.49 mmol	157 mg
THF				1.60 mL
H ₂ O				0.16 mL

A solution of **177** (60 mg, 0.16 mmol, 1.00 eq) and **161** (67 mg, 0.17 mmol, 1.05 eq) in THF/H₂O (1.60 mL/0.16 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. After addition of Cs₂CO₃ (157 mg, 0.49 mmol, 3.00 eq) and Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (13 mg, 20.0 μmol, 0.1 eq) the mixture was heated at 65 °C for 3 h. The mixture was poured in water and EtOAc (10.0 mL respectively) and the aqueous phase was extracted with EtOAc (2x 10.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 5:1 a small amount of NEt₃ was added to the eluent) to yield **178** (57 mg, 90.0 μmol, 61 %) as brown foam.

TLC $R_f = 0.24$ (pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.94$ (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 8.68 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, ArH), 8.40 (s, 1H, ArH), 8.26 (s, 1H, ArH), 7.94 (s, 1H,

ArH), 7.44 (s, 1H, ArH), 6.86 (s, 1H, ArH), 6.77 (s, 1H, ArH), 5.49 (s, 2H, OCH₂O), 4.65 (s, 3H, CH₂), 4.22 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.54 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3.09 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.85 (s, 3H, OMe), 1.23 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR

(125 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.7$ (COOEt), 159.9 (^{Ar}C_q), 151.2 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.4 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 145.2 (^{Ar}C-NO₂), 141.5 (^{Ar}C-NO₂), 138.2 (^{Ar}C_q), 134.7 (^{Ar}C_q), 131.6 (^{Ar}C-H), 130.8 (^{Ar}C-H), 129.9 (^{Ar}C_q), 129.4 (^{Ar}C_q), 129.4 (^{Ar}C-H), 128.5 (^{Ar}C_q), 128.1 (^{Ar}C_q), 127.5 (^{Ar}C-H), 124.0 (^{Ar}C_q), 117.9 (^{Ar}C-H), 107.5 (^{Ar}C-H), 104.2 (^{Ar}C-H), 102.5 (^{Ar}C-H), 94.7 (OCH₂O), 60.9 (OCH₂CH₃), 57.0 (OCH₃), 45.2 (N(CH₃)₂), 41.0 (N(CH₃)₂), 35.03 (CH₂), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

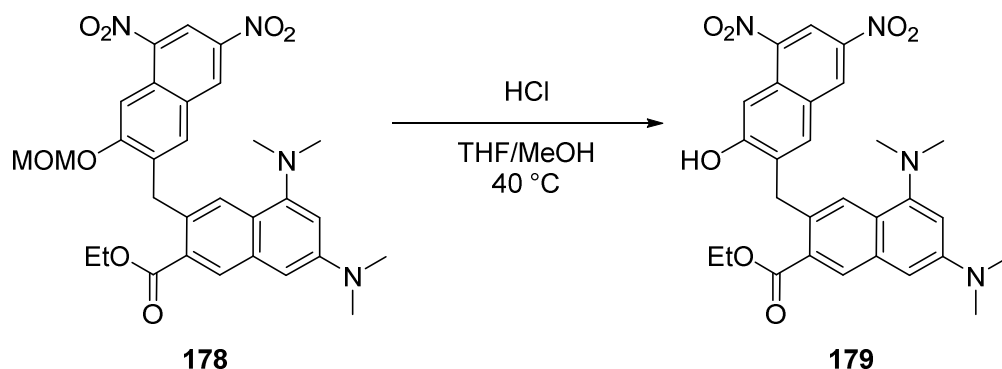
HRMS(ESI+)

m/z calcd. for C₃₀H₃₂N₄O₈Na: 599.2112 [M+Na]⁺; found: 599.2110.

FT-IR

(neat): $\tilde{\nu} = 3079$ (w), 2932 (w), 2829 (w), 2786 (w), 1709 (m), 1621 (w), 1594 (m), 1528 (m), 1483 (w), 1454 (m), 1396 (w), 1335 (m), 1264 (w), 1239 (m), 1205 (w), 1150 (m), 1119 (w), 1073 (s), 1034 (w), 1002 (w), 966 (s), 921 (w), 858 (w), 823 (w), 805 (w), 733 (m), 698 (w), 683 (w), 640 (w), 509 (w), 460 (w) cm⁻¹.

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-((3-hydroxy-5,7-dinitronaphthalen-2-yl)methyl)-2-naphthoate 179



178	[M 576.60]	1.00 eq	0.25 mmol	141 mg
HCl	[2.00 M in water]	20.0 eq	6.07 mmol	2.45 mL
THF				2.50 mL
MeOH				0.25 mL

A solution of **178** (141 mg, 0.2 in THF/MeOH (2.50/0.25 mL) was treated with aqueous HCl (2 M, 2.45 mL, 20.0 eq). The mixture was heated at 40 °C for 16 h. The mixture was neutralized using sat. aqueous NaHCO₃ (10.0 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 15.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the **179** (107 mg, 0.20 mmol, 80%) as brown solid, which was used without further purification.

TLC $R_f = 0.20$ (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 198 °C (EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.95$ (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.89 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 6.78 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 4.54 (s, 2H, CH₂), 4.47 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.05 (s, 6H), 2.73 (s, 6H), 1.45 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

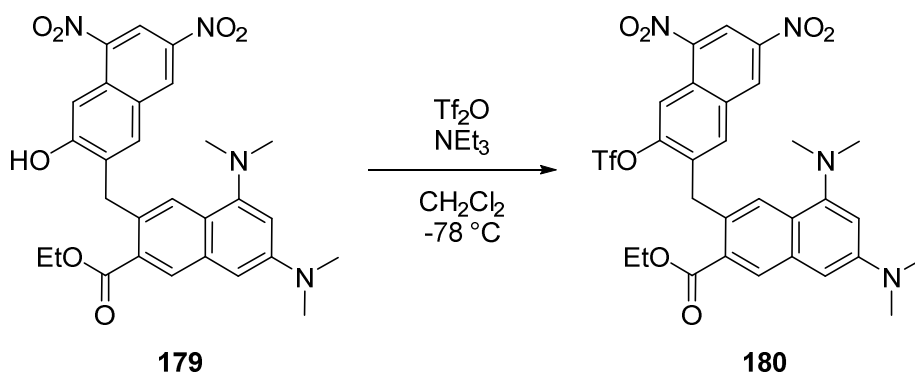
Experimenteller Teil

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 170.8 (COOEt), 161.1 (^{Ar}C_q), 151.0 (^{Ar}N(CH₃)₂), 149.6 (^{Ar}N(CH₃)₂), 144.6 (^{Ar}C-NO₂), 141.0 (^{Ar}C-NO₂), 135.2 (^{Ar}C_q), 134.6 (^{Ar}C_q), 132.5 (^{Ar}C_q), 131.2 (^{Ar}C-H), 129.5 (^{Ar}C_q), 129.0 (^{Ar}C-H), 128.9 (^{Ar}C_q), 128.8 (^{Ar}C_q), 128.6 (^{Ar}C_q), 127.6 (^{Ar}C_q), 127.1 (^{Ar}C-H), 124.0 (^{Ar}C_q), 118.3 (^{Ar}C-H), 107.9 (^{Ar}C-H), 107.7 (^{Ar}C-H), 102.0 (^{Ar}C-H), 62.4 (OCH₂), 45.1 (N(CH₃)₂), 40.9 (N(CH₃)₂), 34.1 (CH₂) 14.4 (CH₂CH₃) ppm.

HRMS(ESI+) *m/z* calcd. for C₂₈H₂₉O₇: 533.2031 [M+H]⁺; found: 533.2025.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3078 (w), 2923 (m), 2853 (w), 2786 (w), 1712 (w), 1679 (m), 1617 (m), 1593 (w), 1525 (m), 1495 (w), 1430 (w), 1387 (w), 1369 (w), 1333 (m), 1286 (s), 1259 (w), 1238 (w), 1207 (w), 1168 (w), 1151 (w), 1117 (w), 1080 (m), 1031 (w), 1003 (w), 924 (m), 866 (w), 844 (w), 816 (w), 795 (m), 772 (w), 753 (w), 732 (w), 698 (w), 675 (w), 629 (w), 574 (w), 534 (w), 499 (w), 430 (w) cm⁻¹.

Ethyl 5,7-bis(dimethylamino)-3-((5,7-dinitro-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)naphthalen-2-yl)methyl)-2-naphthoate 180



179	[M 327.09]	1.00 eq	0.61 mmol	200 mg
NEt ₃	[M 101.19]	1.50 eq	0.92 mmol	119 mg
Tf ₂ O	[M 282.14]	1.40 eq	0.86 mmol	241 mg
CH ₂ Cl ₂				12 mL

To a suspension of **179** (120 mg, 0.23 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (5.00 mL) was added NEt₃ (34 mg, 34 mmol, 1.50 eq). The mixture was cooled to -78 °C and Tf₂O (89 mg, 0.32 mmol, 1.40 eq) was added dropwise. The mixture was stirred for additional 5 min after which water was added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (2x 15.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (15.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **180** (61 mg, 0.11 mmol, 51%) as brown foam.

TLC $R_f = 0.35$ (pentane/EtOAc 3:1).

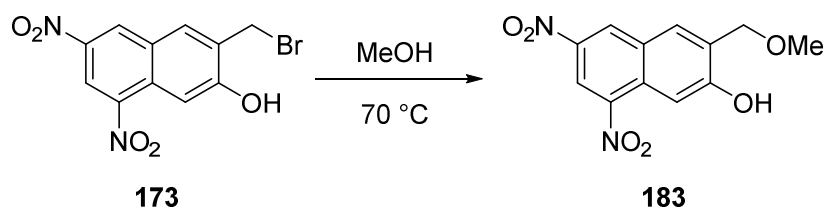
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.06$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 8.78 (s, 1H, ArH), 8.75 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, ArH), 8.46 (s, 1H, ArH), 8.00 (s, 1H, ArH), 7.53 (s, 1H, ArH), 6.88 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 6.75 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, ArH), 4.74 (s, 2H, CH₂), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 3.10 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.90 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.22 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.1$ (COOEt), 151.7 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 151.5 (^{Ar}C-N(CH₃)₂), 149.7 (^{Ar}C-NO₂), 146.3 (^{Ar}C-NO₂), 144.1 (^{Ar}C_q), 139.8 (^{Ar}C_q), 135.2 (^{Ar}C_q), 132.6 (^{Ar}C_q), 132.4 (^{Ar}C-H), 132.3 (^{Ar}C-H), 129.7 (^{Ar}C-H), 128.3 (^{Ar}C-H), 127.9 (^{Ar}C_q), 127.6 (^{Ar}C_q), 126.4 (^{Ar}C_q), 123.9 (^{Ar}C_q), 118.7 (q, $J = 318$ Hz, CF₃), 118.7 (^{Ar}C-H), 116.2 (^{Ar}C-H), 107.7 (^{Ar}C-H), 102.4 (^{Ar}C-H), 61.1 (OCH₂), 45.3 (N(CH₃)₂), 40.9 (N(CH₃)₂), 35.5 (CH₂), 14.3 (CH₂CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (286 MHz, CDCl₃): $\delta = -73.18$ ppm.

HRMS(ESI+) m/z calcd. for C₂₉H₂₇F₃N₄O₉SNa: 687.1343 [M+Na]⁺; found: 687.1337.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3084$ (w), 2928 (w), 2791 (w), 1713 (m), 1619 (w), 1596 (m), 1537 (m), 1493 (w), 1427 (m), 1400 (w), 1341 (m), 1268 (w), 1214 (s), 1139 (m), 1100 (w), 1081 (m), 1062 (w), 1034 (w), 1003 (w), 900 (m), 811 (w), 761 (w), 724 (w), 675 (w), 609 (w), 504 (w) cm⁻¹.

3-(Methoxymethyl)-6,8-dinitronaphthalen-2-ol 183


173	[M 248.19]	1.00 eq	2.11 mmol	692 mg
MeOH				21.0 mL

173 (692 mg, 2.11 mmol, 1.00 eq) was dissolved in MeOH (21.0 mL). The mixture was heated at reflux for 24 h. After cooling to r.t., water (20.0 mL) and EtOAc (20.0 mL) was added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 10.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (30.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc, 3:1) to yield **183** (584 mg, 2.10 mmol, 99%) as yellow solid.

TLC $R_f = 0.29$ (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 140 °C (EtOAc).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.03$ (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, ArH), 8.93 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 8.14 (s, 1H, ArH), 7.88 (s, 1H, ArH), 4.90 (s, 2H, CH₂), 3.58 (s, 3H, CH₃) ppm.

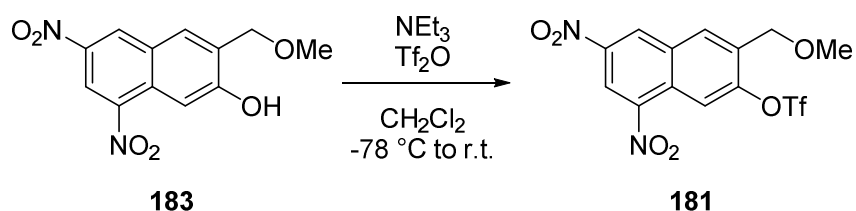
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.2$ (^{Ar}C-OH), 146.6 (^{Ar}C_q), 146.5 (^{Ar}C-NO₂), 145.1 (^{Ar}C-NO₂), 141.5 (^{Ar}C_q), 130.4 (^{Ar}C_q), 129.8 (^{Ar}C_q), 129.6 (^{Ar}C_q), 128.7 (^{Ar}C_q), 128.2 (^{Ar}C_q), 119.0 (^{Ar}C-H), 108.5 (^{Ar}C-H), 73.4 (CH₂), 59.2 (CH₃) ppm.

HR-MS(ESI-) m/z calcd. for C₁₂H₉N₂O₆: 277.0466 [M-H]⁻, found: 277.0464.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu} = 3431$ (w), 3096 (w), 3008 (w), 2924 (w), 2872 (w), 2823 (w), 1624 (m), 1586 (w), 1533 (w), 1513 (m), 1434 (m), 1380 (m), 1316

(s), 1292 (w), 1251 (w), 1208 (w), 1192 (w), 1131 (w), 1110 (s), 1002 (w), 968 (w), 940 (w), 927 (m), 904 (w), 878 (w), 861 (m), 826 (w), 784 (w), 731 (m), 700 (m), 628 (m), 567 (w), 546 (w), 506 (m), 424 (w) cm^{-1} .

3-(Methoxymethyl)-6,8-dinitronaphthalen-2-yl trifluoromethanesulfonate **181**



183	[M 278.22]	1.00 eq	0.56 mmol	156 mg
NEt ₃	[M 101.19]	1.50 eq	0.84 mmol	85 mg
Tf ₂ O	[M 282.14]	1.40 eq	0.79 mmol	221 mg
CH ₂ Cl ₂				6.00 mL

To a suspension of **183** (156 mg, 0.56 mmol, 1.00 eq) in CH₂Cl₂ (6.00 mL) was added NEt₃ (85 mg, 0.84 mmol, 1.40 eq). The mixture was cooled to -78 °C and Tf₂O (221 mg, 0.79 mmol, 1.40 eq) was added dropwise. The mixture was stirred for additional 5 min, after which water (15.0 mL) was added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (10.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (20.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 3:1) to yield **181** (215 mg, 0.47 mmol, 84%) as yellow oil.

TLC R_f = 0.49 (pentane/EtOAc 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.16 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 9.12 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 4.76 (d, J = 1.1 Hz, 2H), 3.59 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 150.3 (^{Ar}C-OTf), 146.5 (^{Ar}C-NO₂), 144.7 (^{Ar}C-NO₂), 134.8 (^{Ar}C_q), 132.6 (^{Ar}C_q), 131.8 (^{Ar}C-H), 129.9 (^{Ar}C-H), 127.3

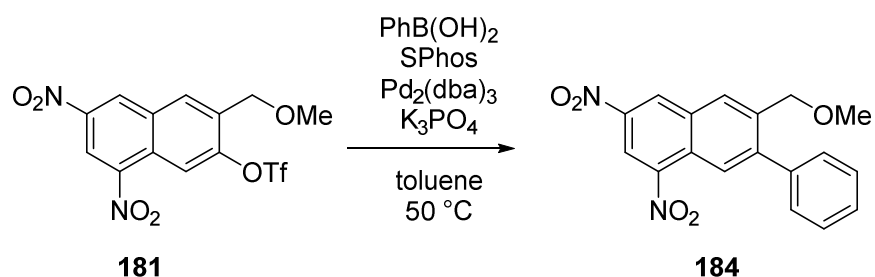
(^{Ar}C_q), 119.4 (^{Ar}C-H), 118.7 (q, *J* = 320 Hz, CF₃), 116.7 (^{Ar}C-H), 68.5 (CH₂), 59.4 (OCH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (286 MHz, CDCl₃): δ = -73.08 ppm.

HR-MS(EI) *m/z* calcd. for C₁₃H₉F₃N₂O₈S: 410.0031, found:410.0020.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3090 (w), 2934 (w), 2834 (w), 1638 (w), 1616 (w), 1590 (w), 1537 (s), 1505 (w), 1424 (m), 1385 (w), 1339 (s), 1304 (w), 1210 (s), 1132 (s), 1107 (w), 1065 (m), 1017 (w), 927 (w), 894 (s), 827 (w), 808 (s), 783 (w), 764 (w), 721 (m), 702 (w), 678 (w), 665 (w), 606 (s), 591 (w), 500 (m) cm⁻¹

6-(Methoxymethyl)-1,3-dinitro-7-phenylnaphthalene **184**



181	[M 410.27]	1.00 eq	0.83 mmol	34 mg
PhB(OH) ₂	[M 121.93]	1.50 eq	0.12 mmol	12 mg
Pd ₂ (dba) ₃	[M 915.72]	0.05 eq	4.00 μmol	4 mg
SPhos	[M 410.53]	0.10 eq	8.00 μmol	3 mg
K ₃ PO ₄	[M 212.27]	4.00 eq	0.33 mmol	70 mg
Toluene				1.00 mL

A solution of **181** (34 mg, 0.83 mmol, 1.00 eq) in toluene (1.00 mL) was degassed by repeatedly applying vacuum and backfilling with argon. After addition of boronic acid (12 mg, 0.12 mmol, 1.50 eq), Pd₂(dba)₃ (4 mg, 4 μmol, 0.05 eq) SPhos (3 mg, 8 μmol, 0.10 eq) and K₃PO₄ (70 mg, 0.33 mmol, 4.00 eq), the mixture was stirred at 50 °C for 4 h. The mixture was poured into water/EtOAc (10.0 mL respectively) and the aqueous phase was

extracted with EtOAc (2 x 10.0 mL). The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (10.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (cyclohexane/EtOAc 3:1) to yield **184** (20 mg, 0.06 mmol, 71%) as yellow solid.

TLC R_f = 0.55 (pentane/EtOAc 3:1).

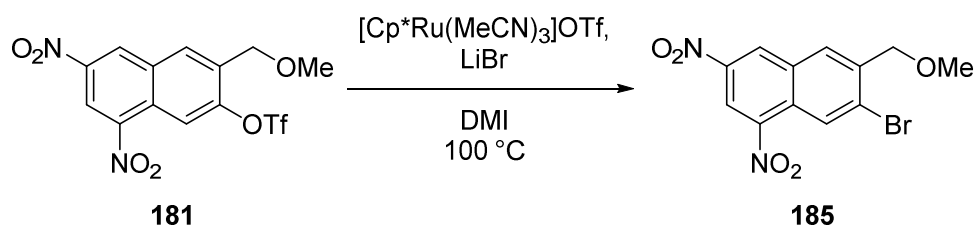
m.p. 164 °C (cyclohexane).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.10 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H; ArH), 8.99 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, ArH), 8.52 (s, 1H, ArH), 8.39 (s, 1H, ArH), 7.54 – 7.39 (m, 5H, Ph), 4.53 (s, 2H, CH₂), 3.46 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 147.0 (^{Ar}C-NO₂), 146.9 (^{Ar}C-NO₂), 143.5 (^{Ar}C_q), 139.0 (^{Ar}C_q), 138.9 (^{Ar}C_q), 132.8 (^{Ar}C_q), 129.7 (^{Ar}C-H), 129.5 (^{Ar}C-H), 128.9 (^{Ar}C_q), 128.8 (^{Ar}C-H), 128.7 (^{Ar}C-H), 126.5 (^{Ar}C_q), 124.6 (^{Ar}C-H), 117.9 (^{Ar}C-H), 71.9 (CH₂), 59.0 (CH₃) ppm.

HRMS(EI) *m/z* calcd. for C₁₈H₁₄N₂O₅: 338.0916; found: 338.0902.

FT-IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3115 (w), 3071 (w), 2985 (w), 2923 (w), 2874 (w), 2808 (w), 1624 (m), 1582 (w), 1526 (s), 1486 (w), 1439 (m), 1378 (w), 1355 (w), 1332 (s), 1295 (w), 1270 (w), 1207 (w), 1188 (w), 1150 (w), 1106 (m), 1076 (w), 1029 (w), 989 (w), 969 (w), 945 (w), 926 (w), 891 (m), 831 (w), 817 (m), 760 (m), 733 (w), 721 (m), 700 (s), 636 (w), 606 (w), 569 (w), 510 (w), 472 (w) cm⁻¹.

7-Bromo-6-(methoxymethyl)-1,3-dinitronaphthalene 185


181	[M 410.27]	1.00 eq	0.36 mmol	150 mg
LiBr	[M 86.85]	2.50 eq	0.91 mmol	79 mg
[Cp* <i>Ru</i> (MeCN) ₃]OTf	[M 508.52]	0.05 eq	20.0 μmol	9 mg
DMI				1.60 mL

To a solution of **181** (150 mg, 0.36 mmol, 1.00 eq) in DMI (1.60 mL) in a flame dried flask was added LiBr (79 mg, 0.91 mmol, 2.50 eq) and [Cp**Ru*(MeCN)₃]OTf (9 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq). The mixture was heated at 100 °C for 4 h. After cooling, the mixture was poured into water (10.0 mL) and EtOAc (10.0 mL). The aqueous layer was extracted with EtOAc (2x 10.0 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl (10.0 mL) and dried (MgSO₄). Removal of the solvent *in vacuo* afforded the crude product which was purified by silica gel flash column chromatography (pentane/EtOAc 4:1) to yield **185** (102 mg, 0.29 mmol, 82%) as yellow crystalline solid.

TLC $R_f = 0.61$ (pentane/EtOAc 3:1).

m.p. 133 °C (EtOAc).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.05$ (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, ArH), 9.03 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.96 (s, 1H, ArH), 8.28 (s, 1H, ArH), 4.70 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H, CH₂), 3.63 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = \delta 145.7$ (^{Ar}C-NO₂), 143.8 (^{Ar}C-NO₂), 140.3 (^{Ar}C_q), 132.5 (^{Ar}C_q), 130.1 (^{Ar}C-H), 129.2 (^{Ar}C-H), 128.9 (^{Ar}C_q), 127.5 (^{Ar}C-H), 127.0 (^{Ar}C_q), 118.6 (^{Ar}C-H), 73.2 (CH₂), 59.4 (OCH₃).

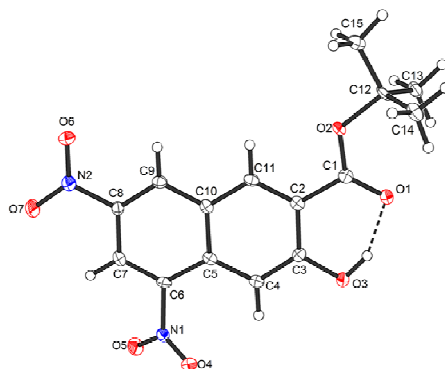
HR-MS(EI) m/z calcd. for C₁₂H₉BrN₂O₅: 339.9694, found: 339.9682.

FT-IR

(neat): $\tilde{\nu} = 3072$ (w), 3010 (w), 2917 (w), 2853 (w), 2821 (w), 2081 (w), 1729 (w), 1623 (w), 1598 (w), 1579 (w), 1524 (s), 1487 (w), 1462 (w), 1426 (m), 1409 (w), 1377 (w), 1358 (w), 1331 (s), 1287 (w), 1264 (w), 1211 (w), 1188 (w), 1169 (w), 1112 (w), 1096 (m), 1014 (w), 996 (w), 976 (w), 921 (m), 884 (w), 827 (w), 805 (m), 759 (w), 735 (m), 704 (w), 658 (w), 615 (w), 547 (w), 514 (w), 498 (w), 466 (w), 412 (w) cm^{-1} .

7.4 Crystal data

7.4.1 Crystal data of Compound 95


 Table 10: Crystal data and structure refinement for **95**.

Crystal data	
Habitus, colour	needle, colourless
Crystal size	0.33 x 0.08 x 0.05 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 6.8857(11) Å b = 7.8782(12) Å c = 14.230(2) Å
	Z = 2 α = 73.669(5)° β = 85.904(5)° γ = 80.621(5)°
Volume	730.6(2) Å ³
Cell determination	3260 peaks with Theta 2.7 to 25.2°.
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₇
Moiety formula	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₇
Formula weight	334.28
Density (calculated)	1.519 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.123 mm ⁻¹
F(000)	348
Data collection:	
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	2.725 to 25.335°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 16
Data collection software	BRUKER APEX2 2014.9-0 ^[117]
Cell refinement software	BRUKER SAINT ^[118]
Data reduction software	SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., 2013) ^[118]
Solution and refinement:	
Reflections collected	11743
Independent reflections	2633 [R(int) = 0.0505]
Completeness to theta = 25.242°	98.8 %
Observed reflections	1964 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	2633
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents ^[119]
Max. and min. transmission	0.99 and 0.90
Largest diff. peak and hole	0.222 and -0.258 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods

Experimenteller Teil

Refinement	Full-matrix least-squares on F^2
Treatment of hydrogen atoms	CH calculated, riding, OH located, isotr. Ref.
Programs used	SHELXT V2014/1 (Sheldrick, 2014) ^[120,121] SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014) ^[121,122] DIAMOND (Crystal Impact) ^[123]
Data / restraints / parameters	2633 / 0 / 224
Goodness-of-fit on F^2	1.052
R index (all data)	wR2 = 0.0987
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0397

7.4.2 Crystal data of Compound 116

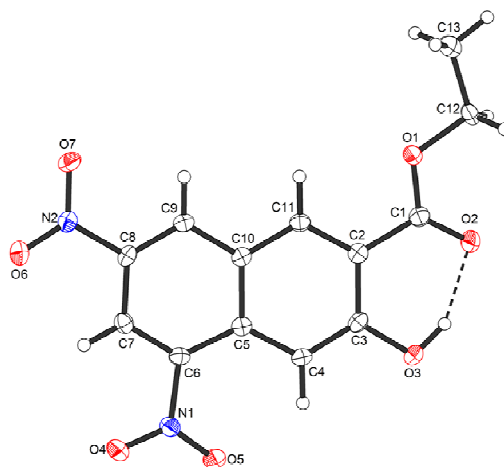


Table 11: Crystal data and structure refinement for **116**.

Crystal data	
Habitus, colour	block, yellow
Crystal size	0.54 x 0.32 x 0.17 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 6.4851(6) \text{ \AA}$ $Z = 2$ $b = 8.2205(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.463(3)^\circ$ $c = 12.0587(10) \text{ \AA}$ $\beta = 91.458(3)^\circ$ $\gamma = 99.303(3)^\circ$
Volume	633.47(10) Å ³
Cell determination	5546 peaks with Theta 2.5 to 25.3°.
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₇
Moiety formula	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₇
Formula weight	306.23
Density (calculated)	1.605 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.133 mm ⁻¹
F(000)	316
Data collection:	
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	2.514 to 25.269°.
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 14
Data collection software	BRUKER APEX2 2014.9-0 ^[117]

Experimenteller Teil

Cell refinement software	BRUKER SAINT ^[118]
Data reduction software	SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., 2013) ^[118]
Solution and refinement:	
Reflections collected	10804
Independent reflections	2284 [R(int) = 0.0228]
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Observed reflections	2005[I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	2284
Absorption correction	Numerical ^[119]
Max. and min. transmission	0.98 and 0.91
Largest diff. peak and hole	0.300 and -0.202 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods ^[121]
Refinement	Full-matrix least-squares on F ² ^[121]
Treatment of hydrogen atoms	CH "riding", OH located, isotr. ref.
Programs used	XT V2014/1 (Bruker AXS Inc., 2014) ^[120,121] SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014) ^[121,122] DIAMOND (Crystal Impact) ^[123]
Data / restraints / parameters	2284 / 0 / 204
Goodness-of-fit on F ²	1.076
R index (all data)	wR2 = 0.0914
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0328

7.4.3 Crystal data of Compound 125

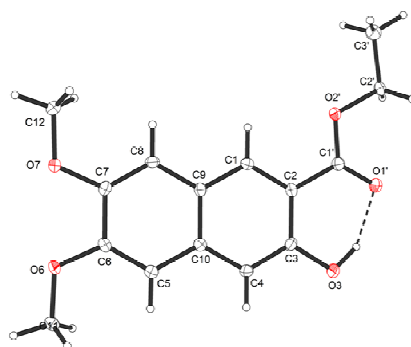


Table 12: Crystal data and structure refinement for **125**.

Habitus, colour	nugget, colourless
Crystal size	0.43 x 0.24 x 0.11 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	Z = 2
	a = 7.9292(4) Å
	α = 93.039(2)°
	b = 8.4053(4) Å
	β = 104.730(2)°
	c = 10.7094(5) Å
	γ = 106.745(2)°
Volume	654.85(6) Å ³
Cell determination	7780 peaks with Theta 2.6 to 27.5°.
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₆ O ₅
Moiety formula	C ₁₅ H ₁₆ O ₅
Formula weight	276.28
Density (calculated)	1.401 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.105 mm ⁻¹
F(000)	292

Experimenteller Teil

Data collection:	
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	2.554 to 27.530°
Index ranges	-10<=h<=9, -10<=k<=10, -13<=l<=13
Data collection software	BRUKER APEX2 2014.9-0 ^[117]
Cell refinement software	BRUKER SAINT ^[118]
Data reduction software	SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., 2013) ^[118]
Solution and refinement:	
Reflections collected	14228
Independent reflections	3010 [R(int) = 0.0224]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Observed reflections	2563[I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	3010
Absorption correction	Semi-empirical from eqalents ^[119]
Max. and min. transmission	0.99 and 0.93
Largest diff. peak and hole	0.375 and -0.215 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods ^[121]
Refinement	Full-matrix least-squares on F ² ^[121]
Treatment of hydrogen atoms	CH calculated, constr. ref., OH located, isotr. ref.
Programs used	XT V2014/1 (Bruker AXS Inc., 2014) ^[120,121] SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014) ^[121,122] DIAMOND (Crystal Impact) ^[123]
Data / restraints / parameters	3010 / 0 / 188
Goodness-of-fit on F ²	1.038
R index (all data)	wR2 = 0.1016
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0353

7.4.4 Crystal data of Compound 148

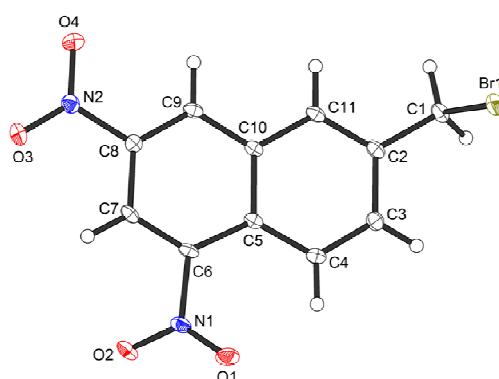


Table 13: Crystal data and structure refinement for **148**.

Habitus, colour	nugget, colourless	
Crystal size	0.27 x 0.17 x 0.13 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	Z = 2

Experimenteller Teil

Unit cell dimensions	a = 7.2010(4) Å b = 7.7060(4) Å c = 10.7583(5) Å	$\alpha = 100.170(2)^\circ$ $\beta = 109.2970(10)^\circ$ $\gamma = 98.600(2)^\circ$
Volume	540.53(5) Å ³	
Cell determination	9178 peaks with Theta 2.8 to 27.5°.	
Empirical formula	C ₁₁ H ₇ Br N ₂ O ₄	
Moiety formula	C ₁₁ H ₇ Br N ₂ O ₄	
Formula weight	311.10	
Density (calculated)	1.911 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.811 mm ⁻¹	
F(000)	308	
Data collection:		
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.755 to 27.554°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -10<=k<=9, -13<=l<=13	
Data collection software	APEX3 (Bruker AXS Inc., 2015) ^[124]	
Cell refinement software	SAINT V8.35A (Bruker AXS Inc., 2015) ^[118]	
Data reduction software	SAINT V8.35A (Bruker AXS Inc., 2015)	
Solution and refinement:		
Reflections collected	10884	
Independent reflections	2483 [R(int) = 0.0298]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Observed reflections	2368[I > 2(I)]	
Reflections used for refinement	2483	
Absorption correction	Semi-empirical from equalents ^[119]	
Max. and min. transmission	0.64 and 0.49	
Largest diff. peak and hole	0.535 and -0.512 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.	
Programs used	XT V2014/1 (Bruker AXS Inc., 2014) ^[125] SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014) ^[126] DIAMOND (Crystal Impact) ^[123] ShelXle (Hübschle, Sheldrick, Dittrich, 2011) ^[127]	
Data / restraints / parameters	2483 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.075	
R index (all data)	wR2 = 0.0534	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0207	

8. Literaturverzeichnis

- [1] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210.
- [2] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [4] a) W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 1698–1701; b) J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309–315; c) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781–850.
- [5] H. Dong, C. Wang, W. Hu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5211–5222.
- [6] a) D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang (Eds.) *Printed Organic and Molecular Electronics*, Springer US, Boston, MA, **2004**; b) E. Menard, M. A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, J. A. Rogers, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1117–1160.
- [7] H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643–2666.
- [8] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Bredas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
- [9] a) D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2925; b) A. Hepp, N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, *Synth. Met.* **2003**, *138*, 201–207.
- [10] a) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic materials. The oligomer approach*, Wiley-VCH, Weinheim, New-York, **1998**; b) K. Faied, M. Frechette, M. Ranger, L. Mazerolle, I. Levesque, M. Leclerc, T.-A. Chen, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1390–1396.
- [11] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, H.-M. Uhde, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 2318.
- [12] Z. Rang, A. Haraldsson, D. M. Kim, P. P. Ruden, M. I. Nathan, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2731.
- [13] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061.
- [14] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [15] M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792–5801.
- [16] a) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig et al., *Nature* **1999**, *401*, 685–688; b) G. Horowitz, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2021–2026.

-
- [17] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford Univ. Press, New York, **1999**.
- [18] a) V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3504; b) V. Podzorov, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1739; c) R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, C. Kloc, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 244–248.
- [19] E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2097–2101.
- [20] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472.
- [21] Z. An, J. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580–2583.
- [22] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948–949.
- [23] a) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 12110; b) M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984–985.
- [24] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75–93.
- [25] a) R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121; b) E. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata, Y. Achiba, K. Kikuchi, *Solid State Commun.* **1993**, *88*, 177–181.
- [26] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, OUP Oxford, Oxford, **2012**.
- [27] M. C. J. M. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 12964–12967.
- [28] G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *J. Phys. III France* **1995**, *5*, 355–371.
- [29] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [30] Y. Ruiz-Morales, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11283–11308.
- [31] J. A. Champion, *Phys. Bull.* **1984**, *35*, 29.
- [32] W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1172–1182.
- [33] W.-Q. Deng, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8614–8621.
- [34] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764.
- [35] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [36] M. D. Curtis, J. Cao, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4318–4328.
-

- [37] J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**.
- [38] N. Nijegorodov, D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1997**, *53*, 2013–2022.
- [39] H. Labhart, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 830.
- [40] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- [41] T. Minakata, Y. Natsume, *Synth. Met.* **2005**, *153*, 1–4.
- [42] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179–1181.
- [43] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2451–2459.
- [44] G. P. Miller, J. Briggs, J. Mack, P. A. Lord, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4199–4202.
- [45] C. H. Suresh, S. R. Gadre, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2505–2512.
- [46] J. I. Wu, C. S. Wannere, Y. Mo, P. v. R. Schleyer, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4343–4349.
- [47] a) P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643–3646; b) S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 452–461.
- [48] R. A. B. Devine, M.-M. Ling, A. B. Mallik, M. Roberts, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 151907.
- [49] W. Ried, F. Anthöfer, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 604.
- [50] a) P. V. Kamat (Ed.) *Proceedings volume / Electrochemical Society, 2001-11*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, **2001**; b) T. Okamoto, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308–10309.
- [51] R. Gabioud, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1134–1147.
- [52] R. P. Bula, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3538–3542.
- [53] C. Tonshoff, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1789–1799.
- [54] a) M. M. Rauhut, B. G. Roberts, D. R. Maulding, W. Bergmark, R. Coleman, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 330–335; b) J. Zhang, S. Sarrafpour, T. E. Haas, P. Müller, S. W. Thomas, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6182.
- [55] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [56] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980–4986.
- [57] H. Meng, M. Bendikov, G. Mitchell, R. Helgeson, F. Wudl, Z. Bao, T. Siegrist, C. Kloc, C.-H. Chen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1090–1093.

- [58] S. H. Chan, H. K. Lee, Y. M. Wang, N. Y. Fu, X. M. Chen, Z. W. Cai, H. N. C. Wong, *Chem. Commun.* **2005**, 66–68.
- [59] M. M. Payne, J. H. Delcamp, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1609–1612.
- [60] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390–7394.
- [61] G. S. Tulevski, Q. Miao, A. Afzali, T. O. Graham, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1788–1789.
- [62] A. L. Briseno, Q. Miao, M.-M. Ling, C. Reese, H. Meng, Z. Bao, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15576–15577.
- [63] A. Ito, M. Uebe, K. Takahashi, H. Ishikawa, D. Sakamaki, H. Sato, T. Matsumoto, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2165–2170.
- [64] Y. Shu, Y.-F. Lim, Z. Li, B. Purushothaman, R. Hallani, J. E. Kim, S. R. Parkin, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 363–368.
- [65] C. R. Swartz, S. R. Parkin, J. E. Bullock, J. E. Anthony, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163–3166.
- [66] J. Schwaben, N. Münster, T. Breuer, M. Klues, K. Harms, G. Witte, U. Koert, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1639–1643.
- [67] J. Schwaben, N. Münster, M. Klues, T. Breuer, P. Hofmann, K. Harms, G. Witte, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13758–13771.
- [68] in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics, **2005**.
- [69] a) B. Purushothaman, S. R. Parkin, M. J. Kendrick, D. David, J. W. Ward, L. Yu, N. Stingelin, O. D. Jurchescu, O. Ostroverkhova, J. E. Anthony, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8261–8263; b) M. J. Bruzek, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3608–3610.
- [70] I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3424–3425.
- [71] B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013–7017.
- [72] N. M. Yoon, C. S. Pak, B. H. C, S. Krishnamurthy, T. P. Stocky, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2786–2792.
- [73] K. Oisaki, D. Zhao, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7164–7165.
- [74] T. Hama, X. Liu, D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11176–11177.

-
- [75] X. Liu, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5182–5191.
- [76] T. Okabayashi, A. Iida, K. Takai, Y. Nawate, T. Misaki, Y. Tanabe, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8142–8145.
- [77] P. Langer, T. Eckardt, N. N. R. Saleh, I. Karimé, P. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 3657.
- [78] I. Kuwajima, H. Urabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6831–6833.
- [79] a) T. Matsubara, K. Takahashi, J. Ishihara, S. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 757–760; b) U. K. Tambar, D. C. Ebner, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11752–11753.
- [80] F. Wagner, K. Harms, U. Koert, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5670–5673.
- [81] W. Su, S. Raders, J. G. Verkade, X. Liao, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5852–5855.
- [82] T. Iwama, V. H. Rawal, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5725–5728.
- [83] a) P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, NY, **2012**; b) H. Matter, G. Zoller, A. W. Herling, J.-A. Sanchez-Arias, C. Philippo, C. Namane, M. Kohlmann, A. Pfenninger, M. D. Voss, *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **2013**, *23*, 1817–1822.
- [84] a) C. R. Hauser, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6360–6363; b) K. G. Hampton, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2934–2937.
- [85] A. Deagostino, C. Prandi, P. Venturello, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3815–3817.
- [86] Y. Imazaki, E. Shirakawa, R. Ueno, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14760–14763.
- [87] R. R. Perrotta, A. H. Winter, D. E. Falvey, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 212–215.
- [88] A. R. Jeon, M. E. Kim, J. K. Park, W. K. Shin, D. K. An, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4420–4424.
- [89] I. Sapountzis, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1610–1611.
- [90] G. Köbrich, P. Buck, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1412–1419.
- [91] C. Zarate, R. Manzano, R. Martin, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 6754–6757.
- [92] H. Kinuta, M. Tobisu, N. Chatani, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 1593–1600.
- [93] R. A. Batey, D. B. MacKay, V. Santhakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5075–5076.
-

- [94] E. Vedejs, S. C. Fields, R. Hayashi, S. R. Hitchcock, D. R. Powell, M. R. Schrimpf, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2460–2470.
- [95] P. A. Cox, A. G. Leach, A. D. Campbell, G. C. Lloyd-Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 9145–9157.
- [96] G. A. Molander, M. D. Elia, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9198–9202.
- [97] A. Devos, J. Remion, A.-M. Frisque-Hesbain, A. Colens, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1180.
- [98] S. Kobayashi, I. Komoto, J.-i. Matsuo, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 71–74.
- [99] a) L. S. Liebeskind, J. Srogl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11260–11261; b) R. Wittenberg, J. Srogl, M. Egi, L. S. Liebeskind, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3033–3035.
- [100] a) C. M. Crawforth, S. Burling, I. J. Fairlamb, A. R. Kapdi, R. J. Taylor, A. C. Whitwood, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9736–9751; b) I. J. S. Fairlamb, R. J. K. Taylor, J. L. Serrano, G. Sanchez, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1695; c) E. Anselmi, M. Abarbri, A. Duchêne, S. Langle-Lamandé, J. Thibonnet, *Synthesis* **2012**, *44*, 2023–2040.
- [101] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1555–1564.
- [102] A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1557–1565.
- [103] D. G. Hall, *Boronic Acids. Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, Wiley, Weinheim, **2012**.
- [104] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [105] K. Oisaki, Y. Suto, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5644–5645.
- [106] J.-C. Zhuo, *Molecules* **1999**, *4*, 310–315.
- [107] D. W. Cameron, A. G. Riches, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 2331–2334.
- [108] H. Chikashita, K. Ohkawa, K. Itoh, *BCSJ* **1989**, *62*, 3513–3517.
- [109] D. Barker, M. A. Brimble, P. Do, P. Turner, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2441–2449.
- [110] Y. Oikawa, K. Sugano, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2087–2088.
- [111] G. Capozzi, S. Roelens, S. Talami, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7932–7936.
- [112] M. Adeel, M. Rashid, N. Rasool, R. Ahmad, A. Villinger, H. Reinke, C. Fischer, P. Langer, *Synthesis* **2009**, *2009*, 243–250.
- [113] T. Terai, K. Kikuchi, S.-y. Iwasawa, T. Kawabe, Y. Hirata, Y. Urano, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6938–6946.
- [114] J.-Y. Qi, J.-X. Ji, C.-H. Yueng, H.-L. Kwong, A. S. Chan, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 7719–7721.
- [115] D. Dumoulin, S. Lebrun, E. Deniau, A. Couture, P. Grandclaoudon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3741–3752.

- [116] S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, H. Iwamoto, K. Kimura, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 2437–2442.
- [117] *APEX2*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [118] *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2013**.
- [119] *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [120] G. M. Sheldrick, *SHELXT*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **2014**.
- [121] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **2008**, 64, 112–122.
- [122] G. M. Sheldrick, *SHELXL*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **2014**.
- [123] K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany, **2014**.
- [124] *APEX3*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2015**.
- [125] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A Found Adv* **2015**, 71, 3–8.
- [126] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* **2015**, 71, 3–8.
- [127] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of applied crystallography* **2011**, 44, 1281–1284.

9. Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre, dass seine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation „Studien zur Synthese eines substituierten Pentacens“ selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, 22.03.2017



Frederic Wagner