

Modifikation und Funktionalisierung von
Pentafluorsulfanylbenzol-Derivaten:
Strategien zur Synthese von neuartigen Molekülen mit einer
Pentafluorsulfanyl-Gruppe

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Gymnasiallehrerin
Christa Sieglinde Solveig Lehmann
aus Aachen, Deutschland

Berichter:
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Carsten Bolm
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Markus Albrecht

Tag der mündlichen Prüfung: 24. März 2015

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Fluorchemie	2
1.1.1. Eigenschaften des Fluoratoms	2
1.1.2. Fluorierungen und Verwendung	3
1.2. Die Pentafluorsulfanyl-Gruppe	5
1.2.1. Eigenschaften der Pentafluorsulfanyl-Gruppe	6
1.2.2. Darstellung und Eigenschaften von Pentafluorsulfanylarylen	7
1.2.3. Funktionalisierungen	10
1.2.4. Verwendung	13
2. Zielsetzung	15
3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat	17
3.1. Einleitung	17
3.1.1. Eigenschaften und Synthese von Aryldiazoniumsalzen	18
3.1.2. Aryldiazoniumsalze in der Suzuki-Kupplung	21
3.2. Ergebnisse und Diskussion	24
3.2.1. Synthese von 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalzen	24
3.2.2. Suzuki-Kupplung von 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluor- borat mit (Aryl-)Boronsäuren	25
4. <i>ortho</i>-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithierungsreaktio- nen	29

4.1.	Einleitung	29
4.1.1.	Eigenschaften und Verwendung von <i>ortho</i> -dirigierenden Gruppen in Lithiierungsreaktionen	30
4.1.2.	C–H-Funktionalisierung an Aromaten in <i>ortho</i> -Position	32
4.2.	Ergebnisse und Diskussion	35
4.2.1.	Synthese von Pentafluorsulfanylarylen mit einer <i>ortho</i> -dirigierenden Gruppe	35
4.2.2.	<i>ortho</i> -Lithierungen	39
4.2.3.	C–H-Funktionalisierung in <i>ortho</i> -Position	45
5.	Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen	49
5.1.	Einleitung	49
5.1.1.	Eigenschaften und Synthese von Benzothiazolen	50
5.2.	Ergebnisse und Diskussion	54
5.2.1.	Synthese von Pentafluorsulfanyl- <i>N</i> -benzamidinen	54
5.2.2.	Kupferkatalysierte Synthese von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen	64
6.	Zusammenfassung und Ausblick	73
7.	Experimenteller Teil	75
7.1.	Allgemeine Angaben	75
7.1.1.	Lösungsmittel	75
7.1.2.	Chemikalien und Reagenzien	76
7.1.3.	Instrumentelle Analytik	76
7.1.4.	Chromatographische Methoden	77
7.2.	Arbeitsvorschriften	77
7.2.1.	AV1: Synthese von 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyle	78
7.2.2.	AV2: Synthese von Pentafluorsulfanyl- <i>N</i> -benzamidinen	78

Inhaltsverzeichnis

7.2.3. AV3: Synthese von 2-[3-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzolthiazolen . .	78
7.3. Synthesevorschriften	79
7.3.1. Synthese der 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyle	79
7.3.2. Synthese der Aromaten mit SF ₅ -Gruppe und <i>ortho</i> -dirigierender Gruppe	89
7.3.3. Synthese der Pentafluorsulfanyl- <i>N</i> -benzamide	102
7.3.4. Synthese der 2-[3-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen	139
A. Abkürzungsverzeichnis	145
B. Literaturverzeichnis	148
C. Danksagung	160

1. Einleitung

„Fluorine leaves nobody indifferent; it inflames emotions, be that affections or aversions. As a substituent it is rarely boring, always good for a surprise, but often completely unpredictable.“¹

Dieses Zitat trifft bei Personen, die mit Fluor oder fluorierten Verbindungen arbeiten oder gearbeitet haben, zumeist auf Verständnis. Die besondere Stellung des Fluors im Periodensystem und die daraus resultierenden chemischen als auch physikalischen Veränderungen von Verbindungen, wenn Fluor in beliebiger Art als Substituent eingeführt wird, machen die Fluorchemie besonders und, wie das Zitat richtig beschreibt, häufig unvorhersagbar. Gleichwohl sind fluorierete Verbindungen interessant, insbesondere für die pharmazeutische Industrie. Einige fluorierte Verbindungen scheinen vom menschlichen Körper nicht wahrgenommen zu werden, andere hingegen zeigen eine hohe Aktivität im menschlichen Metabolismus.^{2,3} Neben dem Fluoratom selbst gibt es eine Reihe von Substituenten, die ein oder mehrere Fluoratome beinhalten und ebenso die Eigenschaften von Verbindungen grundlegend verändern können.⁴ In dieser Arbeit wird die Pentafluorsulfanyl-Gruppe (kurz: SF₅-Gruppe) Gegenstand der Untersuchung sein. In dem nachfolgenden Abschnitt 1.1. werden die grundlegenden Eigenschaften von Fluor und einige Möglichkeiten der Fluorierung beschrieben. Nachdem diese theoretische Basis gelegt ist, wird in Abschnitt 1.2. näher auf die SF₅-Gruppe, deren Eigenschaften und deren Verwendung eingegangen.

1.1. Fluorchemie

An dieser Stelle wird ein grundlegender Überblick über die Fluorchemie gegeben. Die folgenden Abschnitte haben nicht den Anspruch, den weitreichenden Bereich von Fluor in der organischen Chemie abzudecken, sondern dienen zum allgemeinen Verständnis der Thematik und legen die Voraussetzungen für den Abschnitt 1.2., der sich mit der Pentafluorsulfanyl-Gruppe auseinandersetzt. In Abschnitt 1.1.1. werden die allgemeinen Eigenschaften von Fluor skizziert, um in Abschnitt 1.1.2. auf unterschiedliche Möglichkeiten zur Fluorierung einzugehen und einige Verwendungsmöglichkeiten von fluorierten Verbindungen aufzuzählen.

1.1.1. Eigenschaften des Fluoratoms

Einige Eigenschaften von Fluor lassen sich bereits durch dessen Stellung im Periodensystem ableiten: Fluor besitzt die höchste Elektronegativität aller Elemente und ist gleichzeitig in der Reihe der Halogene mit einem Atomradius von $1.47 \text{ \AA}$ das kleinste dieser Gruppe.^{4,5} Hierdurch ist das Fluoratom dem Wasserstoffatom im Bezug auf die Größe relativ ähnlich,⁶ so dass bioaktive Stoffe, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Fluoratom substituiert wurde eine ähnliche sterische Geometrie und damit auch ähnliche Wechselwirkungen im Organismus aufweisen.⁷ Eine C–F-Bindung ist stark polarisiert und äußerst stabil.^{2,8} Das dabei induzierte Dipolmoment kann, indem es die Aktivität eines bioaktiven Stoffes erhöht, die Bindung zum Zielmolekül verstärken.⁷ Dies erklärt das Interesse der pharmazeutischen Industrie an der Fluorchemie.

Molekulares Fluor liegt als Dimer vor. Bei Raumtemperatur ist Fluor ein farbloses bis blaßgelbes Gas. Aufgrund der niedrigen Dissoziationsenergie von F_2 mit 158 kJ/mol hat Fluor eine hohe Affinität zu anderen Elementen oder Molekülen und ist folglich eines der reaktionsfreudigsten Elemente überhaupt. Elementares Fluor ist mit einem MAK-Wert von 0.2 mg/m^3 bzw. 0.1 ppm für den Menschen sehr giftig, wohingegen das Fluorid, das Salz der Fluorwasserstoffsäure, essentiell ist. In Zähnen und in Knochen liegt Fluorid hauptsächlich als Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ vor.⁵ Aufgrund seiner hohen Reaktivität findet man Fluor in der Natur fast ausschließlich als Fluorid, in Mineralien wie dem Flußspat CaF_2 oder dem Kryolith Na_3AlF_6 .^{2,5}

1. Einleitung

Organische Fluorverbindungen sind hingegen selten in der Natur zu finden.^{9,10} Funktionelle Gruppen wie -F, -CF₃, -SF₅ oder -OCF₃ sind durch die hohe Elektronegativität des Fluors elektronenziehend. Diese Gruppen können daher als dirigierende Gruppen für selektive Synthesen verwendet werden.¹¹

1.1.2. Fluorierungen und Verwendung

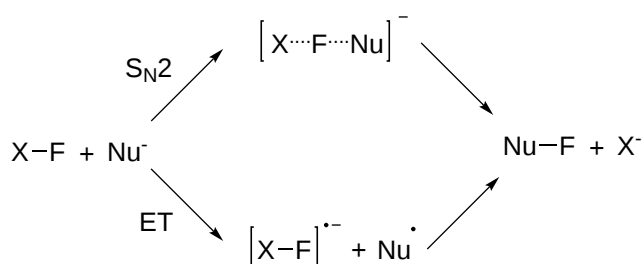
Um Verbindungen zu fluorieren gibt es eine Reihe von Möglichkeiten. Auch sind viele Fluorierungsmittel mittlerweile kommerziell zu erwerben. Die direkte Fluorierung durch elementares Fluorgas ist möglich, wobei dazu meist ein Gemisch aus Fluor und Stickstoff im Verhältnis von 1:9 verwendet wird. Bei dieser Art der Fluorierung handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Die dabei auftretende Wärmeentwicklung kann zum Problem werden.² Trotz alledem ist eine regioselektive Fluorierung mittels elementarem Fluor möglich.^{6,12,13} Problematisch ist aber insbesondere die selektive Fluorierung von aromatischen Verbindungen.¹⁴ Untersuchungen bezüglich des Mechanismus zeigen Indizien für einen radikalischen und/oder einen polaren elektrophilen Mechanismus.^{2,14}

Als eine zweite Möglichkeit zur Fluorierung bietet sich die elektrochemische Fluorierung (engl.: electrochemical fluorination; kurz: ECF) an. Hierbei wird die zu fluorierende organische Verbindung bei 0 °C in wasserfreiem HF gelöst und anschließend ein Strom von 4.5 - 6.0 V durch die Lösung geleitet. Diese Variante wird zum Beispiel zur Fluorierung von bereits funktionalisierten Verbindungen verwendet.^{2,15,16}

Bei der nukleophilen Fluorierung agiert das Fluorid-Ion als Nukleophil. Die nukleophile Stärke hängt jedoch entscheidend vom Lösungsmittel ab. In protischen Lösungsmitteln besitzt das Fluorid eine extrem niedrige Nukleophilie, wohingegen diese in polaren, aprotischen Lösungsmitteln sehr ausgeprägt ist.²

Der Halex-Prozess (vom engl.: halogen exchange) ist eine weitere Methode, um fluorierte Verbindung herzustellen. Bei diesem vor allem in der Industrie verwendeten Prozess werden Halogene oder Nitro-Gruppen substituiert an Aromaten nukleophil durch Fluorid ausgetauscht.^{2,17}

Letztlich gibt es auch die Variante der elektrophilen Fluorierung, wobei der postulierte Mechanismus kontrovers diskutiert wird.^{18,19,20} Eine Möglichkeit besteht in einem S_N2 -Mechanismus. Bei N-F-Reagenzien, wie beispielsweise dem SelectfluorTM, wird stattdessen ein Elektronentransfer (kurz: ET) und dabei die Ausbildung eines Fluorradikals in einem zweistufigen Reaktionsmechanismus angenommen (vgl. Schema 1.1.).^{21,22} Weitere Beispiele für elektrophile Fluorierungsmittel sind das Xenondifluorid XeF_2 und das Perchlorylfluorid FClO_3 .^{11,23,24,25}



Schema 1.1.: Postulierte Reaktionsmechanismen für die elektrophile Fluorierung.²

Die Verwendung von Fluor wird 1889 durch die erstmalige Herstellung von elementarem Fluor durch *Moisson* erst möglich. Dadurch ist der Grundstein für die Fluorchemie gelegt und *Moisson* wird 1906 mit dem Nobel-Preis für seine Verdienste geehrt.² Im Zusammenhang mit dem Manhattan-Projekt zur Entwicklung von nuklearen Waffen in den 1940ern wurden die Untersuchungen rund um das Thema Fluor und fluorierte Verbindungen ausgeweitet.² Allgemeine Bekanntheit erlangt Fluor jedoch erst durch die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (kurz: FCKW) in den 1980ern, die als Kühlmittel in Kühlschränken benutzt wurden, maßgeblich zum Abbau der Ozonschicht beitragen und deshalb durch das Montreal-Protokoll für diese Verwendung verboten sind.²⁶ Eine weitere fluorierte Verbindung, die im alltäglichen Gebrauch Anwendung findet, ist das Polytetrafluorethylen (kurz: PTFE), besser bekannt unter dem Markennamen Teflon[®].² Die thermische Stabilität macht fluorierte Verbindungen interessant für die Materialwissenschaft und resultiert in zahlreichen Verwendungen.²⁶

Wie bereits in Abschnitt 1.1.1. erläutert, findet man fluorierte Moleküle auch häufig in der pharmazeutischen Industrie.³ Es gibt eine ganze Reihe von Medikamenten denen eine fluorierte Verbindung zu Grunde liegt. Als Beispiel seien Celecoxib (Celebrex) (**1**), welches bei dege-

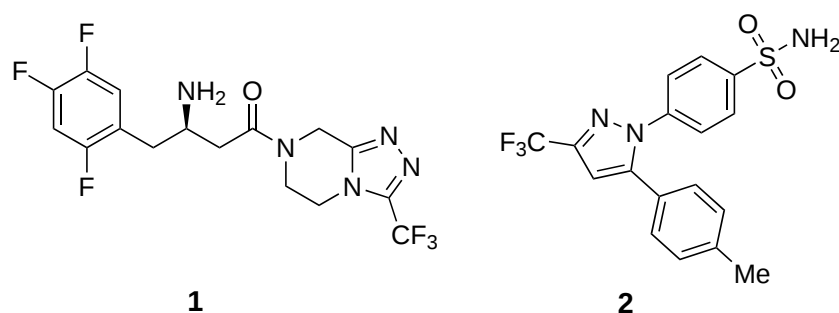


Abbildung 1.1.: Fluorierte Moleküle mit pharmazeutischer Wirkung.

nerativen Gelenkkrankheiten verabreicht wird und Sitagliptin (Januvia) (2), zur Anwendung bei Diabetes Typ II, genannt (siehe Abbildung 1.1).³ Weitere medizinische Anwendung findet Fluor in der Positronen-Emissions-Tomographie (PET), wo man sich die für die Radiochemie bedeutend lange Halbwertszeit des ^{18}F -Isotop von 109.6 Minuten zu Nutze macht.^{27,28}

1.2. Die Pentafluorsulfanyl-Gruppe

In den folgenden Abschnitten werden die fundamentalen Charakteristika der SF_5 -Gruppe dargestellt, die für die durchgeführten Experimente und die daraus resultierenden Ergebnisse von Bedeutung sind. Die wesentlichen Eigenschaften dieser Gruppe werden in Abschnitt 1.2.1. erläutert. Da in dieser Arbeit Aromaten mit einer SF_5 -Gruppe Untersuchungsgegenstand sind, ist in Abschnitt 1.2.2. der Schwerpunkt auf deren Darstellung und Eigenschaften gelegt. Bereits veröffentlichte Funktionalisierungen mit dieser Verbindungsklasse werden in Abschnitt 1.2.3. aufgezeigt. Abschließend werden die unterschiedlichen Verwendungsmöglichkeiten in der Materialwissenschaft, der Agrarchemie und der pharmazeutischen Industrie in Abschnitt 1.2.4. an einigen Beispielen verdeutlicht.

1.2.1. Eigenschaften der Pentafluorsulfanyl-Gruppe

Die SF_5 -Gruppe ist eine besonders interessante Gruppe und kann als Substituent die Eigenschaften einer Verbindung grundlegend verändern.²⁹ Die Anordnung der Fluoratome in der SF_5 -Gruppe ist quadratisch-pyramidal und die Geometrie um das Schwefelatom ist somit oktaedrisch (siehe Abbildung 1.2.).³⁰

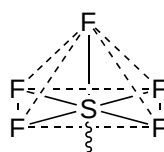
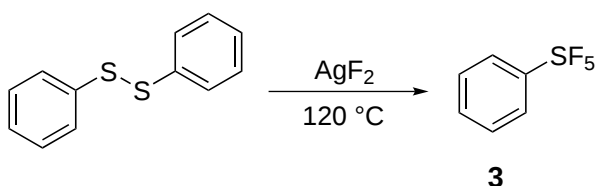


Abbildung 1.2.: Quadratisch-pyramidale Anordnung der Fluoratome in der SF_5 -Gruppe.

Die S–F-Bindung ist nach dem HSAB-Konzept durch das ‚weiche‘ Schwefel- und das ‚harte‘ Fluoratom begünstigt.⁴ In ihren Eigenschaften ähnelt die SF_5 -Gruppe der CF_3 -Gruppe, da beide Gruppen eine ‚fluorierte Oberfläche‘ aufweisen. Somit haben beide Gruppen eine relativ hohe Elektronendichte.³⁰ Weiterhin weisen SF_5 - und CF_3 -Gruppen als Substituent eine ähnlich starke elektronenziehende Wirkung auf.^{31,32} Der Vergleich der Elektronegativitäten zeigt, dass sich für die SF_5 -Gruppe mit 3.65 ein höherer Wert als für die CF_3 -Gruppe mit 3.36, ergibt.³³ Gleiches lässt sich beim Hammett-Parameter σ_p feststellen, der bei der SF_5 -Gruppe bei 0.68 und bei der CF_3 -Gruppe bei 0.54 liegt, und somit eine höhere Aktivität im Einsatz bei elektrophilen Substitutionen vermuten lässt.³⁴ Im Hinblick auf die sterische Komplexität ähnelt die SF_5 -Gruppe allerdings stärker der *tert*-Butyl-Gruppe als der CF_3 -Gruppe.³⁰ Mit einer Hansch-Konstante von $\pi = 1.51$ besitzt die SF_5 -Gruppe außerdem eine hohe Lipophilie.³⁵ Somit ist insgesamt die SF_5 -Gruppe eine stark elektronegative und zugleich lipophile Gruppe. Weitere Gruppen, die diesen widersprüchlichen Charakter aufweisen, sind die CF_3 -, die OCF_3 - und die SCF_3 -Gruppen.³⁰ Die SF_5 -Gruppe zeichnet sich weiterhin durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus.^{2,34,36,37} Diese Eigenschaften limitieren jedoch auch gängige Reaktionen mit Verbindungen, die die SF_5 -Gruppe als Substituent aufweisen.

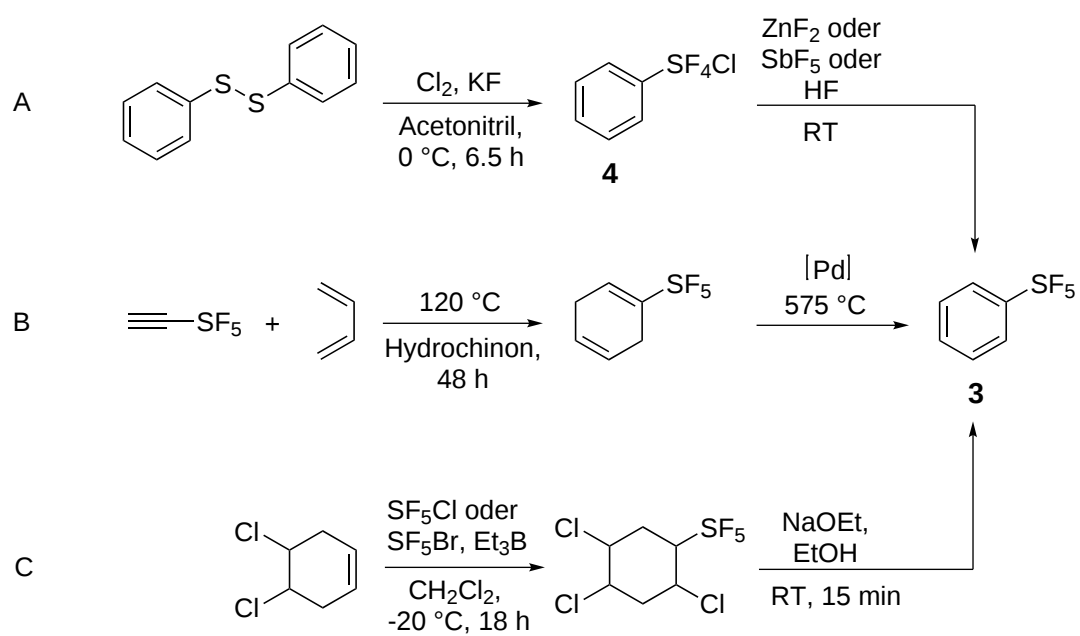
1.2.2. Darstellung und Eigenschaften von Pentafluorsulfanylarylen

Im Jahr 1960 wird von *Sheppard* zum ersten Mal die Darstellung des Pentafluorsulfanylbenzols (**3**) mit einer Ausbeute von 9% beschrieben. Es handelt sich um eine oxidative Fluorierung, bei der das Diphenyldisulfid mittels AgF_2 fluoriert wird (vgl. Schema 1.2.).³⁸



Schema 1.2.: Darstellung des Pentafluorsulfanylbenzols (**3**) nach *Sheppard*.³⁸

Ebenfalls über den Weg einer oxidativen Fluorierung kann die Reaktion unter Verwendung von elementarem Fluor mit einer Ausbeute von bis zu 40% oder mit XeF_2 mit 25% Ausbeute durchgeführt werden.^{36,39,40} Die Synthese von Pentafluorsulfanylbenzolen, die in *ortho*-Position zur SF_5 -Gruppe substituiert sind, ist mittels oxidativer Fluorierung auch möglich.⁴¹ Anstelle von elementarem Fluor ist es auch möglich die Diaryldisulfide zunächst mit elementarem Chlor, über eine Chlorfluorierung nach dem Halex-Prozess, in der Anwesenheit von KF stufenweise zur Verbindung (**4**), die eine SF_4Cl -Gruppe besitzt, zu oxidieren, um im Anschluss unter Verwendung von ZnF_2 , SbF_5 oder HF das gewünschte Produkt (**3**) zu erhalten (siehe Schema 1.3. Reaktion A).^{42,43,44} Eine weitere Variante den Aromaten (**3**) darzustellen, ist die Cycloaddition von Butadien mit Pentafluorsulfanylacetylen, welches durch die Reaktion von SF_5Cl mit Acetylen gewonnen wird (siehe Schema 1.3. Reaktion B).⁴⁵ Schließlich ist auch die Reaktion von Dichlorcyclohexen mit SF_5Cl oder SF_5Br zur Darstellung der Verbindung (**3**) bekannt (siehe Schema 1.3. Reaktion C).⁴⁶



Schema 1.3.: Synthesewege zum Pentafluorsulfanylbenzol (**3**).^{42–46}

1. Einleitung

Insgesamt sind für die Synthese von SF₅-substituierten Aromaten aufwendige Methoden sowie hochgiftige Chemikalien nötig. Einige Verbindungen, wie etwa die Pentafluorsulfanylaniline **5** und **6**, die Pentafluorsulfanylphenole **7** und **8** oder die Pentafluorsulfanylbenzoylchloride **9** und **10**, die in dieser Arbeit als Ausgangsverbindungen genutzt wurden, sind kommerziell zu erwerben (siehe Abbildung 1.3.). Im Vergleich zu Verbindungen mit einer CF₃-Gruppe sind bedeutend weniger Verbindungen kommerziell erhältlich und diese sind zumeist relativ kostenintensiv.

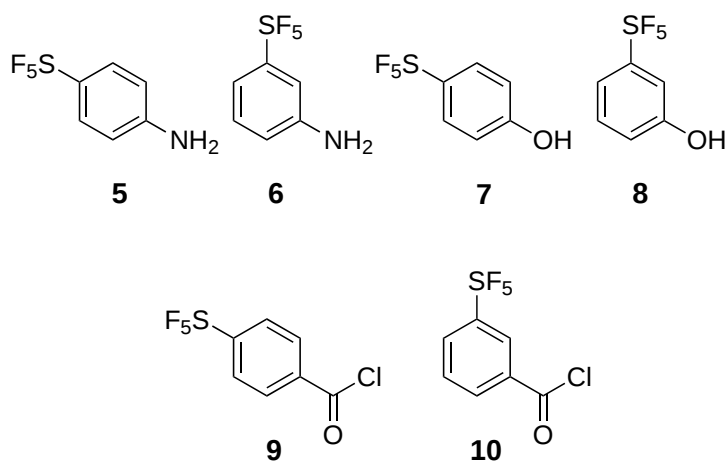
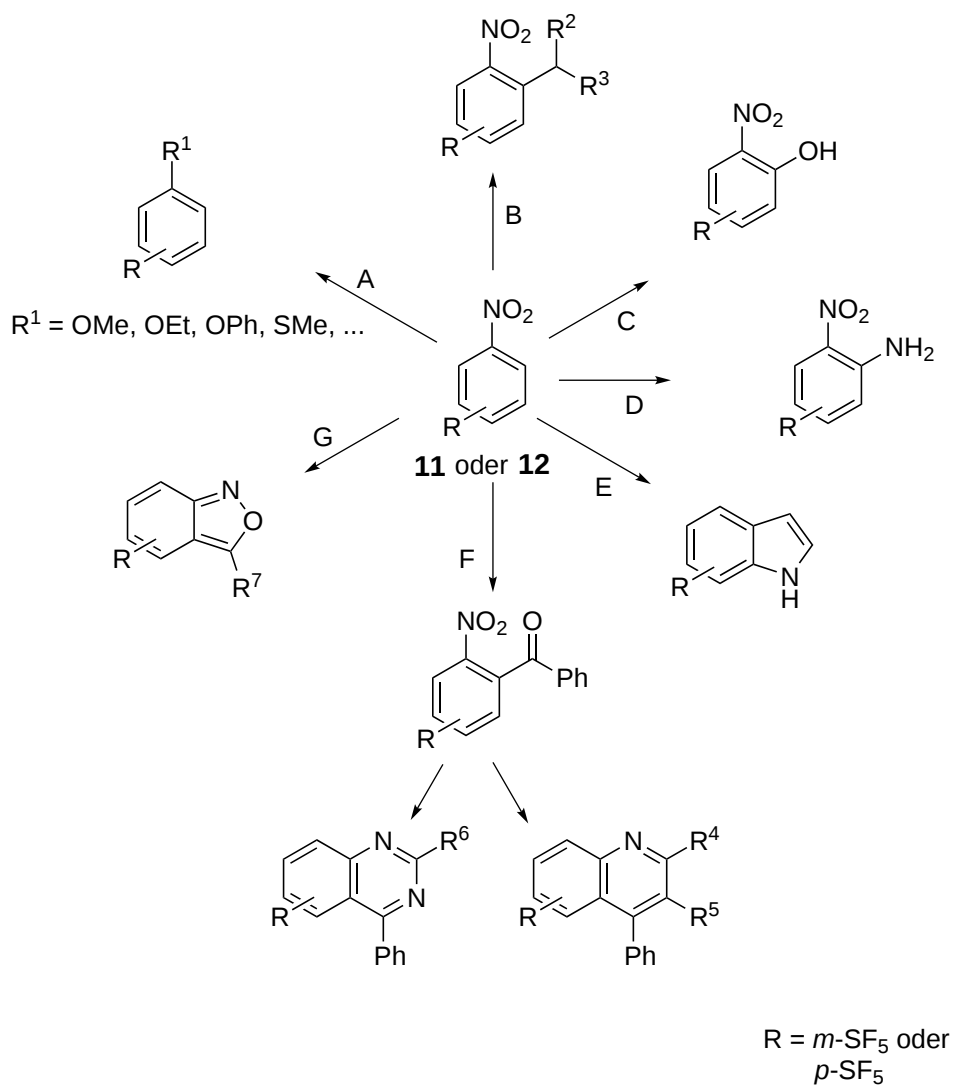


Abbildung 1.3.: Auswahl einiger Synthesebausteine mit einer SF₅-Gruppe.

Durch den SF₅-Substituenten wird in einem aromatischen System ein großes Dipolmoment geschaffen ohne jedoch die Polarität selbst zu erhöhen.⁴⁷ Durch den starken elektronenziehenden Effekt der Gruppe sind diese Aromaten insbesondere interessant für nukleophile aromatische Substitutionen S_NAr.³⁰ Im Gegensatz dazu ist eine elektrophile aromatische Substitution S_EAr nur bedingt möglich.^{29,37} Diese Aromaten sind sehr stabil, insbesondere gegenüber Brønsted-Säuren und -Basen.^{36,48,49,50} Bei Reaktionen mit diesen Verbindungen sind ebenso die sterische Hinderung durch die SF₅-Gruppe als auch die lipophile Eigenschaft zu berücksichtigen.

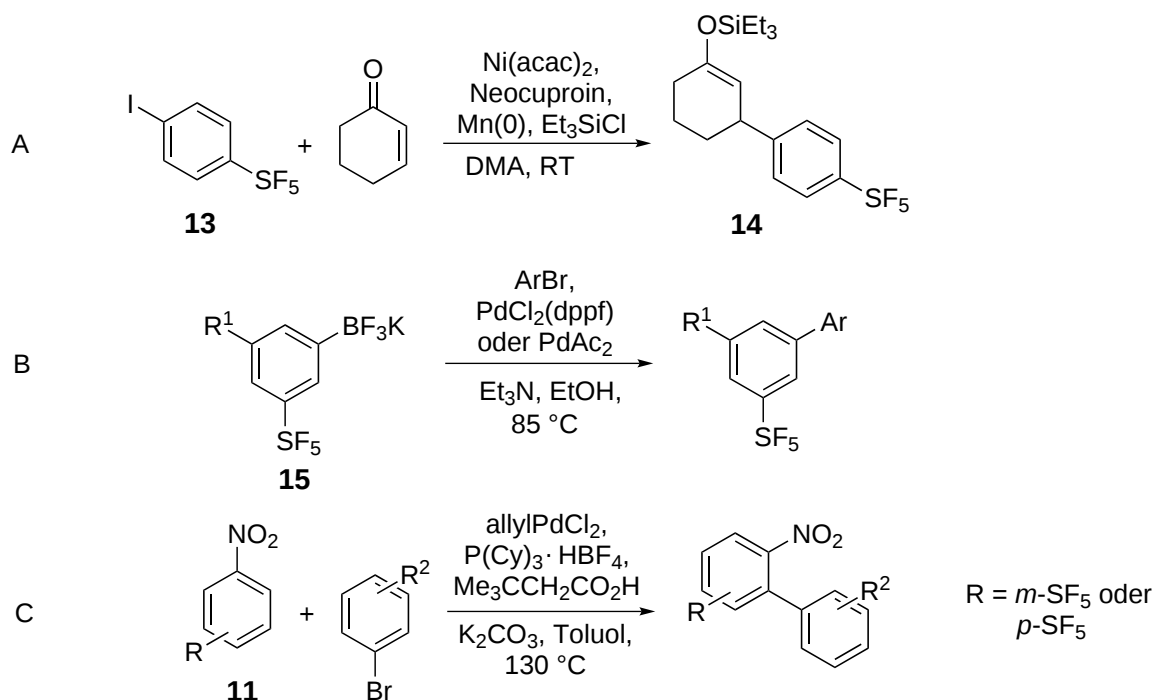
1.2.3. Funktionalisierungen

An dieser Stelle werden einige literaturbekannte Funktionalisierungen, die insbesondere dem Mechanismus einer nukleophilen aromatischen Substitution folgen, skizziert. Für weitere Funktionalisierungen wird auf weiterführende Literatur verwiesen.^{2,30,51,52} Ausgangsverbindung für die meisten Reaktionen ist das 3- bzw. das 4-Nitro(pentafluorsulfanyl)benzol ((**11**) bzw. (**12**)). Sie können beispielsweise mit Alkoxiden und Thiolaten zu den korrespondierenden Ethern und Sulfiden umgesetzt werden (vgl. Schema 1.4. Reaktion A).^{47,53} Bei einer weiteren S_NAr -Reaktion an den Nitro(pentafluorsulfanyl)benzolen wird unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat das in *ortho*-Position zur NO_2 -Gruppe substituierte Produkt hergestellt (vgl. Reaktion B).³⁷ Ebenfalls in *ortho*-Position zur NO_2 -Gruppe können Hydroxy- oder Amino-Gruppen eingeführt werden (vgl. Reaktion C und D).^{54,55} Die Darstellung von SF_5 -substituierten Indolen über einen mehrstufigen Syntheseweg ausgehend von den Verbindungen (**11**) und (**12**) ist ebenso bekannt (vgl. Reaktion E).^{56,57} Schließlich können auch SF_5 -substituierte Benzisoxazole, Quinoline und Quinazoline über eine S_NAr gewonnen werden (vgl. Reaktion F und G).⁵⁸ In Schema 1.4. sind die beschriebenen Funktionalisierungen ausgehend von Verbindung (**11**) bzw. (**12**) graphisch zusammengefasst.



Schema 1.4.: Funktionalisierungen von Verbindung (11) und (12).^{53–58}

In einer nickelkatalysierten reduktiven Heck-Reaktion mit milden Reaktionsbedingungen konnte ausgehend vom 4-Iod(pentafluorsulfanyl)benzol (**13**) die Verbindung (**14**) hergestellt werden (siehe Schema 1.5. Reaktion A). Diese Reaktion zeichnet sich durch ein breites Substratspektrum aus, die sogar die Anwesenheit einer SF₅-Gruppe toleriert.⁵⁹ Ebenso wurde gezeigt dass Suzuki-Kupplungen mit Pentafluorsulfanylbenzolen möglich sind (Reaktion B). Die Herstellung der SF₅-substituierten Kaliumaryltrifluorborate **15** erfolgt über eine iridiumkatalysierte Synthese. Über diesen Syntheseweg konnten sogar SF₅-substituierte Indole dargestellt werden. Eine weitere Variante ist die Suzuki-Kupplung ausgehend von Pentafluorsulfanyldiazoniumsalzen.^{29,60,61} Auch die palladiumkatalysierte Arylierung an Verbindung (**11**) mit sehr guter Ausbeute ist als Funktionalisierung erarbeitet worden (Reaktion C). Bei dieser Reaktion wurde regioselektiv in *ortho*-Position zur Nitro-Gruppe funktionalisiert. Die SF₅-Gruppe kann sich dabei in *meta*- oder *para*-Position zur Nitro-Gruppe befinden.⁶² Die beschriebenen Reaktionen sind in Schema 1.5. wiederzufinden.



Schema 1.5.: Funktionalisierungen von Pentafluorsulfanylbenzolen.^{59–62}

1.2.4. Verwendung

Anwendung finden SF₅-substituierte Verbindungen sowohl in der Materialwissenschaft als auch in der Agrarchemie und der pharmazeutischen Industrie. In der Materialwissenschaft wurden und werden Pentafluorsulfanylbenzol-Derivate zur Herstellung von Flüssigkristallen verwendet.^{48,49,63,64} Aber auch Tribolumineszenz kann bei solchen Verbindungen beobachtet werden.⁶⁵ Bei dieser Art von Lumineszenz wird Licht bei mechanischer Beanspruchung emittiert.⁶⁶ In Abbildung 1.4. ist die Ausgangsverbindung (**16**) für tribolumineszente Verbindungen zu sehen.

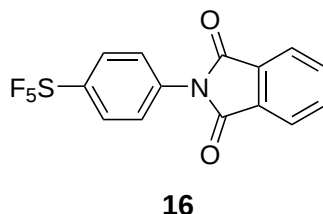


Abbildung 1.4.: Ausgangsverbindung für tribolumineszente Verbindungen.⁶⁵

Für die Agrarchemie konzipierte Pentafluorsulfanylbenzol-Derivate finden sich in einer Reihe von Patenten wieder.^{67,68,69} Diese Verbindungen zeigen Aktivitäten als Pestizide, Herbizide, Fungizide oder Insektizide.^{70,71,72} Verbindung (**17**) ist ein Beispiel für ein Herbizid und Verbindung (**18**) eines für ein Fungizid.^{73,74}

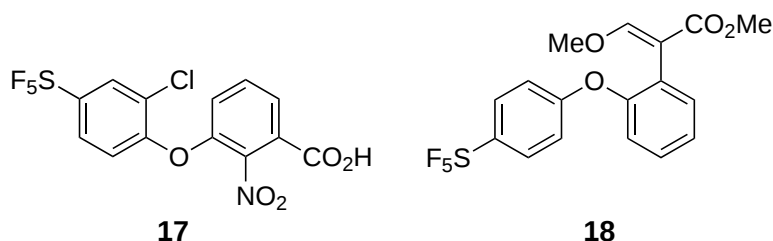
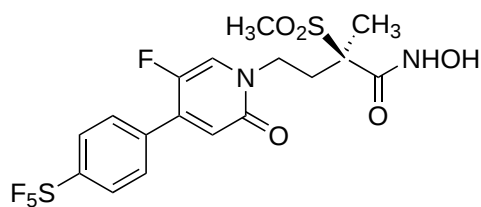


Abbildung 1.5.: Herbizid (**17**) und Fungizid (**18**).^{73,74}

Die in den Abschnitten 1.2.1. und 1.2.2. beschriebenen Eigenschaften der SF₅-Gruppe und der Pentafluorsulfanylbenzole sind interessant für die pharmazeutische Industrie. Dort gibt es

zahlreiche Untersuchungen an und mit Pentafluorsulfanylbenzol-Derivaten.^{75,76,77,78} Exemplarisch sei an dieser Stelle die Verbindung (**19**) erwähnt, die antibakterielle Wirkung zeigt.⁷⁹



19

Abbildung 1.6.: Exemplarische Verbindung mit antibakterieller Wirkung.⁷⁹

2. Zielsetzung

Die starke elektronenziehende Wirkung, die Lipophilie und die hohe sterische Hinderung der SF₅-Gruppe sind maßgebliche Gründe für die Veränderung von chemischen und physikalischen Eigenschaften von Aromaten, wenn diese Gruppe als Substituent vorliegt. Dies schafft interessante Möglichkeiten analoge Verbindungen herzustellen, die absolut gegensätzliche Eigenschaften zu den unsubstituierten Verbindungen zeigen. Der Bedarf an neuartigen Molekülen in der Materialwissenschaft, der Agrarchemie oder der pharmazeutischen Industrie ist stets vorhanden. Ein fundamentales Problem ist die kostenintensive Herstellung der Pentafluorsulfanylbenzol-Derivate, die unter Verwendung von giftigen Fluorierungsmitteln erfolgt. Ebenfalls ist die Funktionalisierung von Aromaten mit einer SF₅-Gruppe durch die starke elektronenziehende Wirkungsweise der SF₅-Gruppe selbst, insbesondere im Hinblick auf S_EAr-Reaktionen, limitiert. Dies ist aber zugleich auch der Ausgangspunkt für diese Arbeit. Ziel ist es, neuartige Pentafluorsulfanylbenzol-Derivate unter Verwendung von bereits bekannten Synthesewegen herzustellen.

Ausgehend von kommerziell erhältlichen Verbindungen ist eine Zielsetzung neue C–C-Bindungen zu knüpfen. Zu diesem Zweck werden Reaktionen unter Verwendung der Suzuki-Kupplung durchgeführt. Im Anschluss wird die Fragestellung untersucht, ob und unter welchen Bedingungen *ortho*-Lithiierungen mit dieser Verbindungsklasse möglich sind. Schließlich soll in dieser Arbeit, neben der direkten Funktionalisierung des Aromaten, die Synthese von 2-[(Pentafluorsulfonyl)phenyl]benzothiazolen untersucht werden. Benzothiazole haben sich als bioaktive Moleküle herausgestellt, weshalb die Synthese von SF₅-substituierten Benzothiazolen von Interesse ist und ebenfalls ein Ziel dieser Arbeit ist.

3. Suzuki-Kupplung mit

4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

Mit der Motivation SF_5 -Moleküle zu modifizieren, wurden, ausgehend von Pentafluorsulfanylanilin (5) (siehe Abbildung 1.3. auf Seite 9), Kupplungsreaktionen in Betracht gezogen. Insbesondere die Verwendung der palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung (kurz: Suzuki-Kupplung) erschien für die Darstellung eines weitgefächerten Substratspektrums vielversprechend. Daher wurde die Synthese vom Anilin zu dessen korrespondierenden Diazoniumsalz durchgeführt, um dies zur Darstellung von Biphenylen zu nutzen. In diesem Kapitel wird zunächst eine Einleitung in die Chemie der Diazoniumsalze und deren Verwendung in der Suzuki-Kupplung gegeben. Ebenfalls wird auf den Mechanismus der Suzuki-Kupplung von Aryldiazoniumsalzen mit Boronsäuren eingegangen (vgl. Abschnitte 3.1.1. und 3.1.2.). Anschließend wird in Abschnitt 3.2.1. die durchgeführte Synthese des Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalzes diskutiert. Die mit diesem Salz dargestellten Biphenyle werden zum Abschluss dieses Kapitels in Abschnitt 3.2.2. vorgestellt, ebenso wie die Limitierung der Substrate bei dieser Reaktion.

3.1. Einleitung

An dieser Stelle wird zunächst eine Einleitung in die Chemie der Diazoniumsalze gegeben (Abschnitt 3.1.1.). Insbesondere wird auf die Struktur und die daraus resultierenden Eigenschaften von Aryldiazoniumsalzen eingegangen. Ebenso werden einige ausgewählte Reaktionen diskutiert, die ausgehend von diesen Salzen möglich sind. Das synthetisierte Pentafluorsulfanylb-

zoldiazoniumsalz ist ein brauchbarer Ausgangsstoff für palladiumkatalysierte Reaktionen, die in Abschnitt 3.1.2. erläutert werden. Ein Schwerpunkt wird auf die Suzuki-Kupplung gelegt und dessen Verwendung und Mechanismus beschrieben.

3.1.1. Eigenschaften und Synthese von Aryldiazoniumsalzen

Unter Aryldiazoniumsalzen versteht man Salze mit einer allgemeinen Struktur wie in Abbildung 3.1. dargestellt.

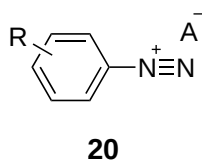


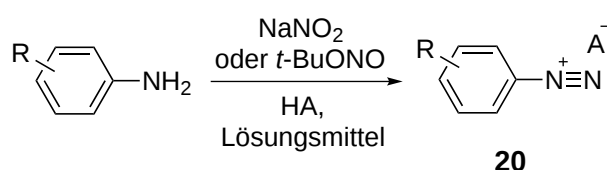
Abbildung 3.1.: Allgemeine Struktur der Aryldiazoniumsalze.

Dabei steht das A^- für ein Gegenanion, wie beispielsweise ein Halogenid, ein Tosylat oder ein Tetrafluorborat.⁸⁰ Im Jahr 1858 berichtet *Griess* erstmals von einem Salz dieser Art.⁸¹ Von diesem Zeitpunkt bis heute sind viele Experimente an und mit Diazoniumsalzen durchgeführt worden.^{82,83,84} Aliphatische Diazoniumionen sind sehr instabil und daher schwer isolierbar,⁸² wohingegen Aryldiazoniumsalze, bedingt durch die Delokalisierung der Elektronen des Aromaten und der Stickstoffatome, stabiler und in der Regel isolierbar sind.⁸⁰ Die Stabilität der Salze **20** hängt von der Wahl des Gegenanions ab. Wird beispielsweise Chlorid als solches verwendet, so können diese Salze durch die Freisetzung des Stickstoffs spontan durch Explosion zerfallen⁸⁵. Mit Anionen wie dem Tetrafluorborat,²⁹ dem Tosylat⁸⁵ und dem Disulfonimid⁸⁶ bilden sich häufig stabile, hoch kristalline Feststoffe. Es konnte insbesondere gezeigt werden, dass sich einige Aryldiazoniumtosylate erst oberhalb von 600 °C zersetzen.⁸⁵ Aber auch der Substituent R am Aromaten beeinflusst die Beschaffenheit der Salze **20**, so dass beispielsweise eine stark elektronenziehende Gruppe, wie die SF_5 -Gruppe, durch die Erhöhung des Redoxpotentials des Salzes selbst, zu homolytischen Dediazonierungsreaktionen führen kann.^{29,87}

Die Darstellung der Salze **20** erfolgt meist über die Reaktion des korrespondierenden Anilins

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

mit einem Nitrit und einer Säure (kurz: HA) in einem geeigneten Lösungsmittel, wobei die Säure auch das Lösungsmittel selbst sein kann. Zunächst wird durch die Säure aus dem Nitrit ein Nitrosoniumion geformt, welches als Elektrophil wirkt und mit dem Anilin unter Wasserabspaltung zum Aryldiazoniumion umgesetzt wird (siehe Schema 3.1.).^{82,88} Unter Verwendung von *tert*-Butylnitrit und Borontrifluoriddiethyletherat ist ebenfalls die Herstellung von Aryldiazoniumtetrafluorboraten möglich.^{29,88}

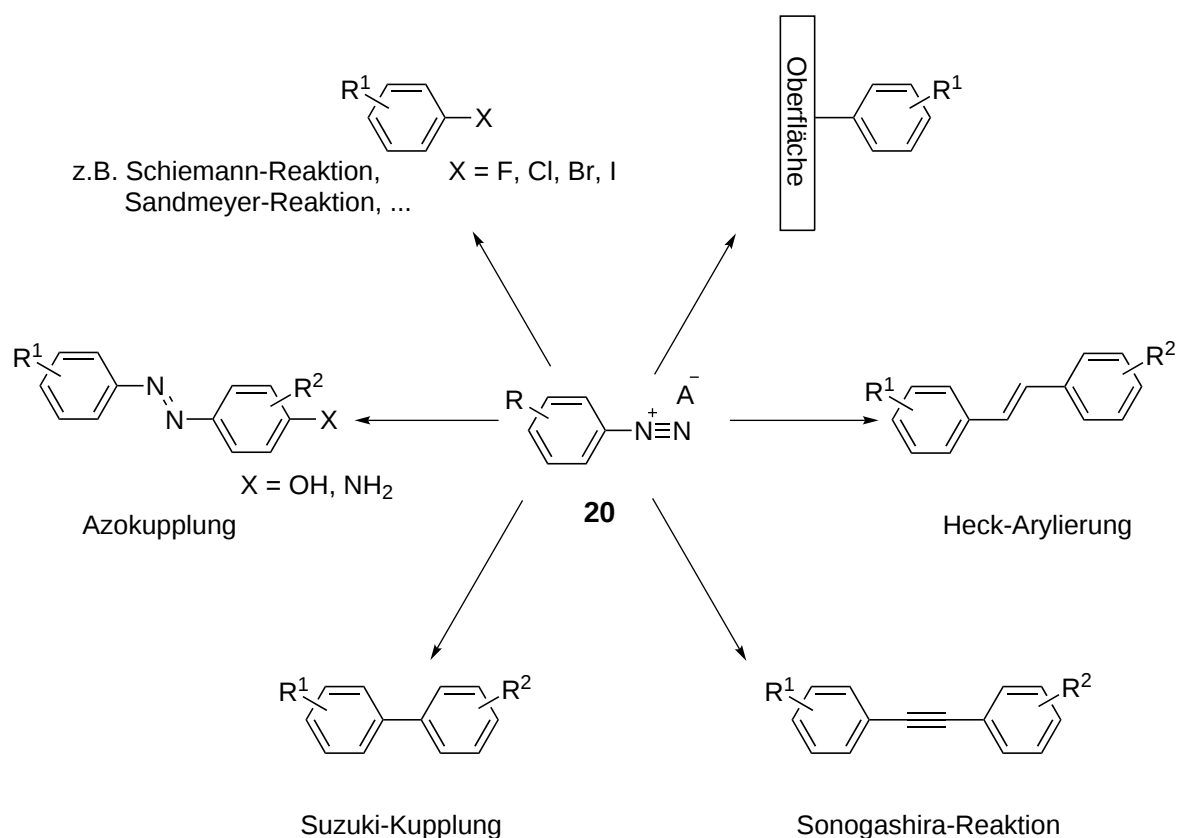


Schema 3.1.: Allgemeine Darstellung von Aryldiazoniumsalzen **20**.

Die reaktiven, weil weitestgehend instabilen, Aryldiazoniumsalze können auf unterschiedliche Art und Weise reagieren. Bei der Zersetzung von **20** kommt es zur Bildung von Stickstoff und einem Arylkation, welches meist unselektiv von einem beliebigen Nukleophil angegriffen werden kann. Ist das Lösungsmittel beispielsweise Wasser, so agiert dies als Nukleophil und Phenole werden gebildet. Liegt Tetrafluorborosäure in der Lösung vor, ist die Bildung von Fluorbenzolen möglich (Balz-Schiemann-Reaktion).⁸² Daher bieten Aryldiazoniumsalze eine Möglichkeit für die Einführung von Halogeniden oder Cyaniden in einen Aromaten.⁸⁴ Die Salze **20** können jedoch auch als Kupplungspartner dienen. Insbesondere in der Farbchemie sind die Produkte der Azokupplung nicht fortzudenken.⁸³ Bei dieser Reaktion fungiert das Aryldiazoniumion als schwaches Elektrophil, welches mit Phenolen oder Aminen zu dem korrespondierenden Kupplungsprodukt mit einer Azo-Gruppe umgesetzt werden kann.⁸² Die Azokupplung ist auch in der analytischen Chemie wichtig für den Nachweis von Nitrit- und Nitroso-Verbindungen.⁸⁹ Weiterhin spielen Aryldiazoniumsalze bei Arylierungen eine bedeutende Rolle, wie zum Beispiel in der Suzuki-Kupplung,⁸⁰ der Sonogashira-Reaktion⁸³ oder der Heck-Arylierung.²⁹

Die Salze **20** sind ebenfalls interessante Kupplungsreagenzien für die Oberflächenchemie und bieten die Möglichkeit Polymere, Biomakromoleküle oder Nanopartikel auf Oberflächen

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat



Schema 3.2.: Mögliche Reaktionen ausgehend von Aryldiazoniumsalzen.

zu binden.⁸⁴ In einer der ersten Arbeiten wurde 1992 die Modifikation von Kohlenstoffelektroden durch Aryldiazoniumsalze beschrieben.⁹⁰ Ein Forschungsbereich zur Modifikation von Oberflächen ausgehend von den Salzen **20** hat sich seither etabliert.⁹¹ Zurecht kann man behaupten, dass Aryldiazoniumsalze als Ausgangsstoffe zu einem weiten Substratspektrum führen. In Schema 3.2. sind die diskutierten Reaktionsmöglichkeiten graphisch zusammengefasst. Aufgrund der in diesem Abschnitt beschriebenen Vorteile wurde in dieser Arbeit die Synthese von 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalzen **21** genauer betrachtet. Durch die extrem elektronenziehende SF_5 -Gruppe sollte es zu einer Steigerung des Redoxpotentials des Salzes selbst kommen. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Synthese von 4- bzw. 3-Diazoniumpentafluorsulfanylphenylionen bereits bekannt ist und Verwendung gefunden hat.^{36,64,92} In den zitierten Arbeiten wurden diese Ionen stets *in situ* hergestellt und nicht als Salze isoliert.

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

Folglich wurde über eine Möglichkeit nachgedacht, ein stabiles und möglichst als Feststoff vorliegendes Aryldiazoniumsalz herzustellen, um für die oben erwähnten Folgereaktionen einen leicht handhabbaren Ausgangsstoff zu besitzen.

Von Okazaki wurde 2014 das stabile und als Feststoff vorliegende 4-Diazoniumpentafluorsulfanylphenyltetrafluorborat (**21a**), welches auch in dieser Arbeit hergestellt wurde, publiziert.²⁹

In Abschnitt 3.2.1. wird auf die Unterschiede in der Darstellung eingegangen.

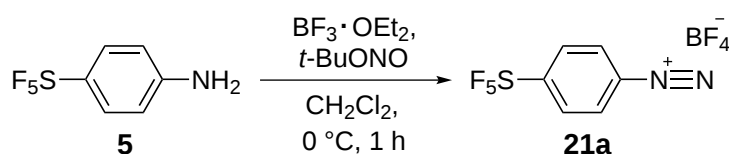


Abbildung 3.2.: Von Okazaki dargestelltes 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalz (**21a**).²⁹

3.1.2. Aryldiazoniumsalze in der Suzuki-Kupplung

Der Gebrauch von Aryldiazoniumsalzen als Reaktionspartner in palladiumkatalysierten Reaktionen ist grundlegend und vielfach beschrieben.^{80,83} Ob die Salze **20** *in situ* hergestellt werden oder isoliert vorliegen spielt zunächst keine entscheidende Rolle, wobei jeweils Vorteile zu finden sind. So wird die *in situ* Synthese als sicherer, was einer geringeren Wahrscheinlichkeit einer Zersetzung der Aryldiazoniumsalze gleich zusetzten ist, dargestellt.⁹³ Andererseits ist ein isolierbarer, leicht handhabbarer Feststoff für Reaktionen von Vorteil, insbesondere wenn man ein anderes Lösungsmittel nutzen möchte. In diesem Abschnitt wird auf die Verwendung der Salze **20** mit Arylboronsäuren in der Suzuki-Kupplung und dessen Mechanismus eingegangen. Eine der ersten Arbeiten in denen palladiumkatalysiert Aryldiazoniumsalze mit Boronsäuren umgesetzt wurden, stammt von Genêt aus dem Jahre 1996.⁹⁴ Dabei wurde als Palladiumreagenz $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwendet. Aber auch Reaktionen in denen ein Alkohol als Lösungsmittel dient sind bekannt.⁹⁵ Problematisch bei der Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in dieser Suzuki-Kupplung ist die Entstehung des unreaktiven, schwarzen elementaren Palladiums. Eine Verbesserung der Reaktion, das heißt eine Erhöhung der Ausbeute und/oder eine

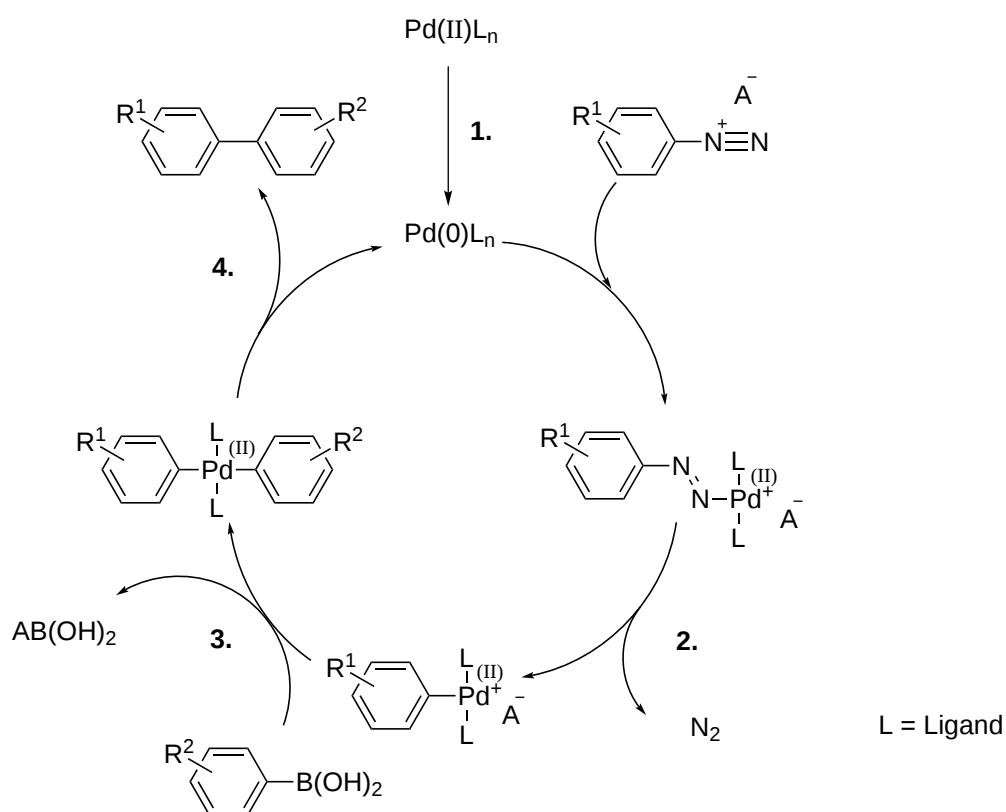
3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

Verringerung der Menge an benötigtem Palladiumkatalysator, konnte durch den Einsatz von Liganden und/oder von Basen erzielt werden.^{96,97} Ebenso kann die Verwendung anderer Palladiumreagenzien die Synthese effizienter machen.^{98,99}

Der Mechanismus der Suzuki-Kupplung von Aryldiazoniumsalzen mit Arylboronsäuren kann in vier grundlegende Schritte unterteilt werden: **1.** Bildung des Pd(0), **2.** oxidative Addition, **3.** Transmetallierung und **4.** reduktive Eliminierung.¹⁰⁰ Wird Methanol als Lösungsmittel verwendet, so ist es wahrscheinlich, dass Pd(OAc)₂ durch das Lösungsmittel selbst reduziert wird.¹⁰⁰ Bei 1,4-Dioxan als Lösungsmittel geht man davon aus, dass die Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) über die Arylboronsäure erfolgt.⁸⁰ Der in Schema 3.3. visualisierte Mechanismus wurde durch massenspektroskopische Untersuchungen belegt.¹⁰¹ Die Frage warum bei dieser Reaktion eine Base nicht zwingend benötigt wird, ist noch Gegenstand der Diskussion.⁸⁰

Um neuartige SF₅-Moleküle zu synthetisieren schien die Suzuki-Kupplung ausgehend von Salz (**21a**) mit unterschiedlichen Arylboronsäuren als vielversprechend. *Okazaki* beschrieb 2014 die vielseitige Einsetzbarkeit von Diazoniumsalz (**21a**) in Hinblick auf palladiumkatalysierte Reaktionen, darunter auch die Suzuki-Kupplung.²⁹ Die Unterschiede zu dieser Arbeit werden in Abschnitt 3.2.2. herausgearbeitet. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden literaturunbekannte 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyle synthetisiert, die daher den Platz dieses Projekts in dieser Arbeit rechtfertigen. Weitere Suzuki-Kupplungen ausgehend von Pentafluorsulfanylphenyltrifluorboraten finden sich ebenso in der Literatur.⁶¹

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat



Schema 3.3.: Allgemeiner Mechanismus einer Suzuki-Kupplung von Aryldiazoniumsalzen mit Boronsäuren.

3.2. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden zunächst die Untersuchungsergebnisse zur Synthese von 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalzen **21** diskutiert. Die *in situ* bereits bekannten Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumreagenzien werden erwähnt. Auf den Nutzen eines stabilen, festen Diazoniumsalzes wird zusätzlich eingegangen. Die Limitierung durch ein geeignetes Gegenanion ist ebenfalls Gegenstand der Diskussion. Anschließend werden die Ergebnisse der Suzuki-Kupplung von Diazoniumsalz (**21a**) mit verschiedenen (Aryl-)Boronsäuren besprochen und das Substratspektrum präsentiert.

3.2.1. Synthese von 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalzen

Mit dem Ziel Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalze als Ausgangsstoffe für unterschiedliche Synthesen, wie beispielsweise für Suzuki-Kupplungen,^{80,102,103} Azokupplungen^{7,104} oder für Sandmeyer-Reaktionen zu nutzen,^{103,105} wurde die Synthese dieser, ausgehend von 4-Pentafluorsulfanylanilin (**5**), untersucht. Wie in Abschnitt 3.1.1. erörtert ist die Synthese von 4- bzw. 3-Diazoniumpentafluorsulfanylphenylionen bereits *in situ* durchgeführt worden.^{36,64,92} Für die Darstellung eines stabilen Feststoffs wurde die Synthese von Anilin (**5**) mit einer wässrigen NaNO₂-Lösung und Tetrafluorborsäure untersucht.¹⁰⁶ Die bei -8 °C, mittels NaCl-Eis-Kältebad, durchgeführte Reaktion brachte eine Ausbeute von 24% eines hellgelben Feststoffs (**21a**). Zu einer deutlichen Optimierung führte die Steigerung der Reaktionstemperatur auf 0 °C mit einer Ausbeute von 75%. Weitere Säuren wurden getestet, ob auch diese zu isolierbaren Salzen **21** führen. Wie in Tabelle 3.1. zu entnehmen, wurden HCl(aq.), HNO₃(aq.) und H₂SO₄ getestet, doch keine dieser Säuren konnte ein Anion liefern, welches zu einem festen Salz führte. Das Vorliegen der Diazonium-Gruppe und somit der Reaktion von Anilin (**5**) mit dem NO₂-Anion, wurde durch eine Azokupplung mit Phenol unter basischen Bedingungen nachgewiesen.^{7,104} Das orange-gelbe Produkt wurde mittels spektrometrischen Messmethoden bestätigt.²⁹

Die Synthese des Salzes (**21a**) wurde, wie in Abschnitt 3.1.1. erläutert, auch 2014 von Okazaki beschrieben.²⁹ Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen für eine Diazotierung nach Dolye

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

Tabelle 3.1.: Einfluss von Temperatur und Säure auf die Synthese von 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalzen **21**.^a

$$\text{F}_5\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{HA, Wasser, 1 h}]{\text{NaNO}_2} \text{F}_5\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} \text{ A}^-$$

5 **21**

Eintrag	<i>T</i> / °C	Säure (HA)	Ausbeute / %
1	−8	HBF ₄ (40 - 50%ige)	24
2	0	HBF ₄ (40 - 50%ige)	75
3	0	HCl	0
4	0	HNO ₃	0
5	0	H ₂ SO ₄	0

^a Reaktionsbedingungen: 0.014 mol Anilin **5**, NaNO₂ (1.1 Äquiv.) und Säure (10 mL) wurden umgesetzt.

und *Bryker*⁸⁸ unter Verwendung von *tert*-Butylnitrit und Borontrifluoriddiethyletherat genutzt. Die Ausbeute liegt bei 84%, jedoch wird im Vergleich zur Tetrafluorborsäure das toxische und kostenintensivere Borontrifluoriddiethyletherat verwendet.

3.2.2. Suzuki-Kupplung von 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat mit (Aryl-)Boronsäuren

Mit dem in Abschnitt 3.2.1. beschriebenem Diazoniumsalz (**21a**) wurden im Anschluss Suzuki-Kupplungen durchgeführt.^{80,95} Die Suzuki-Kupplung ist eine wichtige Reaktion für die palladiumkatalysierte Bildung von C–C- und C–X-Bindungen^{102,103,107,108} und unter Verwendung von Aryldiazoniumsalzen als Kupplungspartnern gegenüber Boronsäuren eine vielfach praktizierte Synthese.^{80,83}

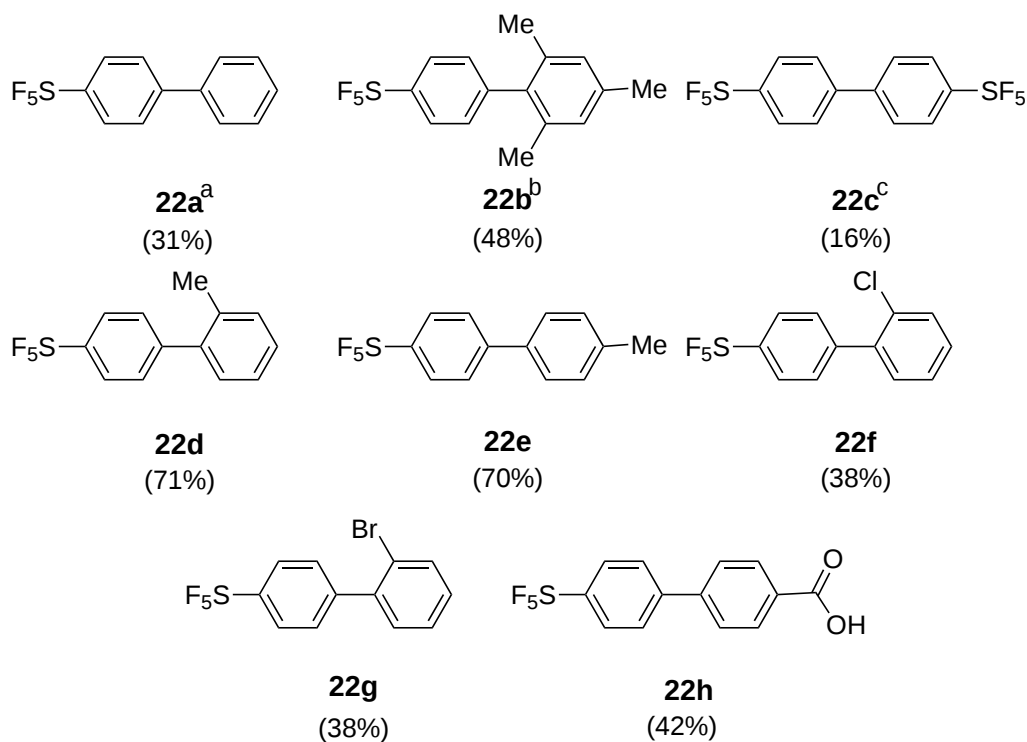
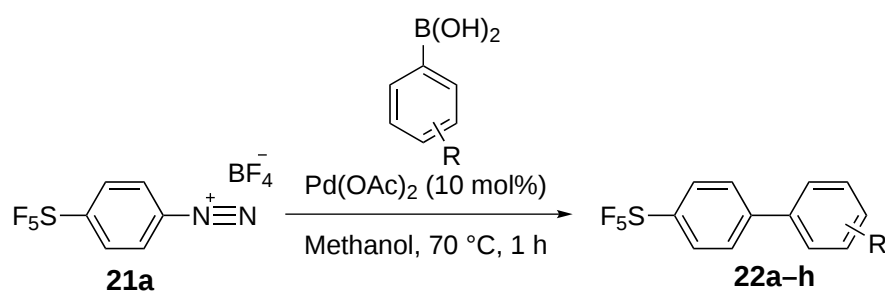
In dieser Arbeit wurden die Reaktionsbedingungen von *Sengupta* verwendet,⁹⁵ wonach Pd(OAc)₂ als Palladiumreagenz und Methanol als Lösungsmittel dienten. Die Reaktion wurde zunächst

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

mit Phenylboronsäure durchgeführt und das 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (**22a**) konnte in einer Ausbeute von 31% isoliert werden. Dieses Biphenyl wurde im Jahr 2000 durch *Bowden* synthetisiert.³⁶ Weitere bereits literaturbekannte Biphenyle sind (**22b**)²⁹ und (**22c**),⁴⁸ die mit einer Ausbeute von 48% bzw. 16% dargestellt wurden. Das Biphenyl (**22c**) ist ein bei der Reaktion anfallendes Nebenprodukt. Durch den stark elektronenziehenden Effekt der SF₅-Gruppe ist das Redoxpotential des Salzes erhöht, so dass die Wahrscheinlichkeit einer Homokupplung ebenfalls steigt. Wie bereits in Abschnitt 3.1. beschrieben, wurde 2014 von *Okazaki* die Reaktion von (**21a**) mit Boronsäuren publiziert. Im Unterschied zu dieser Arbeit wurde bei *Okazaki* Ethanol als Lösungsmittel und Na₂CO₃ zusätzlich als Base verwendet.²⁹ Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Optimierung verzichtet.

An dieser Stelle finden jedoch die hergestellten, literaturunbekannten 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyle ihren berechtigten Platz. Biphenyle mit einer Methyl-Gruppe in *ortho*- sowie in *para*-Position wurden in 71% bzw. 70% Ausbeute isoliert ((**22d**) und (**22e**)). Die Biphenyle (**22f**) und (**22g**) wurden mit einem Chlor- bzw. einem Bromatom ebenfalls in *ortho*-Position mit einer Ausbeute von 38% synthetisiert. Die Darstellung des Biphenyls (**22h**) mit einer Carboxy-Gruppe in *para*-Position mit 42% Ausbeute war weiterhin möglich. Neben dem Biphenyl (**22h**) wurde auch in Spuren das Biphenyl mit einer Methylcarboxylat-Gruppe in *para*-Position nachgewiesen. Durch das Kochen bei 70 °C in Methanol konnte es anscheinend zur Methylierung der Hydroxy-Gruppe kommen. Durch die Wahl des Lösungsmittels könnte die Ausbeute von (**22h**) gesteigert werden, wobei aus den bereits erläuterten Gründen auf eine Optimierung verzichtet wurde. Das beschriebene Substratspektrum ist in Abbildung 3.3. graphisch dargestellt.

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat



^a Literaturbekannt; vgl. Bowden³⁶, ^b literaturbekannt; vgl. Okazaki²⁹ und ^c literaturbekannt; vgl. Kirsch⁴⁸.

Abbildung 3.3.: Substratspektrum der Suzuki-Kupplung von Diazoniumsalz (**21a**) mit Phenylboronsäuren.

3. Suzuki-Kupplung mit 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

Bei der Reaktion von 2-Cyanophenylboronsäure wurde ausschließlich das Homokupplungsprodukt (**22c**) erhalten und nicht das erwartete Kupplungsprodukt (**22i**). Neben den Biphenylen (**22a–h**) wurden auch Reaktionen mit 4-Furan-, 3-Pyridin- und 3-Thiophenylboronsäure durchgeführt, um die korrespondierenden Suzuki-Kupplungsprodukte zu erhalten. Bei der Reaktion von Diazoniumsalz (**21a**) mit 4-Furan- bzw. 3-Pyridinboronsäure unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen konnten nicht die Produkte (**23**) bzw. (**24**) sondern ausschließlich das Homokupplungsprodukt (**22c**) isoliert werden. Mit 3-Thiophenylboronsäure wurde hingegen das 3-[4-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]thiophen (**25**) mit einer Ausbeute von 51% gewonnen. Die relativ stark sterisch gehinderte 1-Naphthylboronsäure führte ebenso mit 36% Ausbeute zum gewünschten Kupplungsprodukt (**26**). In Abbildung 3.4. ist die Limitierung des Substratspektrums gezeigt.

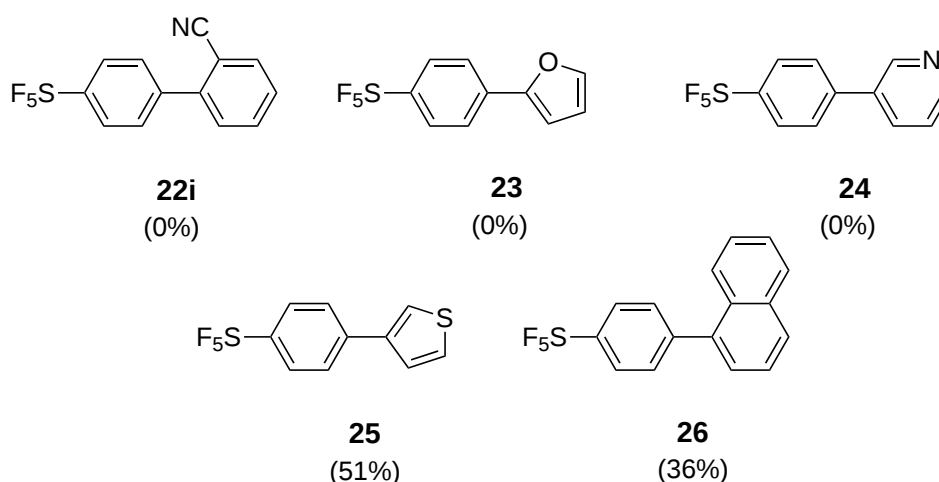


Abbildung 3.4.: Substratspektrum der Suzuki-Kupplung von Diazoniumsalz (**21a**) mit Boronsäuren und dessen Limitierung.

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

Ausgehend vom vorherigen Kapitel 3., in dem die Bildung einer C–C-Bindung über die Suzuki-Kupplung erfolgte, wird in diesem Kapitel über weitere Möglichkeiten C–C-Bindungen auszubilden diskutiert. Die *ortho*-Lithiierung wurde betrachtet, da mit diesem Reaktionstyp bereits substituierte Aromaten regioselektiv substituiert werden können. Daher wird in diesem Kapitel in Abschnitt 4.1.1. eine Einführung in diese Reaktion geliefert. Ein Einblick in die C–H-Funktionalisierung wird in Abschnitt 4.1.2. gegeben, da diese Reaktion für Testzwecke verwendet wurde. In dem Abschnitt 4.2. werden anschließend die Untersuchungsergebnisse vorgestellt und schließlich diskutiert. Dabei wird eine Unterteilung in drei Abschnitte erfolgen. Abschnitt 4.2.1. beschäftigt sich mit der Darstellung der Pentafluorsulfanylarylen mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe. Anschließend werden in Abschnitt 4.2.2. die durchgeführten *ortho*-Lithiierungen präsentiert. Da nicht die gewünschten Produkte synthetisiert werden konnten, wird in Abschnitt 4.2.3. eine weitere Möglichkeit der Ausbildung von C–C-Bindungen gezeigt. Es handelt sich dabei um C–H-Funktionalisierungen, wobei in diesem Abschnitt ausschließlich einige Testreaktionen beschrieben werden.

4.1. Einleitung

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen für die durchgeführten Synthesen gelegt. Beginnend mit Abschnitt 4.1.1. werden die Eigenschaften von *ortho*-dirigierenden Gruppen erörtert, insbesondere im Zusammenhang zu dirigierten *ortho*-Metallierungen. Gezielter wird auf die

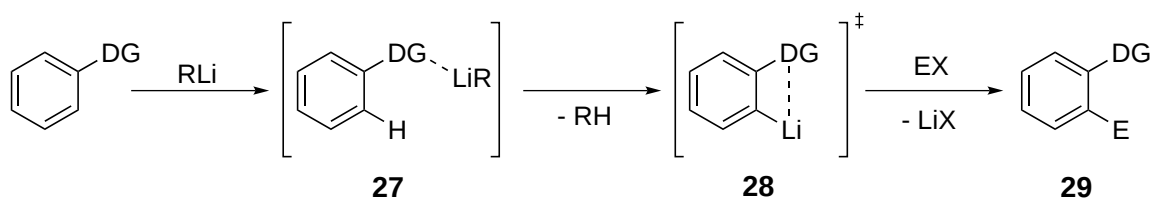
ortho-Lithierung eingegangen, da diese Gegenstand der später vorgestellten Synthese in Abschnitt 4.2. sein wird. Der allgemeine Mechanismus wird ebenfalls erklärt. Anschließend wird in Abschnitt 4.1.2. eine grundlegende Einführung in die C–H-Funktionalisierung in der *ortho*-Position vorgestellt. Insbesondere werden die unterschiedlichen Mechanismen in Bezug auf C–H-Funktionalisierungen mit Palladium als Übergangsmetall diskutiert.

4.1.1. Eigenschaften und Verwendung von *ortho*-dirigierenden Gruppen in Lithierungsreaktionen

Substituenten beeinflussen Aromaten durch induktive, sterische oder mesomere Effekte und nehmen somit Einfluss auf die Reaktivität.⁷ Dies hat zur Folge, dass durch die Wahl eines Substituenten die Synthese zu einem bestimmten Produkt direkt gelenkt werden kann. In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer dirigierenden Gruppe (kurz: DG). Eine interessante DG stellt die *ortho*-dirigierende Gruppe dar.

Erste Arbeiten in denen Lithiumreagenzien zur Substituierung von Aromaten verwendet wurden, stammen von Gilman¹⁰⁹ und Wittig.¹¹⁰ Zwischen 1939 und 1940 wurde weiterhin von der *ortho*-Deprotonierung des Anisols unter Verwendung von *n*-Butyllithium (kurz: *n*-BuLi) berichtet.^{111,112} Damit war der Grundstein der dirigierten *ortho*-Metallierungsreaktion (kurz: DoM; engl.: directed *ortho* metalation) gelegt.¹¹³ Grundlegende Studien über die Reaktivität dieser Reaktion^{114,115} und über das Substratspektrum der DG wurden angestellt.^{113,116} An dieser Stelle wird zunächst der allgemeine Reaktionsmechanismus der Reaktion diskutiert (vgl. Schema 4.1.): Im ersten Schritt kann sich eine starke Base an die DG anlagern bzw. koordinieren, wodurch das Intermediat **27** ausgebildet wird. Meist wird Alkylolithium als Base verwendet, weshalb im weiteren Verlauf von Lithierungs- anstelle von Metallierungsreaktionen die Sprache sein wird. Durch diese Annäherung der Base kann eine Deprotonierung in *ortho*-Position zu der DG erfolgen. Anschließend wird die Lithiumspezies **28** gebildet, die teilweise isoliert werden kann.^{117,118} Schließlich kann diese Spezies **28** mit einem Elektrophil zum substituierten Produkt **29** umgesetzt werden.¹¹³

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen



Schema 4.1.: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer Lithiierungsreaktion.

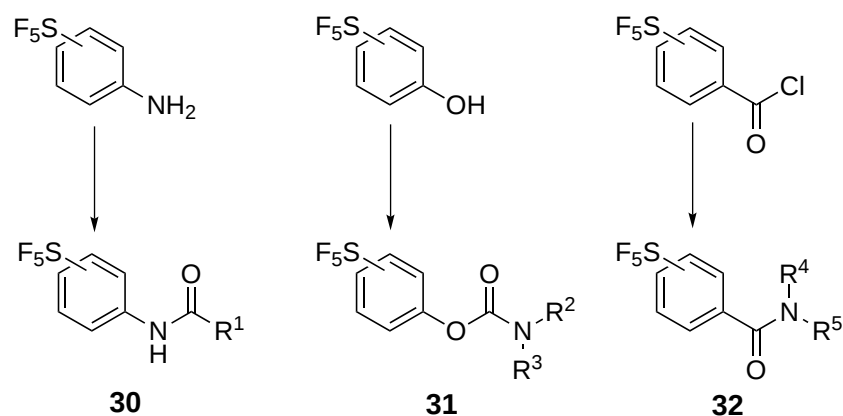
Der entscheidende Reaktionsschritt ist somit die Deprotonierung in *ortho*-Position zur DG. Daraus ergibt sich, dass die DG einerseits eine Möglichkeit zur Koordination für die Base liefern, aber andererseits schwach elektrophil sein sollte, damit die DG nicht durch die Base selbst deprotoniert wird. Insbesondere Gruppen mit Heteroatomen wie Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor haben sich als geeignete DG erwiesen.^{119,120,121} Neben der Fähigkeit eine Lithiumspezies **27** bzw. **28** auszubilden, sind induktive und sterische Effekte der DG ebenfalls ausschlaggebend für eine erfolgreiche *ortho*-Lithiierung.¹¹³ Der induktive Effekt spielt insbesondere bei Halogeniden als DG eine wesentliche Rolle.^{121,122,123} Als DG finden überdies Trifluormethyl¹²⁴ und Trifluormethoxy¹²⁵ ihre Anwendung.

Die verwendete Base in der DoM-Reaktion ist in dieser Reaktion sicherlich nicht zu vernachlässigen. Wie oben bereits erwähnt, wird zumeist ein Alkylolithium als Reagenz verwendet, wie beispielsweise *n*-BuLi, *sec*-BuLi oder *tert*-BuLi.¹¹⁴ Diese starken Basen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und stabil, da die Bildung von Aggregaten möglich ist.¹¹³ Dies geht jedoch mit einer Reduzierung der Basizität einher. Durch die Verwendung von Liganden, wie etwa *N, N, N', N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), kann die Bildung der Aggregate unterbunden werden.¹²⁶ Eine weitere Steigerung der Basizität von Butyllithium kann durch das Hinzufügen von Kalium-*tert*-butoxid erzielt werden. Dieses Gemisch wird auch als Schlosser-Base bezeichnet.¹²⁷ Mit dieser Base können Lithiierungsreaktionen durchgeführt werden, die bei der ausschließlichen Verwendung von *n*- bzw. *tert*-BuLi nicht beobachtet werden konnten.¹²⁸

In Hinblick auf die Modifikation von Pentafluorsulfanylarylen ist die *ortho*-Lithiierung eine interessante Möglichkeit zur Substituierung des Aromaten (in *ortho*-Position zur DG).

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

Ausgehend von kommerziell erhältlichen SF₅-Molekülen (Pentafluorsulfanylanilin, Pentafluorsulfanylphenol und Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid) ist die Synthese von *N*-(Pentafluorsulfanylphenyl)acetamiden **30**, Pentafluorsulfanylphenylcarbamaten **31** und Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamiden **32** denkbar (siehe Schema 4.2.).



Schema 4.2.: Pentafluorsulfanylaryle und einer DG zur Verwendung in *ortho*-Lithiierungen.

4.1.2. C–H-Funktionalisierung an Aromaten in *ortho*-Position

Neben den Kupplungsreaktionen (beschrieben in Abschnitt 3.1.2.) und den *ortho*-Lithiierungen (in Abschnitt 4.1.1.) stellt die C–H-Funktionalisierung an Aromaten eine weitere Möglichkeit zur Bildung von C–C-Bindungen dar.^{129,130} Analog zu der *ortho*-Lithiierung kann bei der C–H-Funktionalisierung ein Übergangsmetall M mit einer C–H-Bindung reagieren und eine C–M-Bindung formen. Diese Bindung ist reaktiver als die zuvor bestehende C–H-Bindung, so dass Folgereaktionen, die zuvor nicht durchführbar waren, möglich sind.¹³⁰ Für diese Funktionalisierungen werden zum Beispiel Metalle wie Ruthenium¹³¹, Rhodium^{132,133} oder Palladium^{134,135} genutzt. Bei der Verwendung von Palladiumreagenzien können isolierbare Komplexe gebildet werden.^{129,136,137} Die Koordination an einer DG sorgt für eine Regioselektivität der C–H-Funktionalisierung, zumeist in *ortho*-Position zur DG.^{130,138,139}

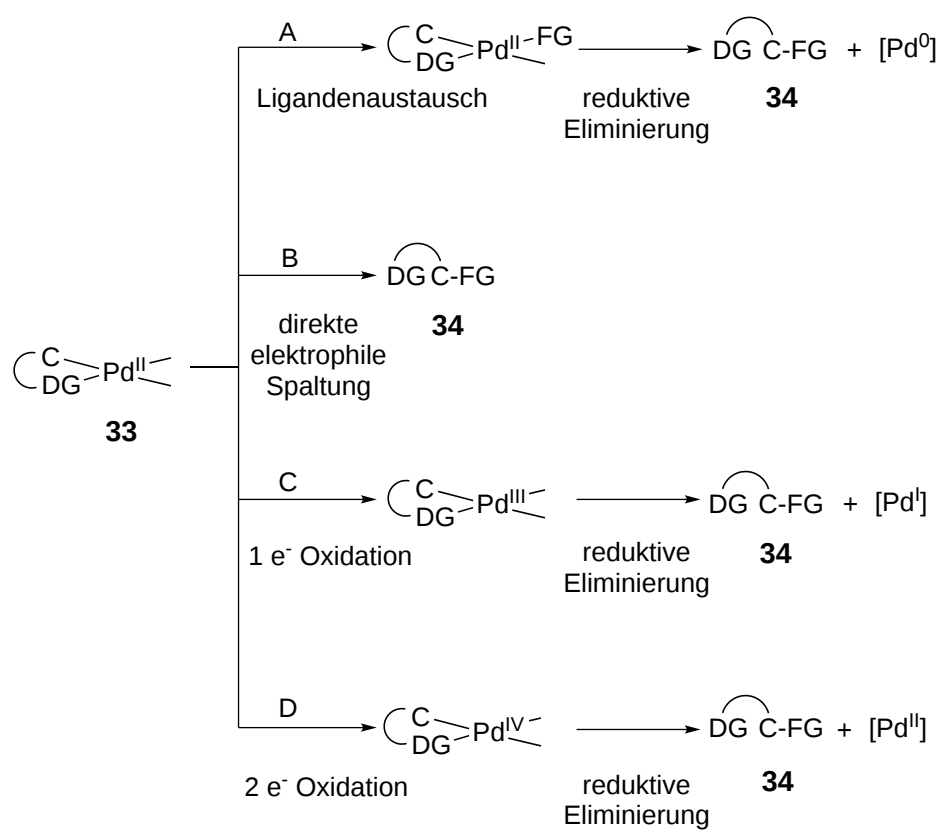
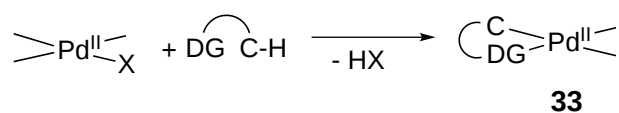
Weiter unten in Abschnitt 4.2.3. werden C–H-Funktionalisierungen mit Pd(OAc)₂ als Palladiumreagenz diskutiert, so dass an dieser Stelle der Reaktionsmechanismus der C–H-Funk-

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

tionalisierung beispielhaft anhand von Pd(II) erläutert wird. Wie bereits beschrieben ist der Initialschritt bei dieser Reaktion die Bildung der C–Pd-Bindung. Die dabei entstehende Palladiumspezies **33** kann anschließend auf unterschiedliche Weisen weiter reagieren. Zunächst gibt es die Möglichkeit, dass über einen Ligandenaustausch und anschließender reduktiver Eliminierung die gewünschte C–C-Bindung entsteht (siehe Schema 4.3., Mechanismus A). Dabei wird das Pd(II) zu Pd(0) reduziert. Weitere Wege das gewünschte Produkt **34** zu erhalten, laufen mit Hilfe eines Elektrophils ab (Mechanismen B bis D). In Mechanismus B erfolgt eine direkte elektrophile Spaltung der C–Pd-Bindung und somit die Anlagerung der funktionellen Gruppe (FG). Anders bei den Mechanismen C und D: Die Palladiumspezies **33** wird zunächst durch das Elektrophil oxidiert und anschließend kann über eine reduktive Eliminierung (wie in Mechanismus A) das Produkt **34** erhalten werden. Der Unterschied liegt lediglich in der Anzahl der Elektronen die in der Oxidation involviert sind.¹³⁰

In Anbetracht der Zielsetzung, Pentafluorsulfanylaryle zu modifizieren, stellt die C–H-Funktionalisierung eine weitere interessante Option dar dies zu erreichen. In diesem Kapitel soll jedoch der Fokus auf die *ortho*-Lithiierung gelegt werden, so dass in dem noch folgenden Abschnitt 4.2.3. ausschließlich einige Testreaktionen in Hinblick auf die C–H-Funktionalisierung aufgezeigt werden. In diesem Zusammenhang besteht sicherlich ein Bedarf an weiteren Untersuchungen.

4. ortho-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithierungsreaktionen



DG = dirigierende Gruppe
FG = funktionelle Gruppe

Schema 4.3.: Allgemeine Reaktionsmechanismen zur C-H-Funktionalisierung unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.¹³⁰

4.2. Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Untersuchungsergebnissen, beginnend mit der Synthese von Pentafluorsulfanylarylen mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe (vgl. Abschnitt 4.2.1.). Die dargestellten Verbindungen, unterteilt in drei Verbindungsklassen, werden präsentiert und diskutiert. Anschließend werden die Experimente zur *ortho*-Lithiierung in Abschnitt 4.2.2. dargestellt. Insbesondere wird auf die Variation der Reaktionsbedingungen eingegangen. Im abschließenden Abschnitt 4.2.3. werden einige im Anschluss durchgeführte Reaktionen mit den dargestellten Molekülen aus Abschnitt 4.2.1., in denen die C–H-Funktionalisierung eine ausschlaggebende Rolle spielt, besprochen.

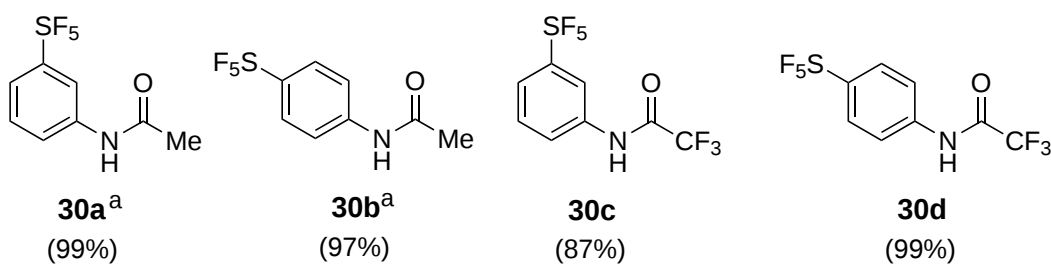
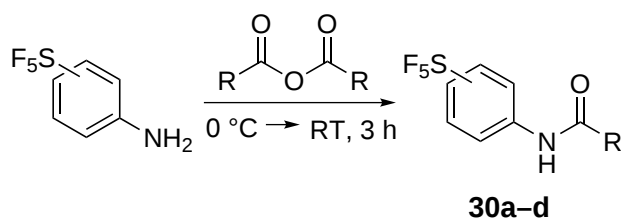
4.2.1. Synthese von Pentafluorsulfanylarylen mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe

Für die geplanten *ortho*-Lithiierungsreaktionen wurden Pentafluorsulfanylaryle mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe synthetisiert. Dargestellt wurden *N*-(Pentafluorsulfanylphenyl)acetamide **30**, Pentafluorsulfanylphenylcarbamate **31** und Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamide **32**. *N*-Phenylacetamide, Phenylcarbamate und *N*-Benzamide besitzen eine vergleichsweise große dirigierende Wirkung und sind ausgiebig erforscht worden.^{113,140,141,142}

Von den Acetamiden wurden vier hergestellt (siehe Schema 4.4.), wobei (**30a**) und (**30b**) (Ausbeute 99% bzw. 97%) literaturbekannt sind.³⁶ Die Acetamide (**30c**) und (**30d**) wurden analog zu einer literaturbekannten Synthesevorschrift³⁶ ausgehend von Pentafluorsulfanylanilin unter Verwendung von Trifluoressigsäureanhydrid mit einer Ausbeute von 87% bzw. 99% dargestellt.

Bei der Synthese der Pentafluorsulfanylphenylcarbamate wurde das korrespondierende Pentafluorsulfanylphenol mit K₂CO₃ als Base und dem jeweiligen Carbamylchlorid in DMF umgesetzt. Insgesamt wurden fünf unterschiedliche Carbamate dargestellt, von denen zum jetzigen Stand keines als literaturbekannt gilt. Ausgehend vom *N,N*-Diethylcarbamylchlorid wurden die Carbamate (**31a**) und (**31b**) mit 99% bzw. 86% Ausbeute gewonnen. Um an die Zielverbindungen (**31c**) und (**31d**) mit einer Ausbeute von 82% und 57% zu gelangen, wurde *N,N*-Di-

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithierungsreaktionen



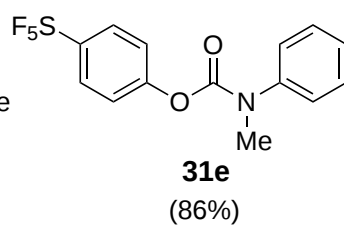
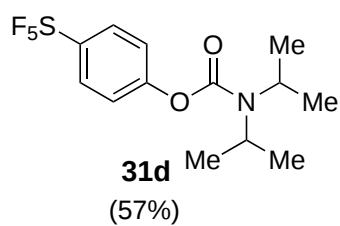
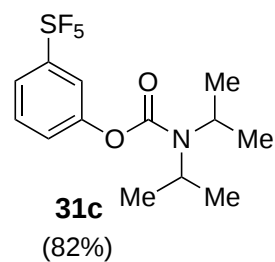
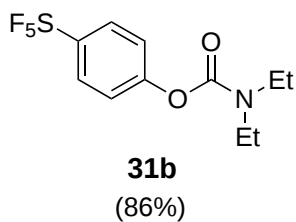
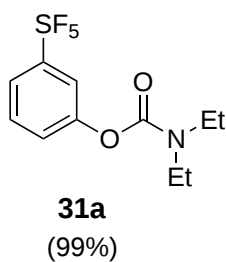
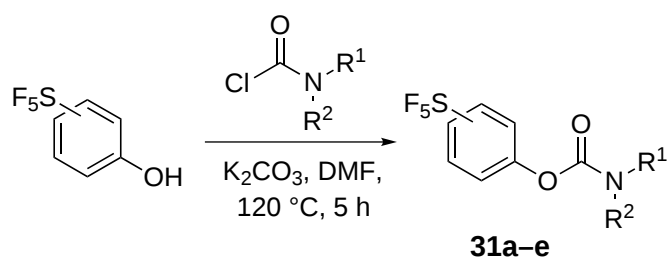
^a Literaturbekannt; vgl. Bowden.³⁶

Schema 4.4.: Synthetisierte *N*-(Pentafluorsulfanylphenyl)acetamide (**30a–d**) ausgehend von Pentafluorsulfanylanilin.

isopropylcarbamyldchlorid verwendet. Auffällig ist, dass sobald sich die SF₅-Gruppe in *para*-Position befindet, eine geringere Ausbeute erzielt wird. Dies ist in der extremen elektronenziehenden Wirkung dieser Gruppe, und damit der geringeren Reaktionsfähigkeit der Hydroxy-Gruppe, begründet. Das Carbamat (**31e**) konnte mit 86% Ausbeute ausschließlich mit der SF₅-Gruppe in *para*-Position isoliert werden. Aufgrund der Tatsache, dass die SF₅-Gruppe eine relativ große Gruppe (im Vergleich zu einer CF₃-Gruppe oder einem Fluoratom) darstellt, ist in *meta*-Position kein weiterer sterisch anspruchsvoller Substituent möglich. In Schema 4.5. sind die synthetisierten Carbamate graphisch zusammengefasst.

Als weitere Pentafluorsulfanylaryle mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe wurden schließlich Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamide dargestellt (vgl. Schema 4.6.). Hierfür wurden Pentafluorsulfanylbenzoyldchlorid, Triethylamin und das jeweilige Amin in Aceton bei Raumtemperatur für 24 Stunden zur Reaktion gebracht. Mit Diethylamin wurden (**32a**) und (**32b**) mit 86% bzw.

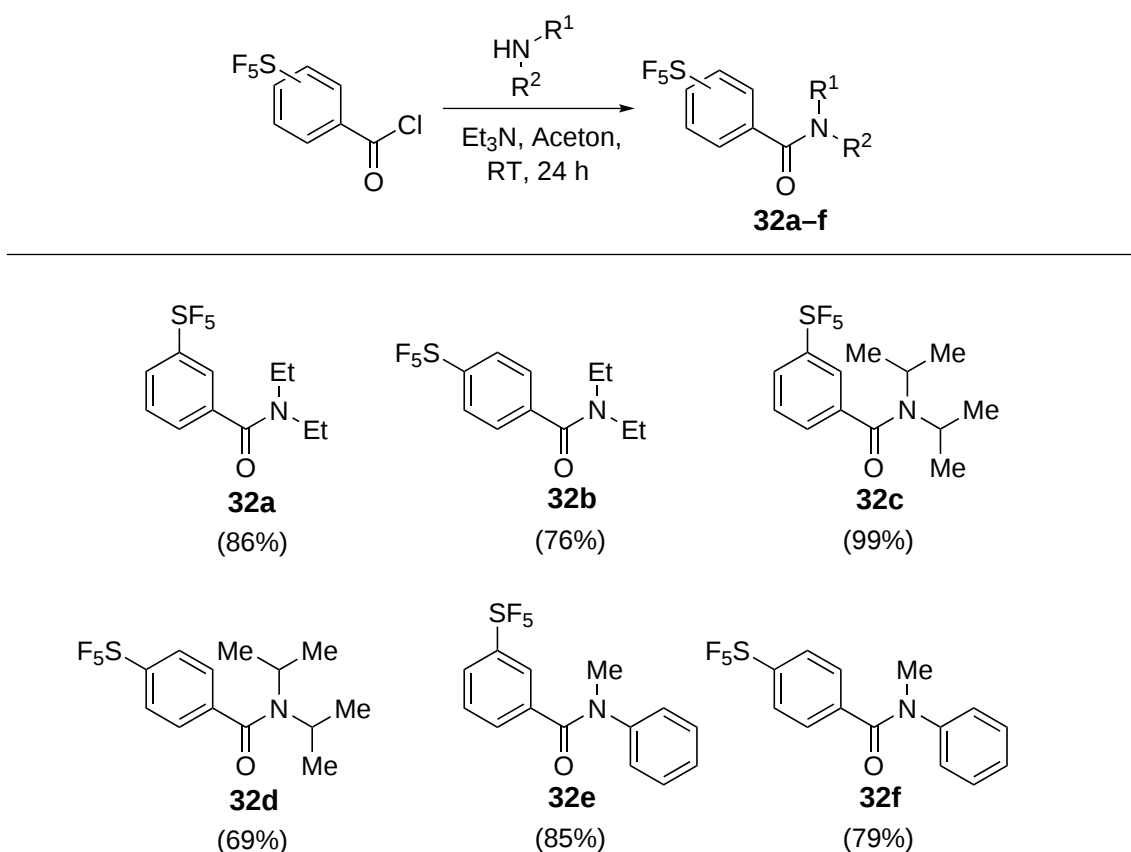
4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen



Schema 4.5.: Synthetisierte Pentafluorsulfanylphenylcarbamate (**31a-e**) ausgehend von Pentafluorsulfanylphenol.

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

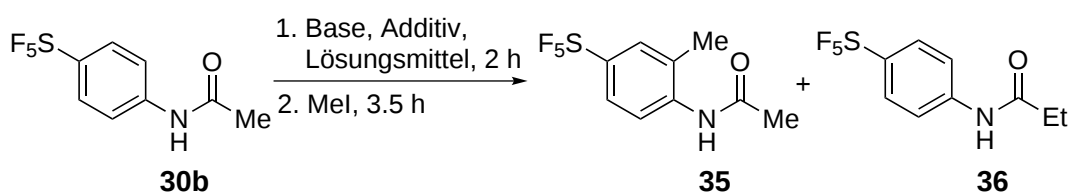
76% Ausbeute gewonnen. Die Benzamide (**32c**) und (**32d**) wurden mit Diisopropylamin erhalten (Ausbeute von 99% bzw. 69%). Schließlich wurden mit *N*-Methylamin die Benzamide (**32e**) und (**32f**) mit einer Ausbeute von 85% und 79% synthetisiert. Ebenso wie bei den Carbamaten (**31a–e**) lässt sich auch bei der Synthese der Benzamide (**32a–f**) der Trend beobachten, dass die Ausbeuten geringer sind wenn sich die SF₅-Gruppe in *ortho*-Position befindet. Der elektronenziehende Effekt der SF₅-Gruppe hat folglich auch Auswirkungen auf die Reaktivität des Benzoylchlorids. Für sterisch anspruchsvolle Amine wäre die *ortho*-Position für eine Reaktion bevorzugt. Der induktive Effekt scheint aber in diesem Fall eine stärkere Wirkung auszuüben.



Schema 4.6.: Synthetisierte Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamide (**32a–f**) ausgehend von Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid.

4.2.2. *ortho*-Lithiierungen

Die in Abschnitt 4.2.1. hergestellten Pentafluorsulfanylaryle mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe in *meta*- oder *para*-Position, genauer die Acetamide (**30a–d**), die Carbamate (**31a–e**) und die Benzamide (**32a–f**), wurden anschließend für *ortho*-Lithiierungsreaktionen eingesetzt. Die folgenden Reaktionen wurden allesamt unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mittels Schlenktechnik durchgeführt.¹⁴³ Zunächst wurde mit dem Acetamid (**30b**) und *n*-BuLi als Base bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung von absoluten THF als Lösungsmittel und anschließendem Hinzufügen von MeI als Elektrophil versucht das gewünschte methylierte Produkt (**35**) zu gewinnen. In dieser Arbeit wurde nicht versucht die entstehende Lithiumspezies zu isolieren. Stattdessen wurde direkt das Elektrophil zu dem Reaktionsgemisch hinzugefügt, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Jedoch konnten ausschließlich das Edukt (**30b**) und Spuren von *N*-[4-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]propionamid (**36**) isoliert werden (siehe Tabelle 4.1. Eintrag 1). Im nächsten Schritt wurde TMEDA als Additiv hinzugefügt und die Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Auch hierbei konnte das Produkt (**35**) nicht gewonnen werden, so aber doch in Spuren das Propionamid (**36**) (Eintrag 2). Anschließend wurden trockenes *n*-Pentan und DME als Lösungsmittel getestet (Einträge 3 und 4), doch auch dies führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Die Reaktion bei tieferen Temperaturen und mit *sec*-BuLi als Base durchzuführen, erzielte ebenfalls nicht das gewünschte Resultat (Einträge 5 und 6).

Tabelle 4.1.: Versuche zur Methylierung des Acetamids (**30b**) in *ortho*-Position.^a


Eintrag	Base	Additiv	Lösungsmittel	T / °C	Ausbeute / %	
					35	36
1	<i>n</i> -BuLi	-	THF	-78	-	Spuren
2	<i>n</i> -BuLi	TMEDA	THF	-78	-	Spuren
3	<i>n</i> -BuLi	TMEDA	DME	-78	-	Spuren
4	<i>n</i> -BuLi	TMEDA	<i>n</i> -Pentan	-78	-	Spuren
5	<i>n</i> -BuLi	TMEDA	<i>n</i> -Pentan	-84	-	Spuren
6	<i>sec</i> -BuLi	TMEDA	THF	-116	-	Spuren

^a Reaktionsbedingungen: 0.4 mmol Acetamid (**30b**), Base (1.05 Äquiv.) und TMEDA (1.05 Äquiv.) wurden in dem angegebenen Lösungsmittel bei der entsprechenden Temperatur innerhalb von 2 Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das MeI binnen 30 Minuten hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 3 Stunden bei der entsprechenden Temperatur gerührt.

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithierungsreaktionen

Ein Wechsel der Elektrophile verdeutlichte, dass mit dem Acetamid (**30b**) Nebenreaktionen ablaufen und nicht das eigentliche Produkt (**35**) gebildet wurde. Bei der Verwendung von EtI wurde das *N*-Ethyl-*N*-[4-(pentafluorsulfanyl)phenyl]acetamid (**37**) (Abbildung 4.1.) in Spuren erhalten. Als *tert*-Butylchlorid bzw. elementares Iod als Elektrophile eingesetzt wurde, konnte ausschließlich das Edukt (**30b**) wieder gewonnen werden.

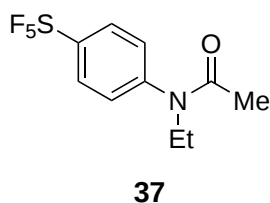
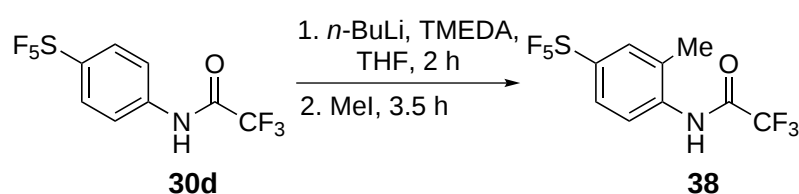


Abbildung 4.1.: Bei Verwendung von EtI in der Metallierungsreaktion gebildetes Nebenprodukt.

Aufgrund der Tatsache, dass bei den durchgeführten Reaktionen nicht das Produkt (**35**) gebildet wurde, zumeist jedoch das Nebenprodukt (**36**), dass durch Reaktion von dem Alkylolithium mit der CH₃-Gruppe entstand, wurde die Reaktion im nächsten Schritt mit Acetamid (**30d**) durchgeführt, da dieses eine schwächere elektrophile Eigenschaft an der DG zeigt. Die Reaktionen wurden zunächst mit *n*-BuLi als Base, absolutem THF als Lösungsmittel und TMEDA als Additiv durchgeführt. Die Synthese bei –78 °C führte wiederum nicht zum methylierten Produkt (**38**). Ausprobiert wurde daher, ob eine Temperaturerhöhung auf 0 °C bzw. 25 °C (Tabelle 4.2. Einträge 2 und 3) eine Auswirkung hat. Erneut konnte nicht das gewünschte Produkt (**38**) nachgewiesen werden. Anschließend wurden *sec*-BuLi und *tert*-BuLi verwendet. Auch der Wechsel der Base führte nicht zu dem gewünschten Produkt (Einträge 4 und 5).

Tabelle 4.2.: Versuche zur Methylierung des Acetamids (**30d**) in *ortho*-Position.^a

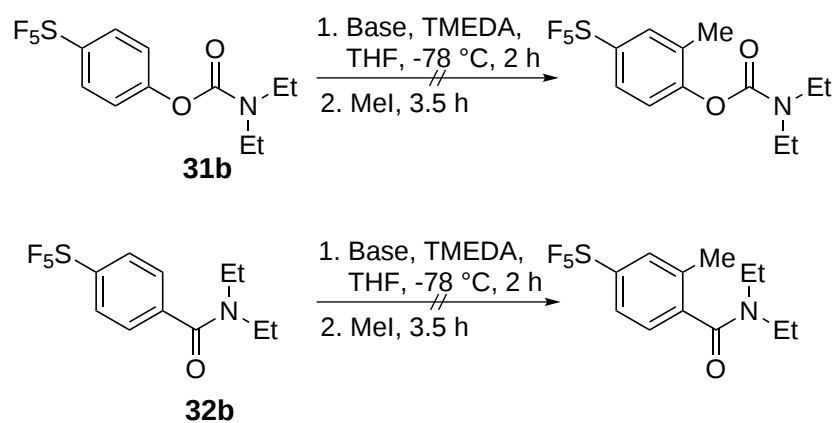


Eintrag	Base	<i>T</i> / °C	Ausbeute / %
1	<i>n</i> -BuLi	−78	-
2	<i>n</i> -BuLi	0	-
3	<i>n</i> -BuLi	25	-
4	<i>sec</i> -BuLi	−78	-
5	<i>tert</i> -BuLi	−78	-

^a Reaktionsbedingungen: 0.4 mmol Acetamid (**30b**), *n*-BuLi (1.05 Äquiv.) und TMEDA (1.05 Äquiv.) wurden in absolutem THF bei der entsprechenden Temperatur innerhalb von 2 Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das MeI binnen 30 Minuten hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 3 Stunden bei der entsprechenden Temperatur gerührt.

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

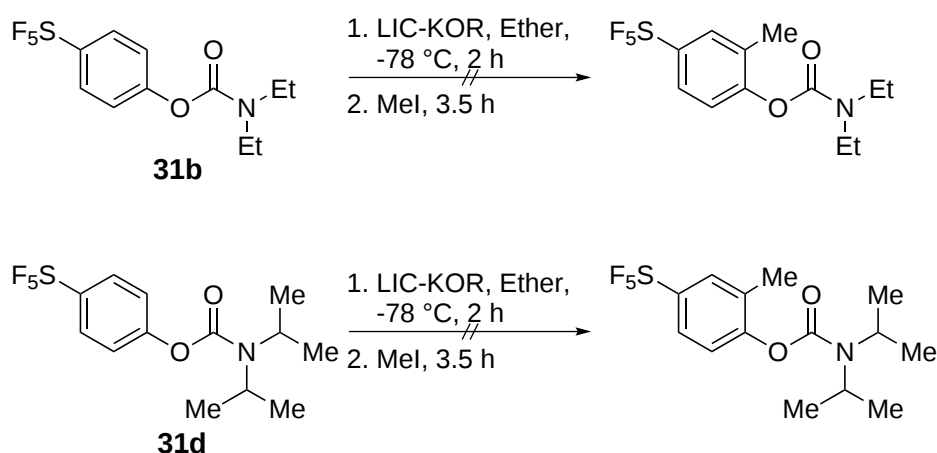
Um auszuschließen dass die Reaktion aufgrund der Substrate (**30b**) und (**30d**) nicht funktioniert, wurde die *ortho*-Lithiierung mit Verbindung (**31b**) als ein Vertreter der hergestellten Carbamate und Verbindung (**32b**) als ein Benzamid durchgeführt. Die Synthesen erfolgten in absolutem THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung von TMEDA als Additiv und MeI als Methylierungsreagenz und Elektrophil. Als Alkylolithium wurde jeweils zuerst *n*-BuLi, anschließend *sec*-BuLi und zum Schluss *tert*-BuLi eingesetzt. Erneut wurde keine Reaktion beobachtet (vgl. Schema 4.7.).



Schema 4.7.: Versuche zur Methylierung von Carbamat (**31b**) und Benzamid (**32b**).

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

Abschließend wurde versucht die *ortho*-Lithiierung durch die Schlosser-Base LIC-KOR,¹⁴⁴ das heißt die Verwendung von *tert*-BuLi in Anwesenheit von Kalium-*tert*-butoxid, zu erreichen. Dazu wurden die Carbamate (**31b**) und (**31d**), absoluter Diethylether als Lösungsmittel und MeI als Elektrophil verwendet. Bei einer Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde keine Reaktion festgestellt (vgl. Schema 4.8.).

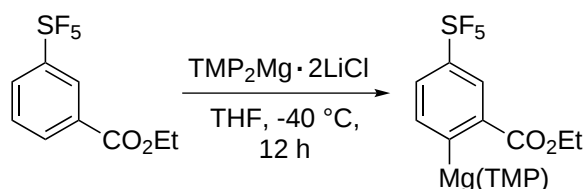


Schema 4.8.: Versuche zur Methylierung von Carbamat (**31b**) und (**31d**) unter Verwendung von LIC-KOR.

Dieses Verhalten gegenüber der *ortho*-Lithiierung mittels eines Alkylolithiums begründet sich zum einen durch die extreme elektronenziehende Wirkung der SF₅-Gruppe und zum anderen durch die sterische Hinderung der Gruppe. Ersteres reduziert die Elektronendichte im Aromaten und erschwert dadurch die Abspaltung eines Protons. Dies ist jedoch der Initialschritt bevor eine Lithiumspezies gebildet werden kann, die durch eine *ortho*-dirigierende Gruppe stabilisiert wird (vgl. Abschnitt 4.1.1.). Aufgrund der sterischen Hinderung durch die SF₅-Gruppe ist die Abspaltung eines Protons ebenfalls beeinträchtigt. Daher wurde bei den durchgeführten Reaktionen stets ein Molekül mit SF₅-Gruppe in *para*-Position zur dirigierenden Gruppe verwendet. Es ist davon auszugehen, dass der induktive Effekt eine stärkere Wirkung ausübt im Vergleich zu dem des sterischen Effekts.

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

In der Literatur sind *ortho*-Metallierungen unter Verwendung von Magnesiumreagenzien zu finden. Hierbei werden SF₅-substituierte Benzoessäureethylester mittels TMP₂Mg · 2 LiCl innerhalb von 12 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von –40 °C metalliert (vgl. Schema 4.9.).⁵⁷ Laut Literatur sind die Aromaten mit einer SF₅-Gruppe empfindlich gegenüber den Reaktionsbedingungen bei Lithiierungen, insbesondere gegenüber den eingesetzten Alkylolithiumreagenzien.⁵⁷ Jedoch wurde bei den durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit stets das Edukt isoliert. Die verwendeten SF₅-substituierten Verbindungen waren folglich stabil gegenüber den eingesetzten, starken Basen.



Schema 4.9.: *ortho*-Metallierung an SF₅-substituierten Benzoessäureethylestern.⁵⁷

4.2.3. C–H-Funktionalisierung in *ortho*-Position

Mit den in Abschnitt 4.2.1. hergestellten Pentafluorsulfanylarylen mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe, war der Schritt, Substituenten in *ortho*-Position mittels Reaktionen in denen eine C–H-Funktionalisierung erfolgt, folgerichtig. An dieser Stelle ging es darum zu überprüfen, ob generell ein bereits substituierter Aromat mit SF₅-Gruppe über diesen Weg erneut substituiert werden kann. Zu dem Forschungsbereich der palladiumkatalysierten C–H-Funktionalisierung im Zusammenhang mit *ortho*-dirigierenden Gruppen gibt es reichlich Untersuchungsergebnisse.^{134,138,145} Daher wurde die palladiumkatalysierte C–H-Funktionalisierung, mittels den Reaktionsbedingungen von Wang¹⁴⁶ und van Leeuwen¹⁴⁷ an dem dargestellten Acetamid (**30b**) getestet.

Zunächst wurde mit dem Acetamid (**30b**) eine *ortho*-Alkoxylierung nach Wang ausprobiert.¹⁴⁶ Dazu wurde das Acetamid (**30b**) mit Pd(OAc)₂, Methansulfonsäure und K₂S₂O₈ sowie mit Methanol oder Ethanol (Einträge 1 und 2 in Tabelle 4.3.) in DCM umgesetzt. Jedoch konnte bei

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

dieser Reaktion ausschließlich das Edukt isoliert werden. Daher wurde das Lösungsmittel von DCM zu DME gewechselt und die Reaktion auch jeweils mit Methanol und Ethanol durchgeführt (Einträge 3 und 4). Hierbei war nicht die Bildung des *ortho*-alkoxylierten Produkts festzustellen. Eine Steigerung der Temperatur auf 60 °C in DME sowie eine auf 160 °C in DMSO brachte nicht das gewünschte Resultat (Einträge 5 und 6).

Tabelle 4.3.: Versuche zur *ortho*-Alkoxylierung des Acetamids (**30b**).^a

30b

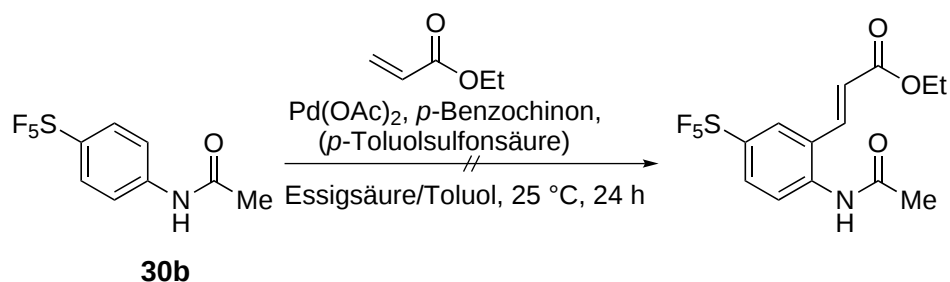
Eintrag	Alkohol (ROH)	Lösungsmittel	<i>T</i> / °C	Ausbeute / %
1	MeOH	DCM	25	-
2	EtOH	DCM	25	-
3	MeOH	DME	25	-
4	EtOH	DME	25	-
5	MeOH	DME	60	-
6	MeOH	DMSO	160	-

^a Reaktionsbedingungen: 0.4 mmol Acetamid (**30b**), Pd(OAc)₂ (0.1 Äquiv.), Methansulfonsäure (0.2 Äquiv.), K₂S₂O₈ und der Alkohol (10 Äquiv.) wurden in dem entsprechenden Lösungsmittel innerhalb von 24 Stunden umgesetzt.

Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen von *van Leeuwen* verwendet, da dieser ein Acetamid benutzt, das eine CF₃-Gruppe in *para*-Position zur dirigierenden Gruppe besitzt und somit analog zu dem Acetamid (**30b**) einen starken induktiven und sterischen Effekt besitzt.¹⁴⁷ Umgesetzt wurde die Ausgangsverbindung (**30b**) mit Pd(OAc)₂, Benzochinon und Acrylsäureethylester in einem Essigsäure/Toluol-Gemisch (2:1), wobei diese Reaktion mit

4. *ortho*-Dirigierende Gruppen an Pentafluorsulfanylarylen und Lithiierungsreaktionen

p-Toluolsulfonsäuremonohydrat als Additiv und ebenso ohne dieses durchgeführt wurde. Anschließend das Edukt (**30b**) wurde erhalten (siehe Schema 4.10.).



Schema 4.10.: Versuch zur C–H-Funktionalisierung von Acetamid (**30b**).

Weitere Untersuchungen wurden an dieser Stelle nicht durchgeführt. Der starke elektronenziehende Effekt sowie die sterische Hinderung durch die SF₅-Gruppe scheinen auch bei C–H-Funktionalisierungen eine starke Auswirkung auf den Verlauf der Reaktion zu haben. Es kann aber durchaus sein, dass C–H-Funktionalisierungen mit anderen Metallkatalysatoren, wie zum Beispiel Iridium-, Ruthenium-, Rhodium- oder Kupferverbindungen, möglich sind und die dargestellten Verbindungen aus Abschnitt 4.2.1. in *ortho*-Position substituiert werden können. Ein Beispiel dafür ist die von *Carreira* durchgeführte iridiumkatalysierte C–H-Borylierung an substituierten Pentafluorsulfanylbenzolen.⁶¹ Insgesamt besteht daher ein Bedarf für weitere Untersuchungen, der jedoch an dieser Stelle nicht abgedeckt werden kann.

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Die in Abschnitt 4.2.1. hergestellten Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamide **32** inspirierten zu Folge-reaktionen, da diese Verbindungsklasse neben der Verwendung in DoM-Reaktionen, aufgrund ihrer ausgezeichneten *ortho*-dirigierenden Wirkung, auch ein Edukt für eine Reihe von weiteren Reaktionen darstellt. Im Hinblick auf das Ziel, Pentafluorsulfanylaryle zu modifizieren, ist daher die Synthese von Benzamiden und eine anschließende Reaktion mit diesen folgerichtig. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel 5 die kupferkatalysierte Synthese von Pentafluorsulfanylphenylbenzothiazolen ausgehend von Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamiden vorgestellt und diskutiert. Im Abschnitt 5.1.1. werden hierzu die theoretischen Grundlagen über Benzothiazole gelegt. Im Anschluss wird in Abschnitt 5.2.1. die Darstellung der Benzamide beschrieben und in Abschnitt 5.2.2. die angestrebte Synthese der Benzothiazole abschließend besprochen.

5.1. Einleitung

In dem folgendem Abschnitt wird auf die Eigenschaften der Benzothiazole, sowie deren Vorkommen und Verwendung eingegangen. Abschließend wird der postulierte Reaktionsmechanismus für die kupferkatalysierte Synthese von Benzothiazolen ausgehend von Benzamiden vorgestellt.

5.1.1. Eigenschaften und Synthese von Benzothiazolen

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1. diskutiert, sind Benzamide ausgezeichnete Ausgangsverbindungen. Verwendung finden sie unter anderem in DoM-Reaktionen,^{113,140} da die Amid-Gruppe eine ausgezeichnete Koordinationsstelle für Metalle darstellt, aber auch in der Darstellung von Benzoxazolen^{148,149,150,151} oder Benzothiazolen.^{151,152,153} Daher wurden die in diesem Kapitel 5 dargestellten Benzothiazole ausgehend von Benzamiden durch eine kupferkatalysierte Synthese gewonnen.

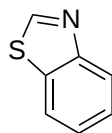


Abbildung 5.1.: Allgemeine Struktur von Benzothiazolen.

Die grundlegende Struktur von Benzothiazolen ist in Abbildung 5.1. dargestellt. Aus dem Jahre 1879 finden sich die ersten Aufzeichnungen über das 2-Chlor- und das 2-Phenylbenzothiazol durch *Hofmann*.¹⁵⁴ Das allgemeine Interesse an dieser Verbindungsklasse wuchs jedoch erst durch das 2-Sulfanylbenzothiazol, welches in der Gummiherstellung zur Vulkanisation genutzt wurde.^{155,156} Weitere Verwendungen finden Benzothiazole in der Industrie als Korrosionsschutz oder als Antioxidantien.¹⁵⁶ In der Medikamentenherstellung sind die Benzothiazole zahlreich vertreten, da dieser Heterozyklus unter anderem Aktivität gegenüber Krebs, Diabetes oder sogar dem HI-Virus zeigt.¹⁵⁷ Ein Beispiel für ein gegen (Brust-)Krebs eingesetztes Benzothiazol ist die Verbindung (39).¹⁵⁸ In Abbildung 5.2. sind ebenfalls das Benzothiazol (40), welches die Aldose-Reduktase inhibiert und somit interessant bei der Behandlung von Diabetes ist,¹⁵⁹ sowie das Benzothiazol (41) zu sehen, welches möglicherweise in der HIV-Therapie eingesetzt werden könnte.¹⁶⁰

Benzothiazole lassen sich ebenso in der Natur finden.^{161,162,163} Das für die Biolumineszenz bei Glühwürmchen verantwortliche Luciferin (42) besteht beispielsweise aus einem Benzothiazolgerüst (siehe Abbildung 5.3.).¹⁶⁴

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

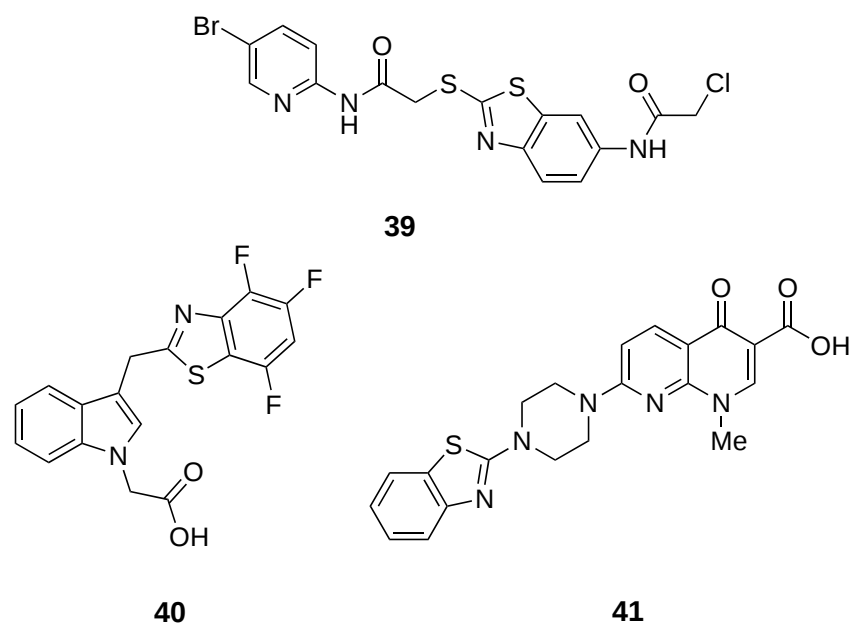


Abbildung 5.2.: Interessante Benzothiazole für die pharmazeutische Industrie.

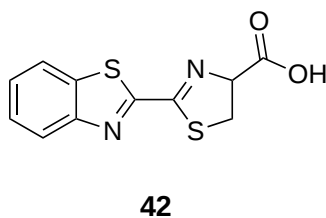
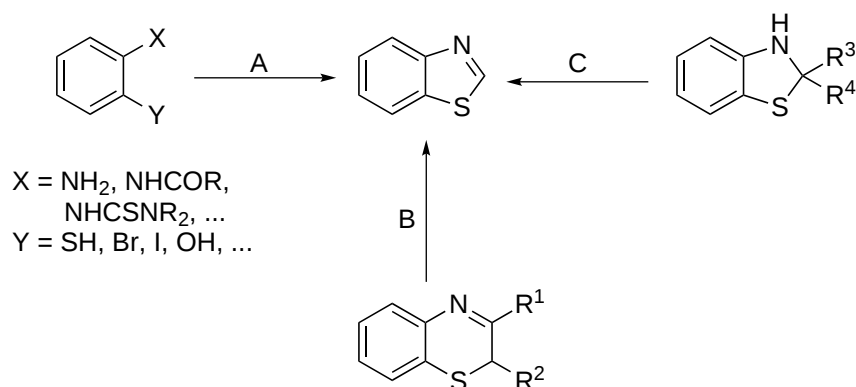


Abbildung 5.3.: Für die Biolumineszenz verantwortliches Luciferin (42).

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Es gibt eine Reihe von Synthesevorschriften für Benzothiazole. Grundsätzlich lassen sich drei Varianten unterscheiden: Die Synthese A durch einen Ringschluss, B eine Ringtransformation und C eine Aromatisierung (vgl. Schema 5.1.). Weiterhin besteht die Möglichkeit die Substituenten an einem bereits bestehenden Benzothiazolgerüst zu modifizieren, um an weitere Benzothiazol-Derivate zu gelangen.¹⁵⁶

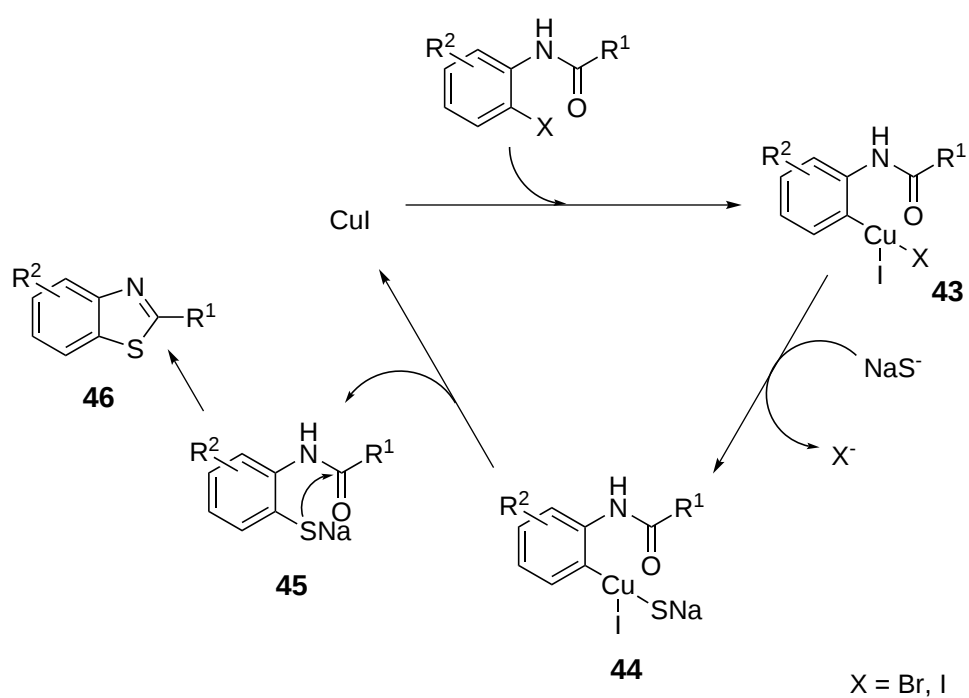


Schema 5.1.: Allgemeine Synthesewege zur Herstellung von Benzothiazolen.

In dieser Arbeit wurden die Reaktionsbedingungen analog zu denen von *Ma* und *Zhang* gewählt, um Benzothiazole ausgehend von Benzamiden zu synthetisieren. Diese Methode erschien sinnvoll, da mit dieser ein breites Substratspektrum hergestellt werden kann, sowie kaum Einflüsse durch elektronenziehende Gruppen beobachtet wurden.¹⁵²

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der kupferkatalysierten Synthese soll an dieser Stelle Gegenstand der Diskussion sein (vgl. Schema 5.2.): Als Kupferreagenz dient das CuI. Im ersten Schritt wird es oxidativ an das Benzamid addiert, um den Komplex (**43**) zu bilden. Durch einen anschließenden Ligandenaustausch mit dem NaS₂ kann die Verbindung (**44**) entstehen. Unter einer reduktiven Eliminierung wird das CuI zurückgewonnen und das Molekül (**45**) gebildet, aus dem durch eine intramolekulare Kondensation das gewünschte Benzothiazol (**46**) hervorgeht.¹⁵²

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen



Schema 5.2.: Postulierter Reaktionsmechanismus zur kupferkatalysierten Synthese von Benzothiazolen ausgehend von Benzamiden.¹⁵²

5.2. Ergebnisse und Diskussion

Die zwei folgenden Abschnitte 5.2.1. und 5.2.2. werden die durchgeführten Synthesen und deren Ergebnisse als Gegenstand der Diskussion haben. Im ersten Abschnitt 5.2.1. werden die dargestellten Benzamide besprochen. Zunächst wird auf die Optimierung der Reaktionsbedingungen eingegangen, um im Anschluss das Substratspektrum aufzuzeichnen. Der zweite Abschnitt 5.2.2. wird sich mit der kupferkatalysierten Synthese von Pentafluorsulfanylphenylbenzothiazolen befassen. Die optimierten Reaktionsbedingungen, sowie die dargestellten Benzothiazole werden präsentiert. Abschließend wird ein Blick auf die Limitierung der Synthese geworfen.

5.2.1. Synthese von Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamid

Benzamide sind Ausgangsverbindungen für die Synthese von Benzoxazolen,^{148,149,150,151} Benzothiazolen^{151,152,153} oder Pyridin-Derivaten.¹⁶⁵ In Anlehnung an eine Veröffentlichung von *Ma* und *Zhang* im Jahre 2009,¹⁵² war das Ziel, ausgehend von substituierten Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamid, Pentafluorsulfanylphenylbenzothiazole darzustellen.

Als Modelverbindung zur Optimierung der Synthese von Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamid diente Benzamid (**47a**). Dieses wurde durch die Reaktion von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (**9**) mit 2-Bromanilin erhalten. Zunächst wurde die Reaktion, analog zu der Synthese in Abschnitt 4.2.1., in Anwesenheit von Et₃N als Base bei Raumtemperatur in Acetonitril innerhalb von 24 Stunden durchgeführt (siehe Eintrag 1, Tabelle 5.1. auf Seite 56). Hierbei wurde das Produkt (**47a**) mit einer Ausbeute von 44% isoliert. Bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur wurde eine ähnliche Ausbeute erhalten (Eintrag 2). In den Einträgen 3 und 4 wurde das verwendete Lösungsmittel variiert. Mit DMF wurden lediglich 18% Ausbeute und mit Aceton 63% des Produkts (**47a**) erhalten. Mit K₂CO₃ als Base (Eintrag 5) wurden 51% des Benzamids (**47a**) isoliert. Durch Eintrag 6 ersichtlich, wurde unter Verwendung von NH₃ ausschließlich eine geringfügige Verbesserung der Ergebnisse erzielt. Die Ausbeute des Produkts (**47a**) sank drastisch (Eintrag 7), wurden 3.0 Äquivalente der Base verwendet. Eintrag 8 zeigt, dass bei der Verwendung von 1.0 Äquivalenten der Base eine Verbesserung der Ausbeute auf 69% mög-

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

lich war. Daher wurde im Anschluss die Reaktion ohne Base durchgeführt und eine Ausbeute von 89% erreicht (Eintrag 9). Folglich ist für diese Reaktion das Hinzufügen einer Base nicht nötig. Abschließend wurde der Einfluss der Reaktionsdauer untersucht (vgl. Einträge 10 und 11). Hierbei gab es bei einer Reaktionszeit von 72 Stunden keine nennenswerte Veränderung der Ausbeute, jedoch aber bei einer Reaktionszeit von 16 Stunden. Hierbei wurden 77% des Produkts (**47a**) erhalten.

Wie in Abbildung 5.4. zu sehen, wurden weitere Benzamide mit einem Halogen in *ortho*-Position dargestellt. Mit einer Ausbeute von 99% ließ sich das Benzamid (**47b**) mit einem Fluoratom am besten und das Benzamid (**47c**) mit einem Chloratom mit 60% Ausbeute am schlechtesten synthetisieren. Ähnlich wie das Produkt (**47a**) wurde auch das Benzamid (**47d**) mit 85% Ausbeute isoliert. Offensichtlich ist die Darstellung dieser Benzamide (**47a–d**) in sehr guten bis guten Ausbeuten möglich.

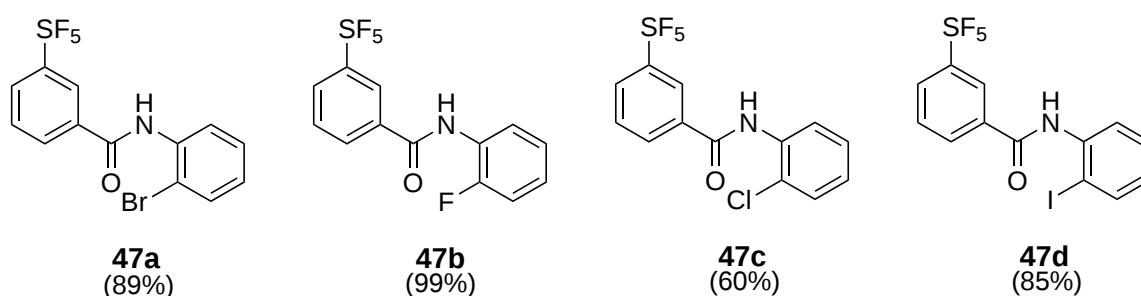
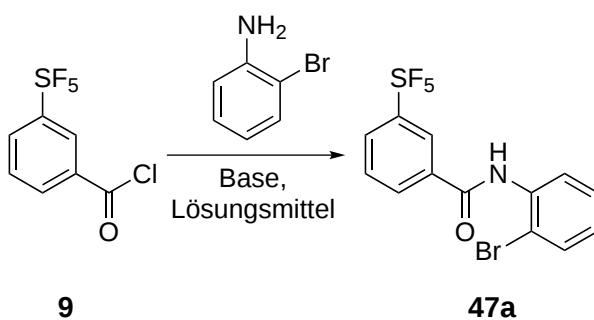


Abbildung 5.4.: Benzamide (**47a–d**) mit einem Halogen in *ortho*-Position.

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Tabelle 5.1.: Optimierung der Synthese zur Herstellung von Benzamid (**47a**).^a



Eintrag	Base (Äquiv.)	<i>T</i> / °C	Lösungsmittel	Zeit / h	Ausbeute / %
1	Et ₃ N (2.0)	RT	Acetonitril	24	44
2	Et ₃ N (2.0)	50	Acetonitril	24	41
3	Et ₃ N (2.0)	RT	Aceton	24	63
4	Et ₃ N (2.0)	RT	DMF	24	18
5	K ₂ CO ₃ (2.0)	RT	Aceton	24	51
6	NH ₃ (2.0)	RT	Aceton	24	65
7	Et ₃ N (3.0)	RT	Aceton	24	14
8	Et ₃ N (1.0)	RT	Aceton	24	69
9	-	RT	Aceton	24	89
10	-	RT	Aceton	72	87
11	-	RT	Aceton	16	77

^a Reaktionsbedingungen: 0.4 mmol Benzoylchlorid (**9**), 2-Bromanilin (1.1 Äquiv.) und Base wurden in dem jeweiligen Lösungsmittel (2 mL) umgesetzt.

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Anschließend wurden verschiedene Benzamide hergestellt, um den Effekte von elektronenziehenden oder -schiebenden Gruppen zu studieren. Ebenso wurden Gruppen verwendet, die eine große sterische Hinderung aufweisen, um die Limitierung dieser Synthese zu untersuchen. Zunächst wurde aber das einfachste Benzamid (**48a**) ohne Substituent mit einer Ausbeute von 93% synthetisiert. Ebenfalls mit einer sehr guten Ausbeute von 84% wurde das *N*-Benzyl-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**48b**) hergestellt. Mit einer sehr guten Ausbeute von 97% war ebenso die Darstellung von Benzamid (**48c**) erfolgreich. Mit einer Methoxy-Gruppe als elektronenschiebenden Substituent, wurden die Benzamide (**48d**) und (**48e**) mit 99% und 88% Ausbeute gewonnen. Benzamid (**48f**) mit einer Hydroxy-Gruppe in *ortho*-Position ließ sich mit 84% Ausbeute sehr gut herstellen. Dem entgegen wurde das Benzamid (**48g**) mit einer Hydroxy-Gruppe in *ortho*-Position und einer zusätzlichen *tert*-Butyl-Gruppe in *meta*-Position lediglich mit 23% Ausbeute isoliert. Problematisch war anscheinend die sterische Hinderung und nicht die Hydroxy-Gruppe, da Benzamid (**48f**) in sehr guter Ausbeute gewonnen wurde. Benzamid (**48h**) wurde, obwohl eine starke sterische Hinderung offensichtlich vorlag, mit einer guten Ausbeute von 78% hergestellt. Lagen sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Substituenten vor, wie beim Benzamid (**48i**), so wurde das Produkt dennoch in sehr guter Ausbeute von 83% erhalten. Abschließend wurde auch das Benzamid (**48j**) mit 37% Ausbeute hergestellt, welches einen Heteroaromaten beinhaltet. Zusammenfassend ist die Reaktion nahezu unabhängig von der Wahl der Substituenten, wobei eine sterische Hinderung durchaus Einfluss auf die Ausbeute hat (vgl. Abbildung 5.5.).

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

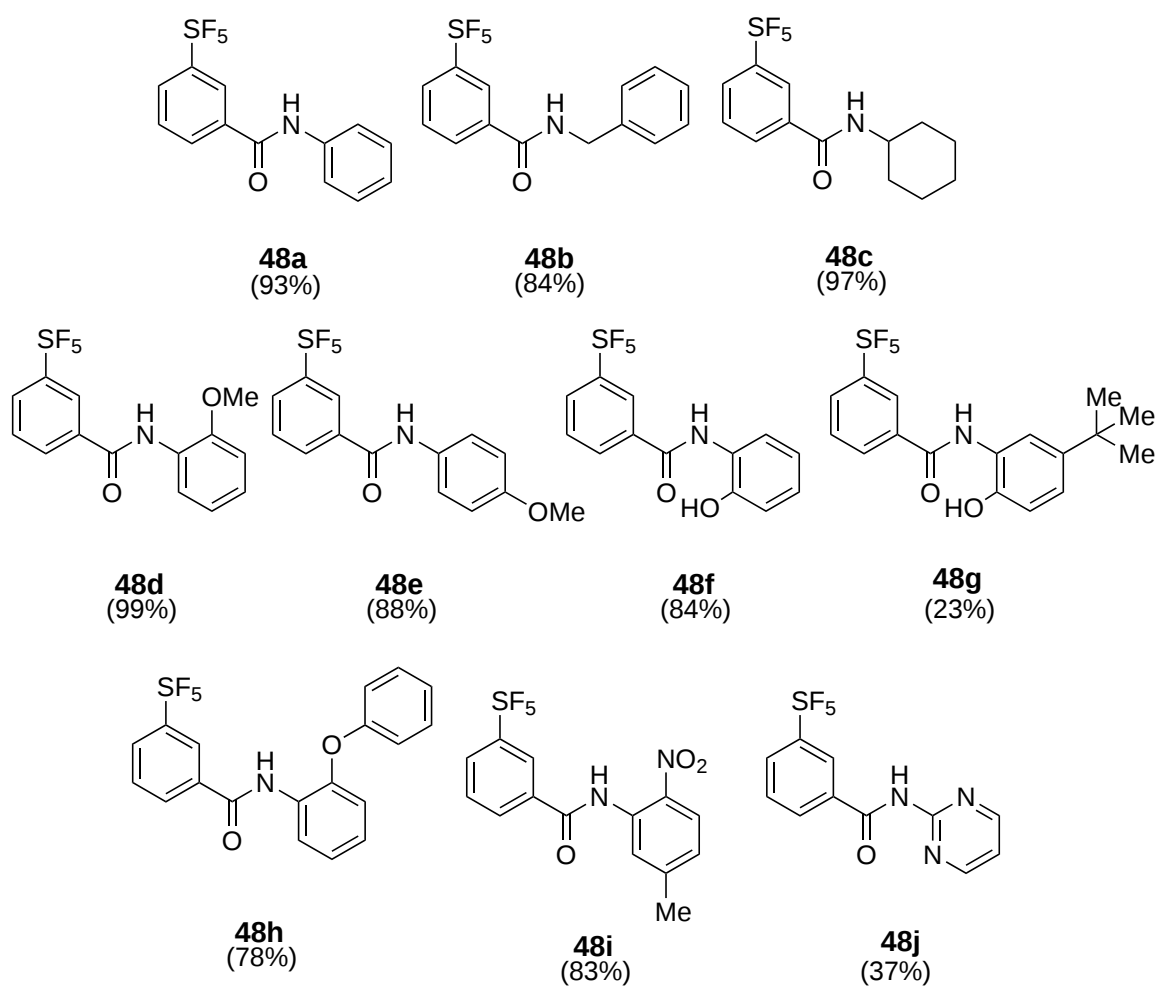


Abbildung 5.5.: Substratspektrum der Benzamide (48a–j).

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Wie bereits in Abbildung 5.4. ersichtlich, brachte die Anwesenheit eines Halogens und somit eine elektronenziehende Gruppe keine Reduzierung der Ausbeute mit sich. Bei den Benzamiden (**49a**) und (**49b**) wurden zwei Halogene als Substituenten verwendet. Mit sehr guten Ausbeuten von 90% und 93% wurden diese Verbindungen isoliert. Das Benzamid (**49c**) wurde sogar mit 94% Ausbeute erhalten (siehe Abbildung 5.6.).

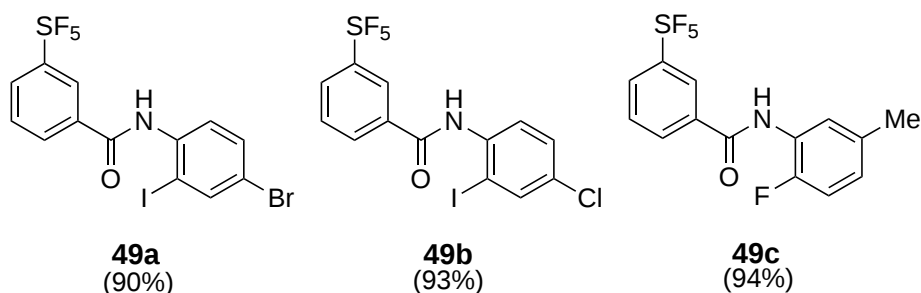


Abbildung 5.6.: Substratspektrum der Benzamide (**49a–c**).

Aufgrund der Tatsache, dass im späteren Verlauf (siehe Abschnitt 5.2.2.) ausgehend von Benzamiden mit einem Bromatom Pentafluorsulfanylphenylbenzothiazole hergestellt wurden, werden an dieser Stelle diese Benzamide diskutiert. Zunächst wurden die Benzamide (**50a**) und (**50b**) mit 40% und 96% Ausbeute mit unterschiedlicher Position des Bromatoms hergestellt. Mit einer Ausbeute von 58% wurde das Benzamid (**50c**) isoliert. Ebenfalls wurden die Produkte (**50d**) und (**50e**) mit exzellenten 98% und 99% Ausbeuten gewonnen, wobei es sich jeweils um ein Pyridin-System handelte. In Abbildung 5.7. sind die Benzamide (**50a–e**) graphisch zusammengefasst.

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

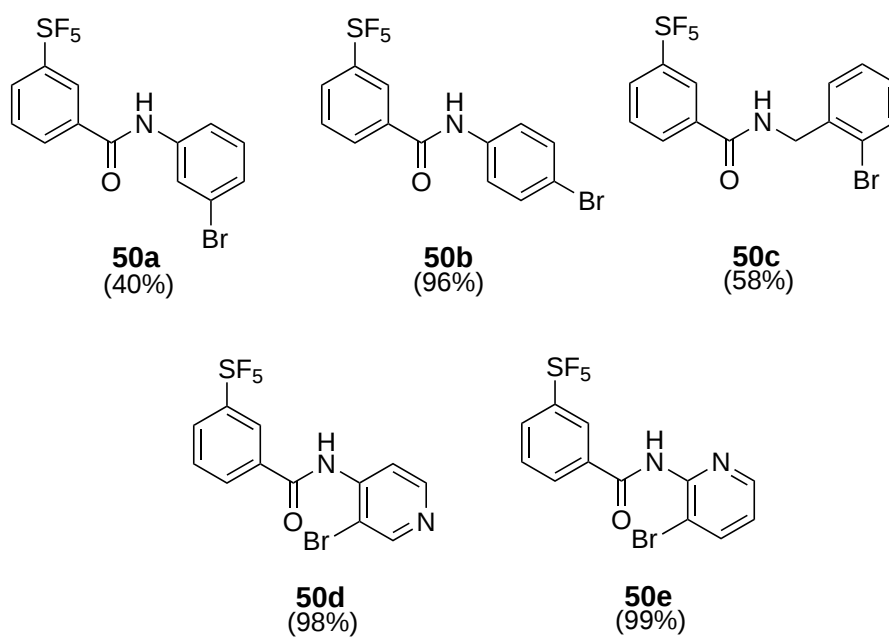


Abbildung 5.7.: Substratspektrum der Benzamide (50a–e).

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfonyl)phenyl]benzothiazolen

Anschließend wurden Benzamide mit zwei Substituenten am aromatischen Ring hergestellt, wobei ein Substituent stets ein Bromatom in *ortho*-Position war. Das Benzamid (**50f**) mit 92% Ausbeute hatte zusätzlich eine Methyl-Gruppe in *meta*-Position. Bei den folgenden Benzamiden wurde ein zusätzliches Halogen als Substituent in *meta*-Position eingeführt. Mit einer Ausbeute von 71% wurde das Benzamid (**50g**) gewonnen. War ein zusätzliches Chloratom anwesend, so wurde das Produkt (**50h**) mit 85% Ausbeute isoliert. In dieser Reihe wurde mit 51% Ausbeute das Benzamid (**50i**) gewonnen. Ein gutes Ergebnis wurde mit dem Produkt (**50j**) mit einer Ausbeute von 86% erhalten. Mit einer Acetyl-Gruppe ebenfalls in *meta*-Position wurde das Benzamid (**50k**) mit 88% Ausbeute gewonnen. Das Benzamid (**50l**) mit zwei Bromatomen jeweils in *ortho*-Position wurde mit einem exzellenten Ergebnis von 98% Ausbeute hergestellt, ebenso das Benzamid (**50m**) mit 99%, bei dem sich eine Methyl-Gruppe in *para*-Position zum Amid befand. In Abbildung 5.8. sind die Benzamide (**50f–m**) zusammengefasst.

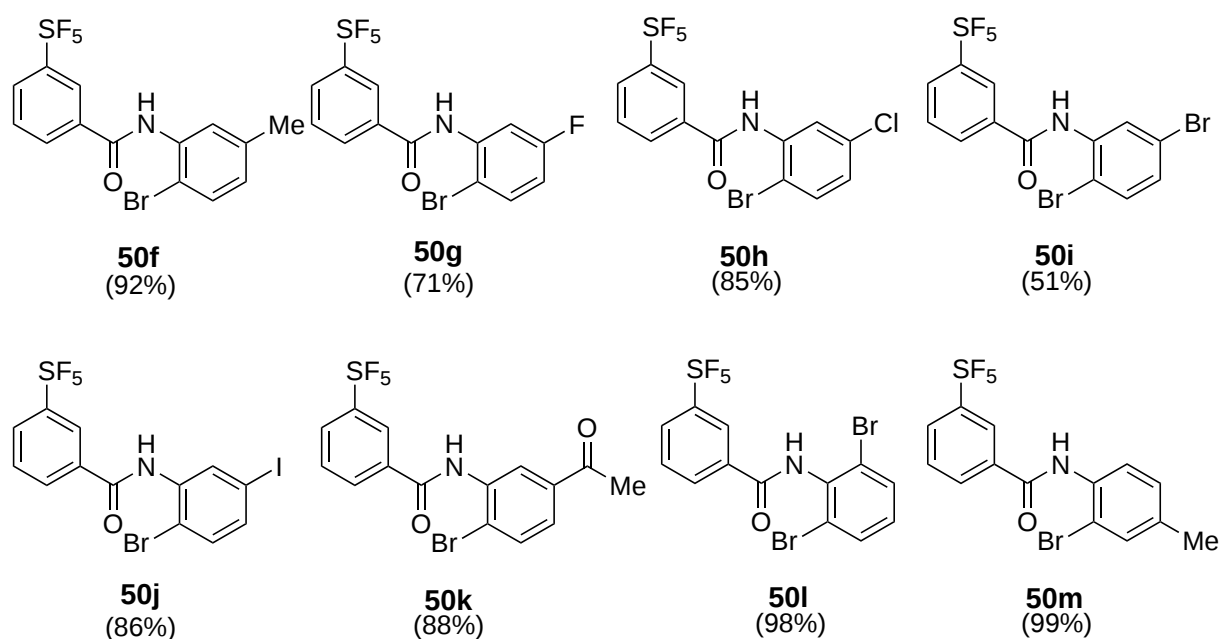


Abbildung 5.8.: Substratspektrum der Benzamide (**50f–m**).

Schließlich wurden weitere Benzamide synthetisiert, bei denen sich jedoch die SF₅-Gruppe in *para*-Position zur Amidbindung befand. Analog zu Benzamid (**47a**) wurde das entsprechende

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Benzamid (**51a**) mit einer Ausbeute von 69% hergestellt. Mit einer geringeren Ausbeute von 46% wurde ebenfalls das Benzamid (**51b**) gewonnen (im Vergleich: 92% Ausbeute von Benzamid (**50f**)). Sehr gute Resultate wurden hingegen bei den Benzamiden mit zwei Halogenatomen als Substituenten erzielt. Das Benzamid (**51c**) mit einem weiteren Fluoratom wurde mit einer Ausbeute von 86% isoliert. Im Vergleich zu Benzamid (**50h**) mit 85% Ausbeute wurde das korrespondierende Benzamid (**51d**) sogar mit 92% erhalten. Die Ausbeute von Benzamid (**51e**) fällt mit 26% vergleichsweise niedrig aus. Anders mit Benzamid (**51f**), hierbei wurde eine sehr gute Ausbeute von 92% erreicht. Schließlich wurde das Benzamid (**51g**) mit einer Carboxy-Gruppe mit 69% Ausbeute hergestellt. Die Abbildung 5.9. veranschaulicht das zuvor diskutierte Substratspektrum. Insgesamt wurde in diesem Abschnitt 5.2.1. ein breites Substratspektrum mit insgesamt 37 Beispielen präsentiert und zeigt die Möglichkeit zu zahlreichen literaturunbekannten Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamiden.

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

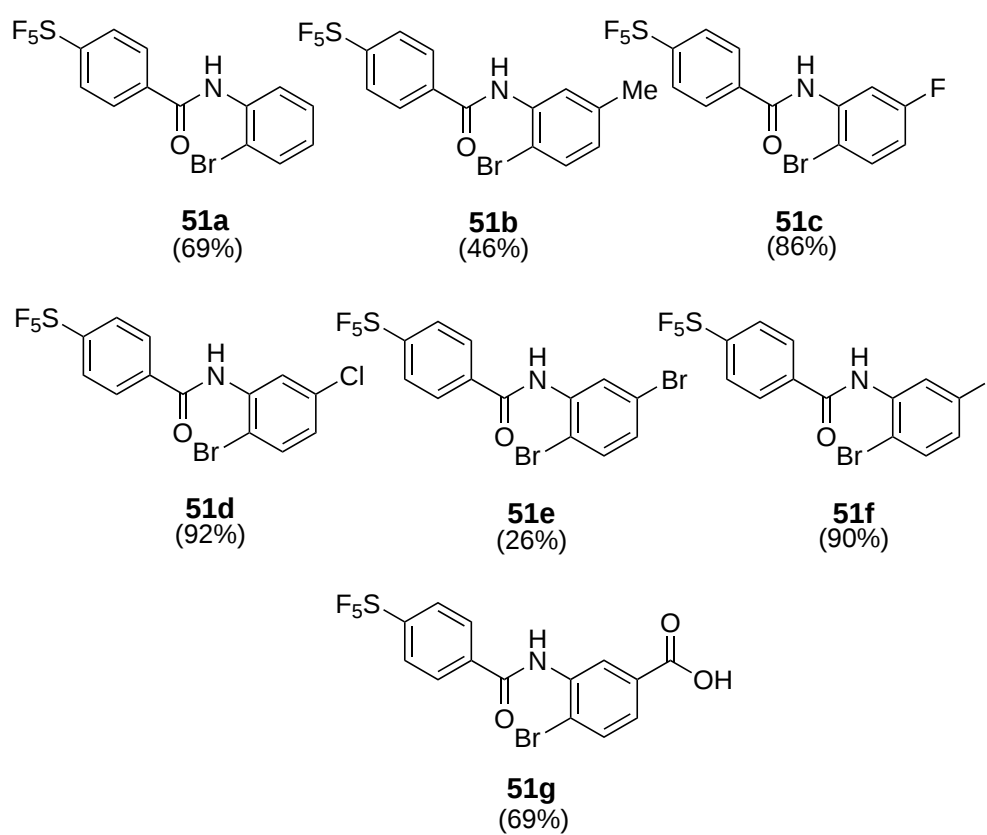


Abbildung 5.9.: Substratspektrum der Benzamide (51a–g).

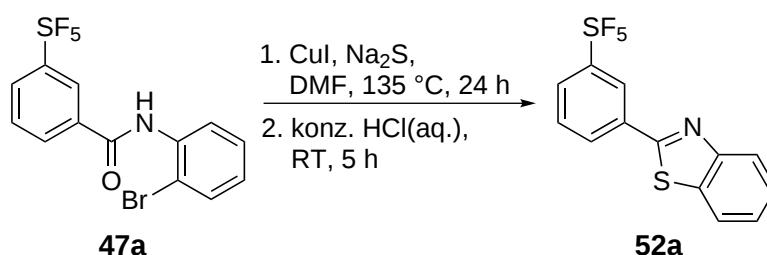
5.2.2. Kupferkatalysierte Synthese von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Die Synthese von Benzothiazolen ist eingehend erforscht worden,¹⁵⁶ motiviert durch ein großes Interesse der pharmazeutischen Industrie an dieser Verbindungsklasse.^{166,157} Da bis zu dem jetzigen Zeitpunkt keine Benzothiazole, die in ihrer 2-Position einen Pentafluorsulfanylphenyl-Substituenten gebunden haben, bekannt waren, ließ dies Raum für Untersuchungen. Die Synthese von Benzisoxazolen mit einer SF₅-Gruppe ist hingegen bereits publiziert worden.⁵⁸ Daher wurden ausgehend von den in Abschnitt 5.2.1. dargestellten Benzamiden analog zu einer bereits literaturbekannten Synthese¹⁵² über einen kupferkatalysierten Mechanismus Pentafluorsulfanylphenylbenzothiazole hergestellt.

Als Modellverbindung wurde das Benzamid (**47a**) verwendet und mit CuI als Kupferreagenz und Na₂S in DMF bei 135 °C innerhalb von 24 Stunden zur Reaktion gebracht. Zu dem entstehenden Reaktionsgemisch wurde anschließend bei Raumtemperatur eine Säure, in diesem Fall konzentrierte HCl(aq.), hinzugefügt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 7 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wie in Tabelle 5.2. auf Seite 66 Eintrag 1 ersichtlich wurde bei diesen Reaktionsbedingungen 41% des Benzothiazols (**52a**) erhalten. Zunächst wurde die Temperatur im ersten Reaktionsschritt variiert (Einträge 2 und 3). Bei einer niedrigeren Temperatur von 80 °C wurde das Produkt (**52a**) nicht gebildet. Wurde die Reaktion bei 150 °C durchgeführt, so erhöhte sich die Ausbeute mit 43% geringfügig. Daher wurde die Reaktionstemperatur für die weitere Optimierung bei 135 °C gewählt. Um den Einfluss des verwendeten Lösungsmittels zu untersuchen wurde das Lösungsmittel durch DMSO (Eintrag 4) und durch Ethylenglykol (Eintrag 5) ausgetauscht. Diese Wahl liegt in der Reaktionstemperatur von 135 °C begründet. Mit DMSO wurde das Produkt (**52a**) nicht gebildet. Wurde Ethylenglykol verwendet, wurden ausschließlich 16% des Benzothiazols (**52a**) gewonnen. Wie durch Eintrag 6 erkennbar, war die Verwendung des CuI als Kupferreagenz eine notwendige Bedingung. Unter der Verwendung von CuBr führte die Reaktion zu einer Ausbeute von 19%, wohingegen bei der Reaktion mit CuCl kein Benzothiazol (**52a**) gebildet wurde. Ein Wechsel von Na₂S zu K₂S führte bei der Verwendung von CuI (Eintrag 9) zu einer Ausbeute von 32% und bei CuBr (Eintrag 10)

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

als Kupferquelle zu einer geringen Ausbeute von 11%. Bei einer Verdopplung der Reaktionszeit (Eintrag 11) wurden 44% des Benzothiazols erhalten und bei einer Halbierung (Eintrag 12) lediglich 22%. Da eine längere Reaktionszeit ausschließlich eine minimale Verbesserung der erzielten Ausbeute lieferte, wurde die Reaktionszeit bei 24 Stunden belassen. Bei Hinzufügen einer Base wurde das gewünschte Produkt nicht gebildet (Einträge 13 und 14). Ebenfalls konnte 1,10-Phenanthrolin als Additiv nicht zu einer Verbesserung führen (vgl. Eintrag 15). Anschließend wurde versucht den zweiten Reaktionsschritt zu optimieren. Dazu wurde zunächst die Temperatur auf 50 °C erhöht. Wie durch Eintrag 16 ersichtlich führte dies nicht zu einer Steigerung der Ausbeute. Unter Verwendung von konzentrierter Essigsäure anstelle von konzentrierter HCl(aq.), wurde das Benzothiazol (**52a**) mit einer Ausbeute von 6% isoliert (siehe Eintrag 17). Auch mit Trifluoressigsäure (Eintrag 18) wurde die Ausbeute des Produkts (**52a**) nicht gesteigert. Schließlich wurde die Reaktionszeit variiert. Wie durch die Einträge 19 bis 21 ersichtlich, wurde das Benzothiazol (**52a**) nach 3 Stunden nicht, nach 5 Stunden mit einer guten Ausbeute von 69% und nach 10 Stunden mit einer deutlich geringeren Ausbeute von 25% gebildet. Die optimierten Reaktionsbedingungen finden sich somit in Eintrag 20 und sind ebenfalls in Schema 5.3. dargestellt.



Schema 5.3.: Optimierte Reaktionsbedingung zur Synthese von Benzothiazol (**52a**).

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Tabelle 5.2.: Optimierung der Synthese von Benzothiazol (**52a**).^a

Eintrag	„Cu“	„S“	<i>T</i> / °C	Säure	Lösungsmittel	Zeit / h	Ausbeute / %
1	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	41
2	CuI	Na ₂ S	80 / RT	HCl	DMF	24 / 7	-
3	CuI	Na ₂ S	150 / RT	HCl	DMF	24 / 7	43
4	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMSO	24 / 7	-
5	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	Ethylenglycol	24 / 7	16
6	-	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	-
7	CuBr	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	19
8	CuCl	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	-
9	CuI	K ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	32
10	CuBr	K ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	11
11	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	48 / 7	44
12	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	12 / 7	22
13	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	- ^b
14	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	- ^c
15	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 7	18 ^d
16	CuI	Na ₂ S	135 / 50	HCl	DMF	24 / 7	28
17	CuI	Na ₂ S	135 / RT	CH ₃ COOH	DMF	24 / 7	6
18	CuI	Na ₂ S	135 / RT	CF ₃ COOH	DMF	24 / 7	39
19	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 3	-
20	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 5	69
21	CuI	Na ₂ S	135 / RT	HCl	DMF	24 / 10	25

^a Reaktionsbedingungen: 0.2 mmol Benzamid (**47a**), Kupferreagenz (0.1 Äquiv.) und Sulfid (3.0 Äquiv.) wurden in dem jeweiligen Lösungsmittel (2 mL) umgesetzt. Anschließendes Hinzufügen der Säure (0.8 mL).

^b Zusatz von CsCO₃ als Base.

^c Zusatz von (CH₃)₃COLi als Base.

^d Zusatz von 1,10-Phenanthrolin als Additiv.

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurde anschließend das Substratspektrum getestet. Daher wurde die Reaktion zunächst mit den Benzamiden (**50m**) und (**50f**) durchgeführt, die jeweils eine Methyl-Gruppe zusätzlich zum Bromatom in *ortho*-Position zur Amidbindung besitzen. Die daraus resultierenden Benzothiazole (**52b**) und (**52c**) wurden mit Ausbeuten in Höhe von 15% und 8% gewonnen. Das Benzothiazol (**52d**) ausgehend vom Benzamid (**50h**) wurde mit einer Ausbeute von 38% isoliert. Auch das Benzamid (**50i**) konnte zum korrespondierenden Benzothiazol (**52e**) umgesetzt werden, wobei die Ausbeute von 26% durch mögliche Nebenreaktionen zu erklären ist. Denn das Benzamid (**50i**) hat durch das zweifache Vorliegen eines Bromatoms weitere Möglichkeiten Bindungen auszubilden. Eine sehr gute Ausbeute des Benzothiazols (**52f**) mit 72% wurde ausgehend von Benzamid (**50k**) erzielt. Wurde das Benzamid (**50l**) als Ausgangsstoff für die Synthese verwendet, so wurde das zu erwartende Benzothiazol (**53**) nur in Spuren gebildet. Gleiches wurde bei der Reaktion von Benzamid (**50d**) festgestellt und dem dabei entstehenden Produkt (**54**). Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 5.10. zusammengefasst. Insbesondere die synthetisierten Benzothiazole (**52d–f**) stellen interessante Verbindungen für Folgereaktionen und somit den Aufbau von komplexeren Benzothiazolen dar, wie sie in der pharmazeutischen Industrie vertreten sind (vgl. Abschnitt 5.1.1.).

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

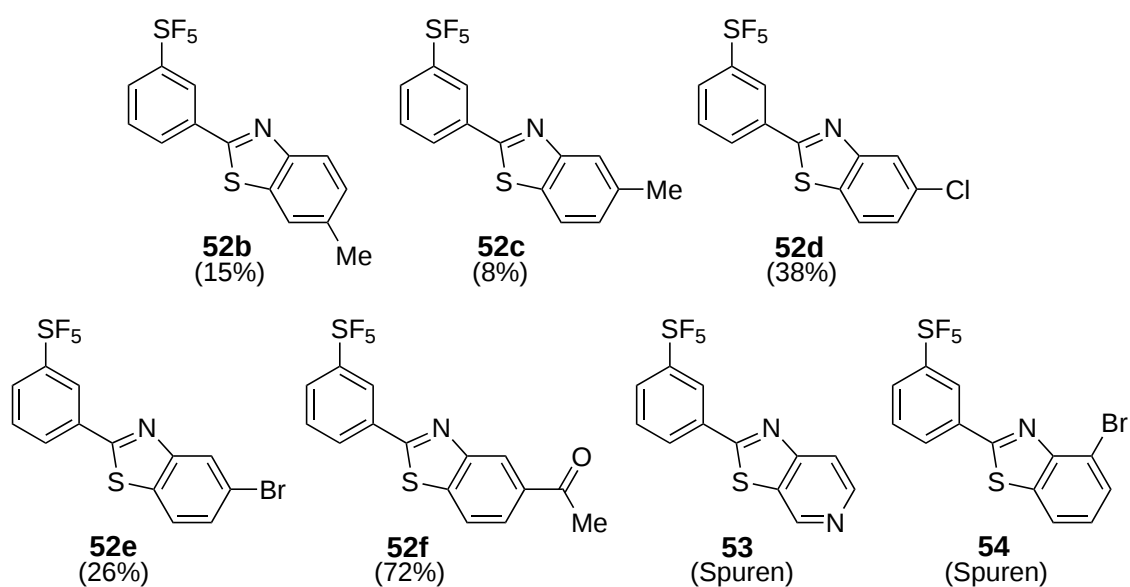
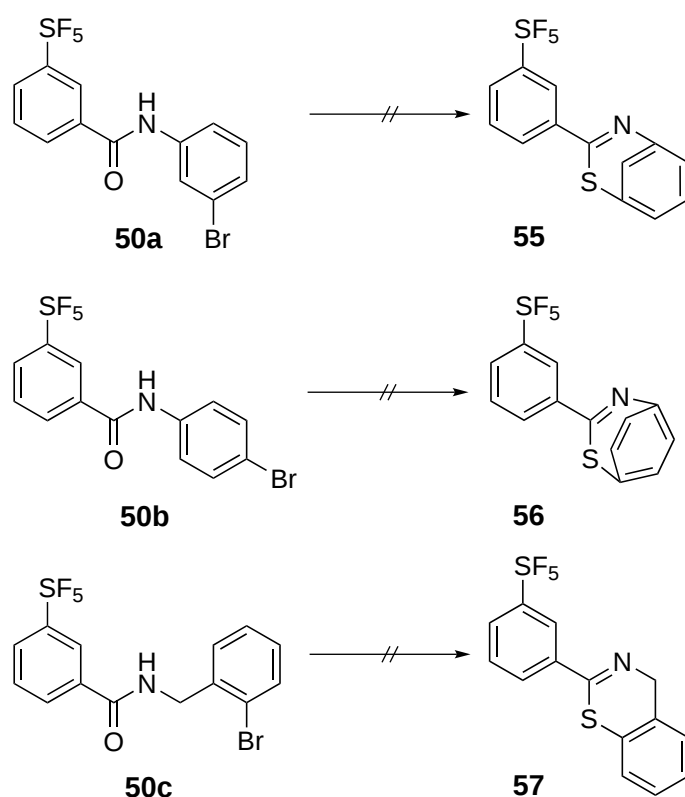


Abbildung 5.10.: Substratspektrum der Benzothiazole (52b–f), (53) sowie (54).

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfonyl)phenyl]benzothiazolen

Ebenfalls wurde mittels der Benzamide (**50a–c**) überprüft, ob die *ortho*-Position des Bromatoms zur Amidbindung notwendig ist. Bei der Reaktion mit Benzamid (**50a**) wurde das resultierende Benzothiazol (**55**) nicht gefunden. Genauso bei Benzamid (**50b**) als auch bei (**50c**) wurden ausschließlich die Benzamide selbst isoliert. Die erwarteten Benzothiazole (**56**) und (**57**) wurden nicht gefunden (vgl. Schema 5.4.). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich das Bromatom in *ortho*-Position zur Amidbindung befinden muss.

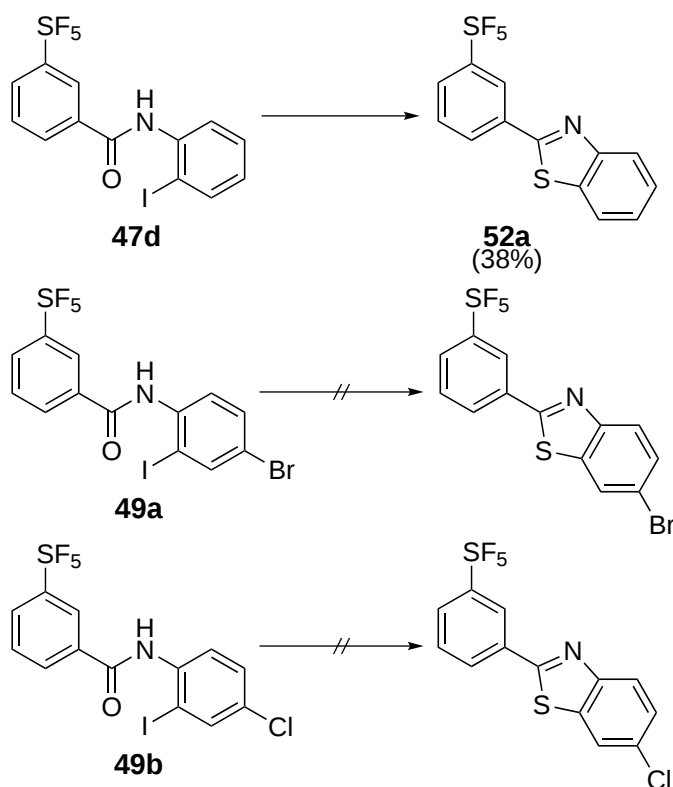


Schema 5.4.: Limitierung der kupferkatalysierten Synthese von Benzothiazolen ausgehend von den Benzamiden (**50a–c**).

Ob die Reaktion ausschließlich mit einem Bromatom in *ortho*-Position abläuft, wurde anschließend mit Hilfe der Benzamide (**47b–d**) getestet. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurde lediglich mit dem Benzamid (**47d**) das Benzothiazol (**52a**) mit einer Ausbeute von 38% erhalten. Aufgrund der Tatsache, dass Iod eine gute Abgangsgruppe ist und somit eine relativ hohe Reaktivität im Vergleich zu den anderen Halogenen als Substituenten besitzt, war

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

dieses Untersuchungsergebnis nicht überraschend. Bei der Reaktion mit Benzamid (**47b**) und (**47c**) wurde ausnahmslos das Edukt isoliert. Dieses Ergebnis führte daher zur Idee die Benzamide (**49a**) und (**49b**) unter den optimierten Reaktionsbedingungen zu den korrespondierenden Benzothiazolen umzusetzen. Leider wurde auch bei diesen Synthesen ausschließlich das Edukt zurück gewonnen. Für die kupferkatalysierte Synthese von Benzothiazolen ausgehend von Benzamiden, die in *ortho*-Position zur Amidbindung ein Iodatome besitzen, sind folglich veränderte Reaktionsbedingungen nötig, da das Vorliegen von zwei Halogensubstituenten keine störenden Auswirkungen zeigte (vgl. Benzothiazol (**52d**) und (**52e**)). In Schema 5.5. sind diese Ergebnisse nochmals graphisch dargestellt.



Schema 5.5.: Limitierung der kupferkatalysierten Synthese von Benzothiazolen ausgehend von den Benzamiden (**47d**) und (**49a–b**).

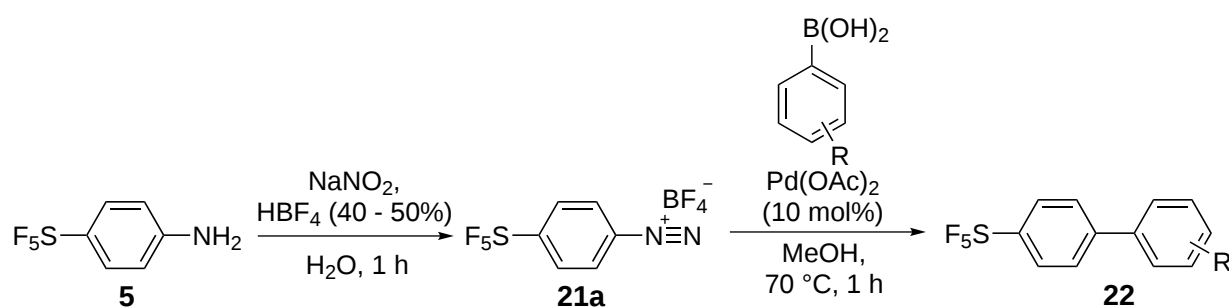
Abschließend wurde untersucht, ob die Synthese von Benzothiazolen mit den zuvor hergestellten Benzamiden (**51a–g**), bei denen sich die SF₅-Gruppe in *para*-Position zur Amidbindung

5. Kupferkatalysierte Darstellung von 2-[(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

befindet, ebenfalls möglich ist. Überraschenderweise wurden mit keinem dieser Benzamide die gewünschten Produkte erhalten. Lediglich die Ausgangsverbindungen wurden zurückgewonnen. Die sterische Hinderung sollte im Gegensatz zu den restlichen Benzamiden (vgl. Abschnitt 4.2.1.) geringer sein, da die räumlich anspruchsvolle SF₅-Gruppe in *para*-Position am weitesten von der Amidbindung entfernt ist. Auch ein Blick auf den beschriebenen Mechanismus (siehe Abschnitt 4.1.1.) zeigt, dass die SF₅-Gruppe eigentlich keinen direkten Einfluss nehmen sollte. Dieses Verhalten ist daher durch den elektronenziehenden Effekt dieser Gruppe zu erklären. Scheinbar bedingt dieser starke induktive Effekt nicht nur die Reaktivität des Aromaten (vgl. Kapitel 1.), sondern auch die der Substituenten, so dass die Reaktion zum Benzothiazol nicht möglich ist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es Pentafluorsulfanylbenzol-Derivate zu modifizieren und zu funktionalisieren, um neuartige SF₅-substituierte Moleküle darzustellen. Im Kapitel 3 dieser Arbeit wurde das 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumsalz (**21a**) hergestellt, welches als Feststoff eine handhabbare Ausgangsverbindung für Suzuki-Kupplungen darstellt. Eine Reihe von Substraten konnte gewonnen werden. Die Limitierung dieser Reaktion wurde anhand von einigen Beispielen ermittelt. Aufgrund der Tatsache, dass unterschiedliche Reaktionen mit dem Salz (**21a**) im Jahr 2014 veröffentlicht wurden,²⁹ ist in dieser Arbeit auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet worden. Das starke Interesse an diesen Verbindungen ist offensichtlich vorhanden.⁶¹ Die in dieser Arbeit dargestellten Biphenyle eignen sich zu einer nachfolgenden Funktionalisierung und somit zum Aufbau von komplexeren Verbindungen.

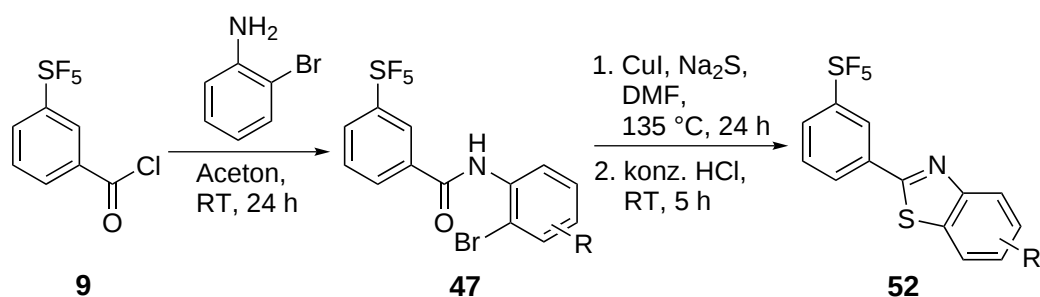


Schema 6.1.: Durchgeführte Suzuki-Kupplung zur Synthese von Biphenylen.

In Kapitel 4 dieser Arbeit wurde versucht in *ortho*-Position zu einer *ortho*-dirigierenden Gruppe zu substituieren. Wie es sich zeigte, ist die Synthese von Pentafluorsulfanylbenzolen mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe in *para*- bzw. *meta*-Position möglich. Die gewünschten Substrate wurden mit sehr guten Ausbeuten gewonnen. Dem entgegen zeigte sich die geplante

ortho-Lithiierung als diffizil. Unterschiedliche Versuche wurden unternommen, jedoch führte die Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Aus diesem Grund wurden Testreaktionen, mit dem Ziel einer palladiumkatalysierten C–H-Funktionalisierung, durchgeführt. Aber unter den gewählten Reaktionsbedingungen zeigten sich nicht die geplanten Resultate. Dass eine C–H-Funktionalisierung möglich ist, zeigte *Carreira* mittels einer iridiumkatalysierten Reaktion.⁶¹ In diesem Zusammenhang wäre es sicherlich interessant, andere Übergangsmetalle wie Rhodium oder Ruthenium im Hinblick auf C–H-Funktionalisierungen zu testen.

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass ausgehend von verschiedenen Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamidinen mittels einer kupferkatalysierten Synthese Pentafluorsulfanylphenylbenzothiazole mit guten Ausbeuten hergestellt werden können. Dafür wurden eine Reihe von Benzamiden über einen optimierten Syntheseweg gewonnen. Einige geeignete Verbindungen wurden anschließend für die kupferkatalysierte Synthese verwendet. Überraschenderweise lag eine Limitierung dieser Reaktion in der Position der SF₅-Gruppe. Für weitere Untersuchungen würde sich die Synthese von Benzoxazolen ausgehend von den bereits hergestellten Benzamiden hervorragend anschließen. Wie in Kapitel 1 erläutert besteht ein großes Interesse in SF₅-substituierten Verbindungen. Daher ist diese Arbeit ein wichtiger und grundlegender Schritt für die Darstellung von neuartigen Molekülen mit einer SF₅-Gruppe.



Schema 6.2.: Durchgeführte kupferkatalysierte Synthese von Pentafluorsulfanylphenylbenzothiazolen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Angaben

Bei der Durchführung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurde in einer Schutzgasatmosphäre (Argon) mittels Schlenktechnik gearbeitet.¹⁴³ Die dabei verwendeten Glasapparaturen wurden jeweils dreimal mit einem Heißluftföhn erhitzt, evakuiert und nach dem Abkühlen mit Argon geflutet. In einer Glovebox der Firma MBraun wurden luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen gelagert. Mit Plastikspritzen und Stahlkanülen wurden flüssige Reagenzien und Lösungsmittel transferiert. Falls nicht explizit auf die Temperatur des Reaktionsgemisches hingewiesen wird, so beziehen sich die angegebenen Temperaturen stets auf die des Ölbad. Alle Verhältnisangaben sind in Bezug auf das Volumina (v/v) zu verstehen.

7.1.1. Lösungsmittel

Die Aufreinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgt nach Standardmethoden.¹⁶⁷

Aceton : Von Fisher-Scientific in HPLC-Qualität bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Acetonitril : Kommerziell erworben von Fisher-Scientific in HPLC-Qualität und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

DMF : 99.8% Extra Dry, AcroSeal[®] von Acros wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Methanol : Vorgetrocknet über CaCl_2 und destilliert über Molekularsieb 3 Å.

Für Extraktionen und Säulenchromatographie verwendete Lösungsmittel wurden folgendermaßen vorab destilliert: Diethylether (KOH), Dichlormethan (CaH_2), Essigsäureethylester (Essigester) (CaCl_2) und Pentan (CaH_2).

7.1.2. Chemikalien und Reagenzien

Alle Chemikalien wurden von ABCR, Acros, Alfa Aesar, Fluorochem, Sigma Aldrich und TCI Europe kommerziell erworben. Die folgenden Pentafluorsulfanylreagenzien wurden von Alfa Aesar bezogen: 3- bzw. 4-Pentafluorsulfanylanilin, 3- bzw. 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid und 3- bzw. 4-Pentafluorsulfanylphenol. Nach Literaturvorschrift hergestellt wurde:

- *N*-[3-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]acetamid (**30a**),³⁶
- *N*-[4-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]acetamid (**30b**).³⁶

7.1.3. Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie: Auf den Geräten Varian Mercury 300, Varian Mercury 400, Varian VNMR 400 oder Agilent VNMR 600 wurden die NMR-Spektren bei Raumtemperatur gemessen. Als Lösungsmittel wurden CDCl_3 , $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ oder $\text{DMSO}-d_6$ (jeweils von Euriso-Top) verwendet. Der Bezugspunkt für die chemische Verschiebung ist der entsprechende Lösungsmittelpeak. Die erhaltenen Signale werden stets wie folgt angegeben: Chemische Verschiebung δ (ppm) (Multiplizität, Kopplungskonstante (Hz), Anzahl Atome). Die verwendeten Abkürzungen bei der Multiplizität stehen für: s = Singulett, d = Doublett, dd = doubletliertes Doublett, t = Triplett, dt = doubletliertes Triplett, q = Quartett, quin = Quintett und m = Multiplett.

Massenspektrometrie (MS): Bei der Elektronenstoßionisation (EI) wurde entweder das Gerät Varian MAT 212 oder das Finnigan SSQ 7000 verwendet. Die aufgeführten Angaben beziehen sich allesamt auf die atomare Masseneinheit pro Elementarladung (m/z). Die in Klammern angegebenen Werte geben die Intensitäten in Prozent an. Bei der

7. Experimenteller Teil

Elektronenspray-Ionisation (ESI) wurde das Gerät Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL verwendet. Für die hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS) kam entweder das Gerät Finnigan MAT 95 oder das Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL zum Einsatz.

IR-Spektroskopie: Mittels des PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometers mit UATR Einheit Diamond/KRS-5 wurden die IR-Spektren aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Pressling gemessen. Die erhaltenen Signale werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Elementaranalyse (CHN): Bei der Elementaranalyse wurde das Gerät Elementar Vario EL Cube verwendet. Die aufgeführten Werte sind in Massenprozent angegeben und bei einer Differenz von $|\Delta(\text{CHN})| \leq 0.4$ gilt die Verbindung als rein.

Schmelzpunkt: Für die Schmelzpunktbestimmung wurden offene Glaskapillaren und das Gerät Büchi B-540 benutzt.

7.1.4. Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie (DC): Für die Dünnschichtchromatographie wurden die mit Kieselgel 60 beschichteten Aluminiumfertigplatten mit Fluoreszenzindikator F254 der Firma Merck und für die Detektion der Verbindung UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) verwendet.

Säulenchromatographie: Mit Silicagel der Firma Acros (60 - 200 μm , 60 $\text{\AA}$) wurde die Säulenchromatographie durchgeführt. Das verunreinigte Produkt wurde zuvor auf Silicagel aufgezogen und anschließend auf die vorbereitete Säule gegeben.

7.2. Arbeitsvorschriften

Im Folgenden werden die allgemeinen Arbeitsvorschriften die zur Herstellung der Produkte verwendet wurden aufgeführt. Gegebenenfalls auftretende Abweichungen zu diesen Vorschriften werden bei dem jeweiligen Produkt erwähnt.

7.2.1. AV1: Synthese von 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyle

Einer literaturbekannten Synthesevorschrift folgend,⁹⁵ werden in einem Kolben mit Rührfisch die Boronsäure (1.0 Äquiv.), das Diazoniumsalz (**21a**) (1.1 Äquiv.) sowie Pd(OAc)₂ (0.1 Äquiv.) in Methanol (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 1 Stunde bei 70 °C unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über Celite abfiltriert und zu dem Filtrat Wasser (10 - 15 mL) hinzugefügt. Anschließend wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum eingeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung werden die 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyle als Feststoffe isoliert.

7.2.2. AV2: Synthese von Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamid

In einem Reaktionsrohr mit verschließbarer Kappe und einem Rührfisch werden Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (1.0 Äquiv.) und das jeweilige Amin (1.1 Äquiv.) in Aceton (2 ml) vorgelegt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstehende Suspension wird mit Wasser aufgefüllt und anschließend mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie.

7.2.3. AV3: Synthese von 2-[3-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzolthiazolen

Das Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamid (1.0 Äquiv.), Na₂S (3.0 Äquiv.) und CuI (0.1 Äquiv.) werden, in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese,¹⁵² in einem mit einer Kappe verschließbarem Reaktionsrohr und einem Rührfisch in DMF (2 ml) vorgelegt und für 24 Stunden bei 135 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zu der braun verfärbten Lösung konzentrierte HCl gegeben. Hierbei entsteht eine hellgelbe Suspension. Diese wird für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether aufgenommen (ca. 20 - 30 mL) und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Die vereinigt-

7. Experimenteller Teil

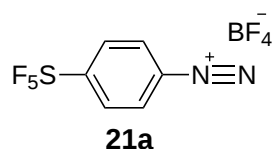
ten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeengt. Die 2-[3-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazole werden nach säulenchromatographischer Aufreinigung als Feststoff isoliert.

7.3. Synthesevorschriften

In diesem Abschnitt sind die Synthesevorschriften zu den einzelnen Produkten zu finden sowie die dazugehörige Analytik.

7.3.1. Synthese der 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyle

7.3.1.1. 4-Pentafluorsulfanylbenzoldiazoniumtetrafluorborat (21a)



Analog zu einer literaturbekannten Synthesevorschrift¹⁰⁶ wurde das 4-Pentafluorsulfanylanilin (3.000 g, 0.014 mol, 1.0 Äquiv.) in Wasser (20 mL) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus NaNO_2 (1.039 g, 0.015 mol, 1.1 Äquiv.) in Wasser (10 mL) wurde nach Abkühlen auf 0 °C langsam hinzuge tropft. Die klare Lösung wurde für 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde langsam und unter heftigen Rühren die Tetrafluorborsäure (10 mL, 40 - 50%ige) hinzuge tropft. Die hellgelbe Suspension wurde für 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Am Hochvakuum wurde die Zielverbindung (**21a**) anschließend getrocknet (3.255 g, 0.010 mol, 75%).

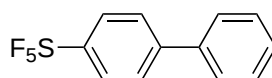
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) : δ = 8.90 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 8.60 (d, J = 9.0 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) : δ = 159.4, 134.7 (2 C), 129.4 (2 C), 121.7 ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) : δ = 81.5 (quin, J = 162.0 Hz, 1 F), 62.8 (dd, J = 28.2, 162.0 Hz, 4 F), -148.2 (s, 4 F) ppm.

Die Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.²⁹

7.3.1.2. 4-(Pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (**22a**)



22a

Gemäß AV1 wurde das Biphenyl (**22a**) aus Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), Phenylboronsäure (0.049 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan) wurde dieses als weißer Feststoff isoliert (0.369 g, 0.123 mmol, 31%).

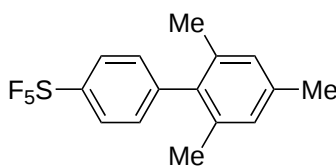
^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) : δ = 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.68 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.60 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.51 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.43 (d, J = 7.2 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) : δ = 152.9, 144.5, 139.1, 129.1 (2 C), 128.8 (2 C), 128.5 (2 C), 127.3 (2 C), 126.4 ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) : δ = 84.8 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 63.3 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

Die Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.³⁶

7.3.1.3. 4'-(Pentafluorsulfanyl)-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl (**22b**)



22b

7. Experimenteller Teil

Aus Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (0.066 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) wurde die AV1 nutzend das Biphenyl (**22b**) gewonnen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan) wurde dieses als weißer Feststoff isoliert (0.062 g, 0.193 mmol, 48%).

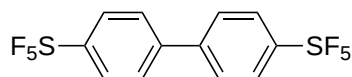
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.84 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.28 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.99 (s, 2 H), 2.37 (s, 3 H), 2.02 (s, 6 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 152.5, 145.0, 137.5, 136.9, 135.6 (2 C), 129.8 (2 C), 128.3 (2 C), 126.1 (2 C), 21.0, 20.7 (2 C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 84.9 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 63.3 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

Die Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.²⁹

7.3.1.4. 4,4'-Bis(pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (**22c**)



22c

Das Biphenyl (**22c**) wurde bei der Reaktion von Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 4-Furanboronsäure (0.045 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan) wurde dieses als weißer Feststoff erhalten (0.029 g, 0.071 mmol, 16%).

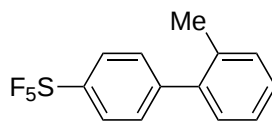
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 4 H), 7.69 (d, J = 9.0 Hz, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 153.7 (2 C), 142.4 (2 C), 127.6 (4 C), 126.8 (4 C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 83.9 (quin, J = 159.6 Hz, 2 F), 62.9 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 8 F) ppm.

Die Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.⁴⁸

7.3.1.5. 2-Methyl-4'-(pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (22d)



22d

Das Biphenyl (**22d**) wurde ausgehend von dem Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 2-Tolylboronsäure (0.054 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) der AV1 folgend gewonnen. Anschließende säulenchromatographische Reinigung (Pentan) führte zur Isolierung der Zielverbindung als weißen Feststoff (0.084 g, 0.284 mmol, 71%).

Schmelzpunkt : 88.3 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.30 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.27 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.25 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.19 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 152.6, 145.5, 139.8, 135.2, 130.6, 129.5 (2 C), 129.2 (2 C), 128.1, 125.7, 125.7, 20.3 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.8 (quin, J = 159.5 Hz, 1 F), 63.4 (dd, J = 23.4, 159.5 Hz, 4 F) ppm.

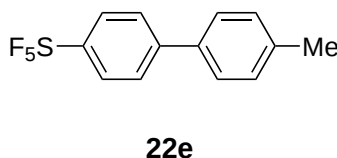
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3021, 2958, 2325, 2111, 1933, 1600, 1480, 1399, 1100, 1009, 818, 762, 726, 664 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 295 ($[M]^+$, 100), 167 (60), 154 (24).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₁₁F₅S ($[M]^+$): 294.0496; gefunden 294.0488.

7.3.1.6. 4-Methyl-4'-(pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (22e)



Nach AV1 wurde aus Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 4-Tolylboronsäure (0.054 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) das Biphenyl (**22e**) hergestellt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) als weißer Feststoff erhalten (0.082 g, 0.280 mmol, 70%).

Schmelzpunkt : 136.2 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.85 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.68 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.53 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.33 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 2.45 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 152.6, 144.7, 138.5, 136.2, 129.8 (2 C), 127.2 (2 C), 127.0 (2 C), 126.4 (2 C), 21.2 ppm.

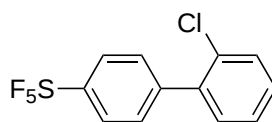
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 84.94 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 63.36 (dd, J = 27.6, 159.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2930, 2111, 1917, 1600, 1489, 1389, 1326, 1280, 1204, 1103, 1017, 825, 795, 721, 662 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 295 ($[M]^+$, 100), 167 (27), 154 (35), 128 (30).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₁₁F₅S ($[M]^+$): 294.0496; gefunden 294.0497.

7.3.1.7. 2-Chlor-4'-(pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (22f)**22f**

Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 2-Chlorphenylboronsäure (0.063 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) ergaben ausgehend von AV1 das Biphenyl (**22f**). Das Produkt wurde als weißer Feststoff (0.048 g, 0.153 mmol, 38%) nach einer säulenchromatographischen Reinigung (Pentan) erhalten.

Schmelzpunkt : 71.7 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.81 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.53 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.34 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.32 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.30 (t, J = 7.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 153.1, 142.7, 138.4, 132.3, 131.1, 129.9 (2 C), 129.2 (2 C), 126.5, 125.7, 125.7 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 84.9 (quin, J = 159.0 Hz, 1 F), 63.3 (dd, J = 28.8, 159.0 Hz, 4 F) ppm.

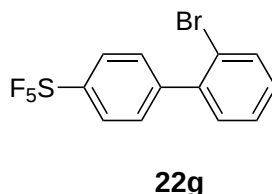
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2928, 1591, 1462, 1286, 1100, 937, 814, 752 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 315 ($[M]^+$, 42), 204 (100), 187 (6), 154 (87), 128 (11).

CHN-Analyse (C₁₂H₈F₅ClS) :

Berechnet C 45.80, H 2.56, N 0.00; gefunden C 45.87, H 2.71, N 0.00.

7.3.1.8. 2-Brom-4'-(pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (22g)



Das Biphenyl (**22g**) wurde aus Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 2-Bromphenylboronsäure (0.080 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) nach AV1 gewonnen. Als weißer Feststoff konnte die Zielverbindung nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan) isoliert werden (0.055 g, 0.154 mmol, 38%).

Schmelzpunkt : 89.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.68 (dd, J = 1.2, 7.2 Hz, 1 H), 7.49 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.37 (dt, J = 1.2, 7.2 Hz, 1 H), 7.28 (dd, J = 1.2, 7.2 Hz, 1 H), 7.23 (dt, J = 1.2, 7.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 153.0, 144.3, 140.5, 133.3, 130.9 (2 C), 129.7 (2 C), 129.6, 127.6, 125.6, 122.1 ppm.

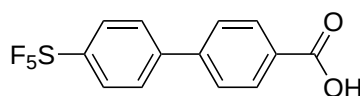
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 84.9 (quin, J = 159.0 Hz, 1 F), 63.3 (dd, J = 28.8, 159.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2188, 2107, 1931, 1601, 1503, 1464, 1428, 1398, 1288, 1161, 1101, 1064, 1026, 1005, 950, 815, 753, 655 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 360 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 100), 358 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 85), 154 (63), 128 (10).

CHN-Analyse (C₁₂H₈F₅BrS) :

Berechnet C 40.13, H 2.25, N 0.00; gefunden C 40.23, H 2.34, N 0.00.

7.3.1.9. 4-Carboxy-4'-(pentafluorsulfanyl)-1,1'-biphenyl (22h)**22h**

Gemäß der AV1 wurde das Biphenyl (**22h**) ausgehend vom Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 4-Carboxyphenylboronsäure (0.066 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) hergestellt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) als gelber Feststoff isoliert (0.057 g, 0.168 mmol, 42%).

Schmelzpunkt : 271.9 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.19 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.74 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.70 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 3.99 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 166.7, 153.3, 143.3, 143.2, 130.3 (2 C), 130.0, 127.5 (2 C), 127.3 (2 C), 126.6 (2 C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 84.3 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 63.1 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

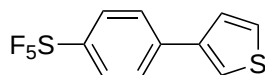
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2960, 2191, 2100, 1933, 1710, 1605, 1438, 1391, 1283, 1183, 1104, 1016, 960, 814 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 339 ($[M]^+$, 63), 307 (100), 154 (51), 128 (5).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₁F₅SO₂) :

Berechnet C 48.15, H 2.80, N 0.00; gefunden C 48.17, H 2.96, N 0.00.

7.3.1.10. 3-[4-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]thiophen (25)



25

Der AV1 folgend wurde das Produkt (25) aus Diazoniumsalz (21a) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 3-Thienylboronsäure (0.051 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) in Methanol (3 mL) gewonnen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan) wurde das Produkt als weißer Feststoff isoliert (0.058 g, 0.203 mmol, 51%).

Schmelzpunkt : 110.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.68 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.56 (s, 1 H), 7.46 (dd, J = 1.2, 5.4 Hz, 1 H), 7.41 (dd, J = 1.2, 5.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 152.4, 140.1, 138.9, 127.0 (2 C), 126.5, 126.4, 126.1 (2 C), 124.9 ppm.

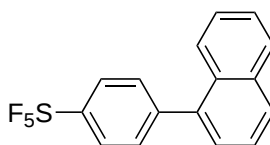
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 84.8 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 63.2 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3122, 2968, 2110, 1922, 1731, 1590, 1530, 1488, 1421, 1363, 1253, 1204, 1104, 1017, 818, 771, 724, 658 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 287 ($[M]^+$, 100), 154 (13), 128 (5).

CHN-Analyse (C₁₀H₇F₅S₂) :

Berechnet C 41.95, H 2.46 N 0.00; gefunden C 41.92, H 2.67 N 0.00.

7.3.1.11. 1-[4-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]naphthalin (26)**26**

Diazoniumsalz (**21a**) (0.140 g, 0.440 mmol, 1.1 Äquiv.), 1-Naphthylboronsäure (0.069 g, 0.400 mmol, 1.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.011 g, 0.040 mmol, 0.1 Äquiv.) wurden in Methanol (3 mL) zur Zielverbindung (**26**) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan) wurde dies als weißer Feststoff isoliert (0.048 g, 0.145 mmol, 36%).

Schmelzpunkt : 99.9 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.93 (t, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.88 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.81 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.59 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.55 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.52 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 1 H), 7.47 (dt, J = 1.2, 8.4 Hz, 1 H), 7.40 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 152.9, 144.3, 137.9, 133.7, 131.1, 130.2 (2 C), 128.6 (2 C), 128.4 (2 C), 127.0, 126.1, 125.9, 125.3 (2 C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 84.6 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 63.2 (dd, J = 28.8, 159.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3080, 2924, 2090, 1716, 1597, 1425, 1252, 1097, 1003, 818, 715, 670 cm⁻¹.

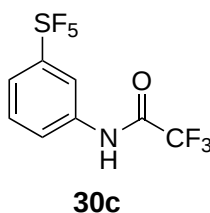
MS (EI) : m/z (%) = 331 ($[M]^+$, 57), 204 (100), 128 (5).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₆H₁₁F₅S ($[M]^+$): 330.0496; gefunden 330.0497.

7.3.2. Synthese der Aromaten mit SF₅-Gruppe und *ortho*-dirigierender Gruppe

7.3.2.1. 2,2,2-Trifluor-*N*-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]acetamid (**30c**)



Das Acetamid (**30c**) wurde analog zu einer literaturbekannten Synthesevorschrift hergestellt.³⁶ Dazu wurde zu Trifluoressigsäureanhydrid (2 mL) das 3-Pentafluorsulfanylanilin (0.177 g, 0.808 mmol, 1.0 Äquiv.) bei 0 °C langsam hinzugefügt. Die klare Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und anschließend für weitere 3 Stunden gerührt. Der resultierende weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die Zielverbindung wurde am Hochvakuum getrocknet (0.223 g, 0.708 mmol, 88%).

Schmelzpunkt : 108.7 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.10 (s, 1 H), 7.97 (s, 1 H), 7.77 (dd, J = 1.6, 8.0 Hz, 1 H), 7.63 (dd, J = 1.6, 8.0 Hz, 1 H), 7.50 (t, J = 8.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 154.9, 135.3, 129.7, 123.8 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 235.0 Hz), 123.5, 118.3, 116.8, 114.0 ppm.

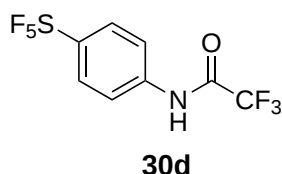
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.3 (quin, J = 158.8 Hz, 1 F), 62.3 (dd, J = 18.8, 160.0 Hz, 4 F), -75.7 (s, 3 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3279, 3099, 2890, 2038, 1712, 1544, 1435, 1347, 1168, 805, 681 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 315 ($[M]^+$, 100), 296 (6), 247 (45), 218 (15), 187 (8).

CHN-Analyse (C₈H₅F₈NSO) :

Berechnet C 30.49, H 1.60, N 4.44; gefunden C 30.65, H 1.79, N 4.42.

7.3.2.2. 2,2,2-Trifluor-*N*-[4-(pentafluorosulfanyl)phenyl]acetamid (30d)

In Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift³⁶ wurde bei 0 °C zu Trifluoressigsäureanhydrid (3 mL) das 4-Pentafluorsulfanylanilin (0.300 g, 1.369 mmol, 1.0 Äquiv.) langsam hinzugefügt. Die resultierende klare Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Das Acetamid (**30d**) wurde am Hochvakuum abschließend getrocknet (0.4284 g, 1.349 mmol, 99%).

Schmelzpunkt : 151.3 °C.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₆OS) : δ = 11.63 (s, 1 H), 7.94 (d, J = 6.0 Hz, 2 H), 7.88 (d, J = 6.0 Hz, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 155.5, 149.4, 140.1, 127.4 (2 C), 121.4 (2 C), 115.0 (q, J_{C-F} = 286.5 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 87.0 (quin, J = 160.0, 1 F), 64.2 (dd, J = 18.2, 160.0 Hz, 4 F), -74.0 (s, 3 F) ppm.

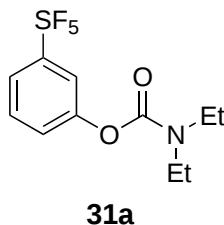
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3345, 3139, 2197, 2035, 1994, 1916, 1722, 1607, 1554, 1502, 1415, 1361, 1289, 1248, 1204, 1154, 1154, 1099, 900, 814, 730, 671 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 315 ($[M]^+$, 100), 296 (9), 247 (32), 218 (10).

CHN-Analyse (C₈H₅F₈NSO) :

Berechnet C 30.49, H 1.60, N 4.44; gefunden C 30.41, H 1.58, N 4.55.

7.3.2.3. *N,N*-Diethyl-*O*-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]carbamat (31a)



3-Pentafluorsulfanylphenol (0.111 g, 0.497 mmol, 1.0 Äquiv.), K_2CO_3 (0.206 g, 1.493 mmol, 3.0 Äquiv.) und *N,N*-Diethylcarbamyldchlorid (0.075 g, 0.746 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden in DMF (1.5 mL) für 5 Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die entstandene Suspension mit Wasser aufgefüllt und anschließend mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 1:1) wurde das Carbamat (**31a**) als farbloses Öl isoliert (0.157 g, 0.492 mmol, 99%).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.56 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.54 (s, 1 H), 7.41 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 3.44-3.41 (m, 2 H), 3.38-3.35 (m, 2 H), 1.24 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.19 (t, J = 7.2 Hz, 3 H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) : δ = 154.1, 153.8, 151.1, 129.0, 125.3, 122.3, 119.9, 42.3, 42.2, 14.0, 13.1 ppm.

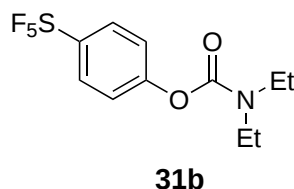
^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) : δ = 84.2 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3432, 2980, 2325, 2108, 1916, 1722, 1598, 1469, 1417, 1316, 1272, 1213, 1151, 1095, 1040, 964, 886, 838, 684 cm^{-1} .

MS (EI) : m/z (%) = 320 ($[M]^+$, 100), 304 (10), 300 (58), 192 (5).

CHN-Analyse ($C_{11}H_{14}F_5NSO_2$) :

Berechnet C 41.38, H 4.42, N 4.39; gefunden C 41.40, H 4.44, N 4.70.

7.3.2.4. *N,N*-Diethyl-*O*-[4-(pentafluorsulfanyl)phenyl]carbamate (**31b**)

Das Reaktionsgemisch bestehend aus 4-Pentafluorsulfanylphenol (0.200 g, 0.901 mmol, 1.0 Äquiv.), K_2CO_3 (0.374 g, 2.703 mmol, 3.0 Äquiv.) und *N,N*-Diethylcarbamylchlorid (0.183 g, 1.352 mmol, 1.5 Äquiv.) in DMF (3 mL) wurde für 5 Stunden bei 120 °C erhitzt. Die Suspension wurde mit Wasser aufgefüllt nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt war. Im Anschluss wurde eine Extraktion mit DCM durchgeführt. Mit $MgSO_4$ wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die Zielverbindung (**31b**) wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) als farbloses Öl erhalten (0.247 g, 0.774 mmol, 86%).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.72 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.20 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 3.45-3.35 (m, 4 H), 1.26-1.18 (m, 6 H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) : δ = 153.1, 150.0, 127.2 (2 C), 121.7 (2 C), 114.7, 42.4, 42.0, 14.1, 13.2 ppm.

^{19}F -NMR (282 MHz, $CDCl_3$) : δ = 85.4 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 63.7 (dd, J = 18.8, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

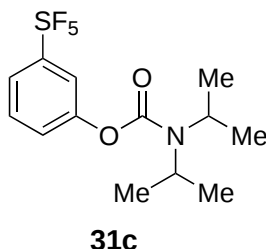
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3437, 3077, 2979, 2693, 2598, 2443, 2192, 1907, 1726, 1596, 1467, 1423, 1384, 1274, 1227, 1156, 1094, 1038, 957, 846, 702, 644, 591, 540 cm^{-1} .

MS (EI) : m/z (%) = 320 ($[M]^+$, 100), 300 (47), 128 (5).

CHN-Analyse ($C_{11}H_{14}F_5NSO_2$) :

Berechnet C 41.38, H 4.42, N 4.39; gefunden C 41.70, H 4.13, N 4.65.

7.3.2.5. *N,N*-Diisopropyl-*O*-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]carbamat (**31c**)



3-Pentafluorsulfanylphenol (0.100 g, 0.450 mmol, 1.0 Äquiv.), K_2CO_3 (0.187 g, 1.351 mmol, 3.0 Äquiv.) und *N,N*-Diisopropylcarbamylchlorid (0.111 g, 0.675 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden in DMF (1.5 mL) innerhalb von 5 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C umgesetzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wurde mit Wasser aufgefüllt. Die anschließende Extraktion wurde mit DCM durchgeführt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum eingeeengt. Das Carbamat (**31c**) wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) als farbloses Öl erhalten (0.128 g, 0.369 mmol, 82%).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.58 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 7.53 (s, 1 H), 7.44 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.32 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 4.08-3.99 (m, 2 H), 1.32 (d, J = 25.8 Hz, 12 H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) : δ = 154.1, 152.8, 150.9, 129.0, 125.4, 122.4, 120.0, 47.1, 46.3, 21.5 (2 C), 20.3 (2 C) ppm.

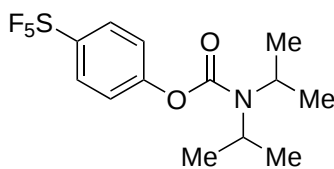
^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) : δ = 84.3 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 18.2, 159.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2974, 2322, 2091, 1995, 1716, 1597, 1431, 1373, 1305, 1212, 1148, 1036, 994, 840, 684 cm^{-1} .

MS (EI) : m/z (%) = 348 ($[M]^+$, 100), 290 (5), 219 (5).

CHN-Analyse ($C_{13}H_{18}F_5NSO_2$) :

Berechnet C 44.95, H 5.22, N 4.03; gefunden C 45.02, H 5.09, N 4.28.

7.3.2.6. *N,N*-Diisopropyl-*O*-[4-(pentafluorsulfanyl)phenyl]carbamat (**31d**)**31d**

4-Pentafluorsulfanylphenol (0.100 g, 0.450 mmol, 1.0 Äquiv.), K_2CO_3 (0.187 g, 1.351 mmol, 3.0 Äquiv.) und *N,N*-Diisopropylcarbamyldichlorid (0.111 g, 0.675 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden in DMF (1.5 mL) innerhalb von 5 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C zur Reaktion gebracht. Zu der entstandenen Suspension wurde Wasser hinzugefügt nachdem diese auf Raumtemperatur abgekühlt war. Im Anschluss wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt (**31d**) wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 5:1) als gelbes Öl isoliert (0.089 g, 0.256 mmol, 57%).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.63 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 6.85 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 3.63-3.59 (m, 2 H), 1.30 (d, J = 6.6 Hz, 12 H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 157.8, 146.6, 127.8 (2 C), 115.0 (2 C), 47.9, 39.1, 28.9 (2 C), 21.7 (2 C) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ = 84.5 (quin, J = 159.6, 1 F), 64.3 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

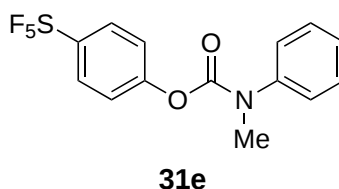
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2974, 1715, 1594, 1500, 1433, 1373, 1312, 1226, 1176, 1150, 1099, 1041, 1010, 984, 834, 752, 674 cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 348 ($[M]^+$, 20), 332 (5), 290 (5), 219 (15), 128 (100).

CHN-Analyse ($C_{13}H_{18}F_5NSO_2$):

Berechnet C 44.95, H 5.22, N 4.03; gefunden C 44.64, H 5.21, N 4.30.

7.3.2.7. N-Methyl-N-phenyl-O-[4-(pentafluorsulfanyl)phenyl]carbammat (31e)



4-Pentafluorsulfanylphenol (0.100 g, 0.450 mmol, 1.0 Äquiv.), K_2CO_3 (0.187 g, 1.351 mmol, 3.0 Äquiv.) und Methyl(phenyl)carbamylchlorid (0.115 g, 0.675 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden in DMF (1.5 mL) vorgelegt und bei einer Temperatur von 120 °C für 5 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die entstandenen Suspension mit Wasser aufgefüllt und anschließend mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Als weißer Feststoff wurde das Carbamat (**31e**) nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/ Diethylether = 1:1) erhalten (0.137 g, 0.388 mmol, 86%).

Schmelzpunkt : 63.3 °C.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.59 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.50 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.43 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.36 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 3.42 (s, 3 H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) : δ = 154.1, 154.0, 150.8, 142.4, 129.2 (2 C), 127.1, 126.2, 125.2 (2 C), 122.8, 119.9, 38.5 ppm.

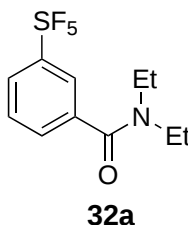
^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) : δ = 84.1 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 27.6, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2945, 1719, 1593, 1485, 1371, 1290, 1209, 1130, 970, 796, 688 cm^{-1} .

MS (EI) : m/z (%) = 353 ($[M]^+$, 100), 260 (5), 226 (5).

CHN-Analyse ($C_{14}H_{12}F_5NSO_2$) :

Berechnet C 47.59, H 3.42, N 3.96; gefunden C 47.19, H 3.68, N 3.96.

7.3.2.8. *N,N*-Diethyl-3-(pentafluorsulfanyl)benzamid (32a)

3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.), Triethylamin (0.077 g, 0.750 mmol, 2.0 Äquiv.) und Diethylamin (0.030 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) wurden innerhalb von 24 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur zum Amid (**32a**) umgesetzt. Zum Reaktionsgemisch wurde Wasser hinzugefügt und anschließend mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 1:1) wurde das Produkt (**32a**) als farbloses Öl isoliert (0.086 g, 0.284 mmol, 86%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 7.73 (t, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.70 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.46 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.44 (s, 1 H), 3.49-3.47 (m, 2 H), 3.17-3.15 (m, 2 H), 1.19-1.13 (m, 3 H), 1.12-1.01 (m, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) : δ = 169.1, 153.7, 137.9, 129.5, 128.8, 126.6, 124.1, 43.4, 39.6, 14.0, 12.7 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) : δ = 83.9 (quin, J = 161.1 Hz, 1 F), 62.9 (dd, J = 18.3, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

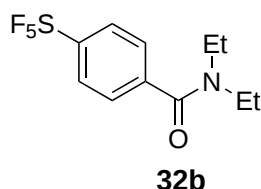
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3081, 2979, 2938, 2324, 2104, 1991, 1721, 1632, 1491, 1436, 1381, 1288, 1219, 1099, 978, 947, 892, 834, 758, 731, 693 cm^{-1} .

MS (EI) : m/z (%) = 304 ($[M]^+$, 25), 288 (5), 274 (5), 231 (100), 204 (10), 176 (5).

CHN-Analyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_5\text{NSO}$) :

Berechnet C 43.56, H 4.65, N 4.62; gefunden C 43.40, H 4.81, N 4.89.

7.3.2.9. *N,N*-Diethyl-4-(pentafluorsulfanyl)benzamid (32b)



Ausgehend von 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.), Et₃N (0.077 g, 0.750 mmol, 2.0 Äquiv.) und Diethylamin (0.030 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) wurde das Amid (**32b**) innerhalb von 24 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur hergestellt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Wasser hinzugefügt. Eine Extraktion mit DCM wurde durchgeführt und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde nach Filtration am Vakuum entfernt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Essigsäureethylester/Pentan = 2:1) wurde die Zielverbindung als gelber Feststoff erhalten (0.098 g, 0.324 mmol, 76%).

Schmelzpunkt : 70.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.78 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 3.56-3.53 (m, 2 H), 3.23-3.20 (m, 2 H), 1.24 (t, J = 6.3 Hz, 3 H), 1.11 (t, J = 6.3 Hz, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 169.2, 154.0, 140.4, 126.6 (2 C), 126.0 (2 C), 43.2, 39.4, 14.1, 12.7 ppm.

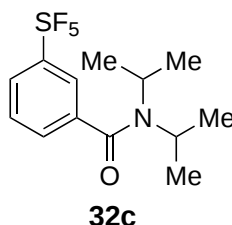
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 84.1 (quin, J = 161.1 Hz, 1 F), 62.6 (dd, J = 14.1, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3748, 3114, 2982, 2936, 2657, 2323, 2202, 2169, 2065, 2026, 1981, 1951, 1735, 1620, 1501, 1466, 1437, 1389, 1362, 1314, 1285, 1217, 1195, 1091, 991, 938, 824, 729, 707, 664 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 304 ($[M]^+$, 46), 274 (5), 231 (100), 204 (5).

CHN-Analyse (C₁₁H₁₄F₅NSO) :

Berechnet C 43.56, H 4.65, N 4.62; gefunden C 43.24, H 4.42, N 4.38.

7.3.2.10. *N,N*-Diisopropyl-3-(pentafluorsulfanyl)benzamid (**32c**)

Aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.120 g, 0.450 mmol, 1.0 Äquiv.), Et₃N (0.091 g, 0.900 mmol, 2.0 Äquiv.) und Diisopropylamin (0.050 g, 0.493 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2.5 mL) wurde innerhalb von 24 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur das Amid (**32c**) hergestellt. Wasser wurde zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und anschließend dieses mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum eingeeengt. Das analysenreine Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert (0.148 g, 0.447 mmol, 99%).

Schmelzpunkt : 80.3 °C.

¹H-NMR (600 MHz, C₃D₆O) : δ = 7.92 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.81 (s, 1 H), 7.69 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.62 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 3.83-3.71 (m, 2 H), 1.48-1.41 (m, 6 H), 1.30-1.24 (m, 6 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 167.8, 154.4, 140.4, 129.6, 129.2, 125.8, 123.2, 29.3 (2 C), 28.6 (2 C), 19.8 (2 C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 84.1 (quin, J = 157.8 Hz, 1 F), 62.9 (dd, J = 28.2, 157.8 Hz, 4 F) ppm.

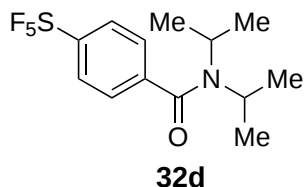
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3082, 2969, 2933, 2071, 1987, 1734, 1622, 1528, 1448, 1373, 1341, 1201, 1160, 1100, 1041, 928, 827, 714, 640, 591, 528 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 332 ($[M]^+$, 12), 316 (13), 288 (22), 274 (10), 231 (100), 204 (10).

CHN-Analyse (C₁₃H₁₈F₅NSO) :

Berechnet C 47.95, H 5.48, N 4.23; gefunden C 47.61, H 5.57, N 4.11.

7.3.2.11. *N,N*-Diisopropyl-4-(pentafluorsulfanyl)benzamid (32d)



Das Amid (**32d**) wurde aus 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.), Et₃N (0.077 g, 0.750 mmol, 2.0 Äquiv.) und Diisopropylamin (0.042 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) innerhalb von 24 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur gewonnen. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Wasser hinzugefügt und eine anschließende Extraktion mit DCM wurde durchgeführt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Vakuum eingeeengt. Als weißer Feststoff wurde das Produkt nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Diethylether) erhalten (0.086 g, 0.260 mmol, 69%).

Schmelzpunkt : 111.8 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 3.79-3.42 (m, 2 H), 1.67-1.41 (m, 6 H), 1.24-1.03 (m, 6 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 168.8, 153.6, 141.9, 126.4 (2 C), 125.9 (2 C), 51.1 (2 C), 46.1 (2 C), 20.5 (2 C) ppm.

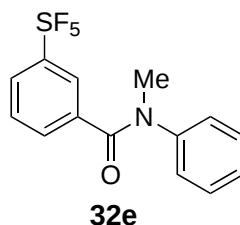
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 84.3 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2972, 2933, 1732, 1627, 1444, 1373, 1342, 1203, 1163, 1090, 1035, 814, 660 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 332 ($[M]^+$, 33), 316 (25), 288 (35), 274 (10), 231 (100).

CHN-Analyse (C₁₃H₁₈F₅NSO) :

Berechnet C 47.12, H 5.48, N 4.23; gefunden C 47.49, H 5.24, N 4.06.

7.3.2.12. *N*-Methyl-3-pentafluorsulfanyl-*N*-phenylbenzamid (**32e**)

3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.), Triethylamin (0.077 g, 0.750 mmol, 2.0 Äquiv.) und *N*-Methylanilin (0.045 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) wurden in Aceton (2 mL) vorgelegt. Innerhalb von 24 Stunden wurde unter Rühren bei Raumtemperatur das Amid (**32e**) gewonnen. Nachdem Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugefügt wurde, wurde mit DCM extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) wurde die Zielverbindung als gelber Feststoff isoliert (0.108 g, 0.320 mmol, 85%).

Schmelzpunkt : 46.4 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) : δ = 7.60 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.51 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.29 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.26 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.25 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.17 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.03 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 3.51 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) : δ = 168.2, 152.9, 144.1, 136.5, 131.7, 129.5 (2 C), 128.2, 127.1, 126.8 (2 C), 126.7, 126.6, 38.4 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) : δ = 83.9 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 28.2, 160.2 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3842, 3294, 3049, 2948, 2693, 2493, 2289, 2030, 1972, 1739, 1644, 1588, 1489, 1421, 1367, 1295, 1216, 1102, 1024, 897, 816, 733, 690 cm^{-1} .

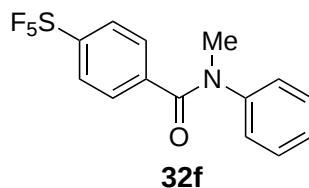
MS (EI) : m/z (%) = 338 ($[M]^+$, 17), 231 (40), 128 (8), 78 (100).

7. Experimenteller Teil

CHN-Analyse ($C_{14}H_{12}F_5NSO$) :

Berechnet C 49.85, H 3.59, N 4.15; gefunden C 49.94, H 3.46, N 4.06.

7.3.2.13. *N*-Methyl-4-pentafluorsulfanyl-*N*-phenylbenzamid (**32f**)



4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3N (0.077 g, 0.750 mmol, 2.0 Äquiv.) und *N*-Methylanilin (0.044 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) wurden innerhalb von 24 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur zu Amid (**32f**) umgesetzt. Es wurde Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und mit DCM extrahiert. Die entstehenden vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) wurde das Amid (**32f**) als braunes Öl isoliert (0.126 g, 0.374 mmol, 79%).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.55 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.26 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.18 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.03 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 3.49 (s, 3 H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) : δ = 168.4, 154.0, 144.0, 139.1, 129.5 (2 C), 129.0 (2 C), 127.2 (2 C), 126.8 (2 C), 125.4, 38.4 ppm.

^{19}F -NMR (282 MHz, $CDCl_3$) : δ = 84.0 (quin, J = 160.8 Hz, 1 F), 62.6 (dd, J = 14.8, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3056, 2937, 2327, 2103, 1915, 1739, 1645, 1593, 1494, 1371, 1294, 1192, 1096, 1029, 830, 761, 698 cm^{-1} .

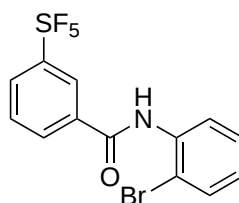
MS (EI) : m/z (%) = 338 ($[M]^+$, 43), 244 (15), 231 (100), 204 (5).

CHN-Analyse ($C_{14}H_{12}F_5NSO$) :

Berechnet C 49.85, H 3.59, N 4.15; gefunden C 50.18, H 3.60, N 4.21.

7.3.3. Synthese der Pentafluorsulfanyl-*N*-benzamide

7.3.3.1. *N*-(2-Bromphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**47a**)



47a

Nach AV2 wurde das Amid (**47a**) ausgehend von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (1.000 g, 3.751 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Bromanilin (0.710 g, 4.127 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (20 mL) als blassgelber Feststoff erhalten (1.339 g, 3.323 mmol, 89%). Die Zielverbindung wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan/Diethylether = 3:1).

Schmelzpunkt : 134.7 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.48 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 8.41 (s, 1 H), 8.36 (s, 1 H), 8.02 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.96 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 7.63 (t, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.59 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.38 (t, J = 4.8 Hz, 1 H), 7.05 (t, J = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.2, 154.4, 135.6, 135.2, 132.3, 129.5, 129.4, 129.3, 128.6, 125.8, 125.4, 121.8, 113.9 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.8 (quin, J = 160.0 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 18.8, 160.0 Hz, 4 F) ppm.

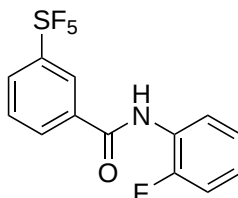
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3295, 3112, 2324, 2105, 1914, 1738, 1652, 1586, 1527, 1435, 1303, 1263, 1097, 1026, 921, 807, 748, 663 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 404 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 17), 402 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 17), 322 (100), 231 (63), 204 (10).

CHN-Analyse (C₁₃H₉F₅BrNSO) :

Berechnet C 38.82, H 2.26, N 3.48; gefunden C 38.82, H 2.31, N 3.50.

7.3.3.2. N-(2-Fluorphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (47b)



47b

Die Reaktion von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Fluoranilin (0.069 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) wurde gemäß AV2 durchgeführt. Die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) liefert das Amid (**47b**) (0.191 g, 0.559 mmol, 99%) als weißer Feststoff.

Schmelzpunkt : 129.2 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.37 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.31 (s, 1 H), 8.17 (s, 1 H), 7.98 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.62 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.19 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.15 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.5, 154.4, 153.6, 152.0, 135.5, 129.6, 129.2, 125.3 (d, J_{C-F} = 214.5 Hz), 124.7, 122.1, 115.0, 114.9, 83.7 ppm.

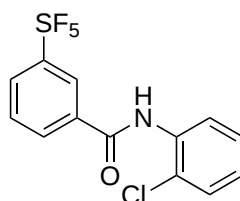
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.8 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F), -130.6 (s, 1 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3832, 3265, 3044, 2922, 2854, 2654, 2290, 2101, 1917, 1739, 1655, 1605, 1533, 1453, 1370, 1312, 1211, 1102, 1030, 986, 923, 821, 753, 687, 660 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 342 ($[M]^+$, 93), 322 (5), 231 (100), 204 (11).

CHN-Analyse (C₁₃H₉F₆NSO) :

Berechnet C 45.75, H 2.66, N 4.10; gefunden C 45.92, H 2.69, N 4.04.

7.3.3.3. N-(2-Chlorphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (47c)**47c**

Gemäß AV2 wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Chloranilin (0.054 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) zu Amid (**47c**) (0.082 g, 0.229 mmol, 60%) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) als weißer Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt : 128.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.51 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 8.39 (s, 1 H), 8.35 (s, 1 H), 8.02 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.96 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 7.65 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.44 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 7.36 (dt, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 7.13 (dt, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.3, 154.4, 135.6, 134.1, 129.5, 129.4, 129.3, 129.1, 128.0, 125.4, 125.3, 123.2, 121.6 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.3 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.9 (dd, J = 14.1, 138.0 Hz, 4 F) ppm.

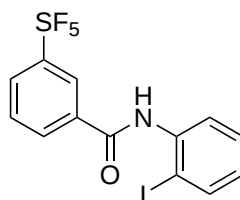
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3295, 3117, 2924, 2853, 1982, 1912, 1796, 1731, 1653, 1589, 1532, 1476, 1439, 1309, 1265, 1183, 1103, 1049, 977, 921, 888, 865, 807, 747, 727, 664 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 358 ($[M]^+$, 20), 322 (96), 231 (100), 204 (18).

CHN-Analyse (C₁₃H₉F₅ClNSO) :

Berechnet C 43.82, H 2.54, N 3.92; gefunden C 43.83, H 2.49, N 3.70.

7.3.3.4. N-(2-Iodphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (47d)



47d

3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Iodanilin (0.090 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) wurden in Aceton (2 mL) der AV2 folgend zum Amid (**47d**) (0.142 g, 0.317 mmol, 85%) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) wurde dieses als gelber Feststoff isoliert.

Schmelzpunkt : 139.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.40 (s, 1 H), 8.39 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 8.08 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.97 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 7.83 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 7.65 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.65 (dt, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 6.92 (dt, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.3, 154.4, 138.9, 137.6, 135.5, 129.6, 129.3, 129.3, 126.6, 125.5, 125.4, 121.9, 90.5 ppm.

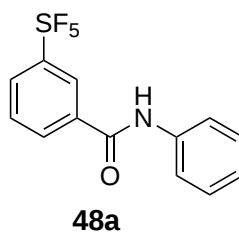
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.8 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.9 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3852, 3380, 3291, 3057, 2923, 2665, 2332, 2111, 1901, 1645, 1576, 1525, 1472, 1438, 1297, 1099, 1019, 915, 818, 743, 721, 675 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 449 ($[M]^+$, 15), 322 (100), 231 (60), 219 (5), 204 (15), 128 (5).

CHN-Analyse (C₁₃H₉F₅INSO) :

Berechnet C 34.76, H 2.02, N 3.12; gefunden C 34.80, H 2.13, N 3.13.

7.3.3.5. 3-Pentafluorsulfanyl-*N*-phenylbenzamid (48a)

Gemäß der AV2 wurde das Amid (**48a**) aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.508 g, 1.907 mmol, 1.0 Äquiv.) und Anilin (0.195 g, 2.097 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (10 mL) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) wurde dieses als gelber Feststoff isoliert (0.573 g, 1.773 mmol, 93%).

Schmelzpunkt : 130.9 °C.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₆SO) : δ = 10.50 (s, 1 H), 8.39 (s, 1 H), 8.26 (d, J = 12.0 Hz, 1 H), 8.11 (d, J = 12.0 Hz, 1 H), 7.78 (t, J = 12.0 Hz, 1 H), 7.74 (d, J = 11.4 Hz, 2 H), 7.36 (t, J = 11.4 Hz, 2 H), 7.12 (t, J = 11.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₂D₆SO) : δ = 163.9, 153.2, 139.1, 136.5, 132.0, 130.3, 129.1 (2 C), 125.7, 125.2, 124.6, 121.1 (2 C) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 86.3 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 18.4, 160.8 Hz, 4 F) ppm.

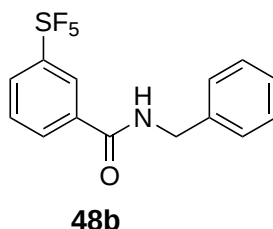
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3455, 3270, 3137, 3021, 2923, 2712, 2598, 2507, 2323, 2244, 2161, 2110, 1997, 1801, 1647, 1594, 1541, 1445, 1408, 1367, 1328, 1270, 1192, 1135, 1108, 1024, 939, 919, 867, 815, 756, 711, 684 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 324 ($[M]^+$, 72), 306 (5), 231 (100), 204 (7).

CHN-Analyse (C₁₃H₁₀F₅NSO) :

Berechnet C 48.30, H 3.12, N 4.33; gefunden C 48.59, H 3.14, N 4.22.

7.3.3.6. *N*-Benzyl-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**48b**)



3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und Benzylamin (0.044 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) lieferten der AV2 folgend das Amin (**48b**). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Essigsäureethylester = 1:1) wurde die Zielverbindung als weißer Feststoff isoliert (0.106 g, 0.313 mmol, 84%).

Schmelzpunkt : 93.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.21 (s, 1 H), 7.89 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.86 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.33 (t, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.31 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.29 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 4.60 (d, J = 6.0 Hz, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 165.6, 154.1, 137.6, 135.2, 132.9, 129.9, 128.8 (2 C), 128.6 (2 C), 127.7, 125.0, 124.9, 44.3 ppm.

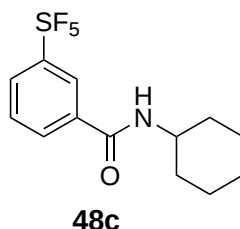
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 83.2 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3313, 3081, 2923, 2856, 2086, 1899, 1642, 1543, 1432, 1304, 1164, 1097, 995, 916, 830, 738, 673 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 338 ($[M]^+$, 100), 231 (57), 204 (7), 106 (31).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₂F₅NSO) :

Berechnet C 49.85, H 3.59, N 4.15; gefunden C 49.59, H 3.64, N 4.25.

7.3.3.7. N-Cyclohexyl-3-pentafluorsulfanylbenzamid (48c)

Gemäß AV2 wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und Cyclohexylamin (0.041 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 1:1) wurde das Amid (**48c**) als weißer Feststoff isoliert (0.119 g, 0.362 mmol, 97%).

Schmelzpunkt : 130.9 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.13 (s, 1 H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.76 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.54 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 5.94 (s, 1 H), 2.03 (t, J = 12.0 Hz, 2 H), 1.78 (t, J = 12.0 Hz, 2 H), 1.69-1.66 (m, 2 H), 1.50-1.40 (m, 2 H), 1.28-1.20 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 164.6, 154.2, 136.1, 129.6, 129.0, 128.5, 124.7, 49.1, 33.1 (2 C), 25.4, 24.9 (2 C) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.4 (quin, J = 161.4 Hz, 1 F), 62.3 (dd, J = 16.2, 160.5 Hz, 4 F) ppm.

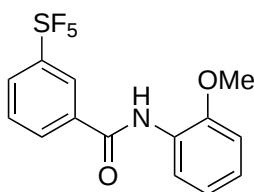
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3254, 3080, 2931, 2859, 1630, 1548, 1478, 1450, 1373, 1331, 1258, 1156, 1082, 973, 927, 878, 825, 753, 701, 663 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 330 ($[M]^+$, 42), 248 (100), 231 (75), 204 (10).

CHN-Analyse (C₁₃H₁₆F₅NSO) :

Berechnet C 47.41, H 4.90, N 4.25; gefunden C 47.35, H 4.96, N 4.10.

7.3.3.8. N-(2-Methoxyphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (48d)



48d

Der AV2 folgend wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und *o*-Anisidin (0.049 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) umgesetzt und lieferten nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 1:1) die Zielverbindung (**48d**) als gelbes Öl (0.132 g, 0.374 mmol, 99%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.50 (s, 1 H), 8.46 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 8.31 (s, 1 H), 7.97 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.91 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.59 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.11 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.01 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.93 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 3.92 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.2, 154.3, 148.1, 136.3, 129.5, 128.9, 127.1, 125.3, 124.5, 121.2, 121.0, 120.0, 110.0, 55.8 ppm.

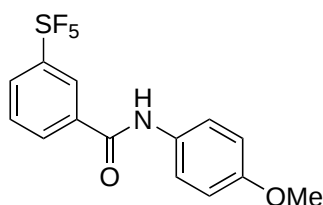
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.7 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 28.2, 160.2 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3778, 3426, 3082, 2925, 2853, 2425, 2304, 2042, 1902, 1676, 1599, 1453, 1336, 1248, 1105, 1033, 914, 836, 745, 598 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 354 ($[M]^+$, 100), 322 (13), 231 (83), 204 (10), 122 (7), 108 (8).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₂F₅NSO₂) :

Berechnet C 47.59, H 3.42, N 3.96; gefunden C 47.20, H 3.73, N 4.10.

7.3.3.9. *N*-(4-Methoxyphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**48e**)**48e**

Gemäß AV2 wurde das Amid (**48e**) ausgehend von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und *p*-Anisidin (0.052 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) hergestellt. Als gelber Feststoff wurde die Zielverbindung nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Essigsäureethylester = 1:1) isoliert (0.116 g, 0.328 mmol, 88%).

Schmelzpunkt : 127.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.24 (s, 1 H), 7.95 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.88 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 2 H), 7.55 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 6.88 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 2 H), 3.80 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.7, 157.0, 154.1, 136.0, 130.2, 129.8, 129.2, 128.8, 124.9, 122.4 (2 C), 114.2 (2 C), 55.4 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.1 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 18.8, 160.0 Hz, 4 F) ppm.

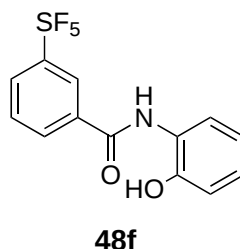
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3850, 3610, 3526, 3294, 3049, 2955, 2842, 2649, 2273, 2207, 2056, 1991, 1931, 1744, 1650, 1599, 1517, 1463, 1415, 1319, 1233, 1176, 1136, 1103, 1029, 915, 823, 763, 685 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 354 ($[M]^+$, 100), 231 (75), 204 (11), 122 (35).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₂F₅NSO₂) :

Berechnet C 47.59, H 3.42, N 3.96; gefunden C 47.50, H 3.56, N 3.77.

7.3.3.10. N-(2-Hydroxyphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (48f)



Die Reaktion gemäß AV2 wurde mit 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Aminophenol (0.045 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) durchgeführt. Das Amid (**48f**) wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Essigsäure-ethylester = 2:1) als weißer Feststoff isoliert (0.107 g, 0.316 mmol, 84%).

Schmelzpunkt : 177.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 9.66 (s, 1 H), 8.98 (s, 1 H), 8.50 (s, 1 H), 8.32 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.12 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.82 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.75 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 7.10 (dt, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 6.99 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 6.90 (dt, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 164.2, 153.6, 148.9, 135.6, 131.0, 129.8, 128.9, 126.2, 125.3, 125.2, 123.1, 119.8, 117.2 ppm.

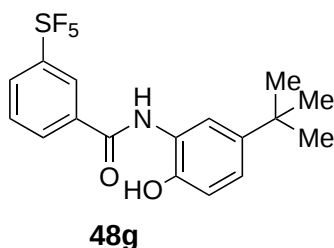
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.7 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.3 (dd, J = 27.6, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3408, 3175, 2923, 2853, 2719, 2600, 1738, 1648, 1596, 1541, 1483, 1453, 1365, 1283, 1239, 1199, 1109, 1040, 921, 828, 792, 744, 713, 675, 635, 587, 536 cm⁻¹.

MS (ESI negativ) : m/z (%) = 338 ([M]⁻, 100), 325 (10), 231 (12), 210 (25), 128 (30).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₁₀F₅NSO₂Na ([M + Na]⁺): 362.0243; gefunden 362.0245.

7.3.3.11. *N*-(5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxyphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**48g**)

Amid (**48g**) wurde aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.121 g, 0.455 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Amino-4-*tert*-butylphenol (0.083 g, 0.500 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2.5 mL) nach AV2 gewonnen und als weißer Feststoff nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Diethylether/Pentan = 6:1) erhalten (0.042 g, 0.105 mmol, 23%).

Schmelzpunkt : 163.7 °C.

¹H-NMR (600 MHz, C₃D₆O) : δ = 9.77 (s, 1 H), 8.77 (s, 1 H), 8.51 (s, 1 H), 8.35 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.14 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 7.84 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.72 (s, 1 H), 7.17 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 6.91 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 2.06-2.04 (m, 9 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 164.4, 154.1, 146.7, 142.7, 135.5, 131.1, 129.8, 129.0, 125.3, 125.3, 123.4, 120.2, 117.3, 33.7, 29.2 (3 C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, C₃D₆O) : δ = 83.3 (quin, J = 158.4 Hz, 1 F), 61.9 (dd, J = 28.2, 157.8 Hz, 4 F) ppm.

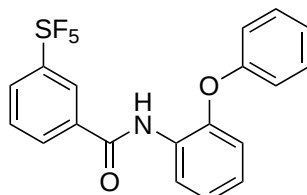
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3406, 3200, 2967, 2870, 2324, 2191, 2109, 1980, 1723, 1647, 1597, 1539, 1504, 1477, 1429, 1361, 1312, 1280, 1243, 1199, 1116, 1026, 921, 835, 743, 712, 684 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 396 ($[M]^+$, 100), 380 (35), 362 (26), 231 (88), 204 (5), 164 (24).

CHN-Analyse (C₁₇H₁₈F₅NSO₂) :

Berechnet C 51.64, H 4.59, N 3.54; gefunden C 51.72, H 4.82, N 3.43.

7.3.3.12. 3-Pentafluorsulfanyl-*N*-(2-phenoxyphenyl)benzamid (48h)



48h

Nach AV2 wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.125 g, 0.469 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Phenoxyanilin (0.096 g, 0.516 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2.5 mL) umgesetzt. Das Amid (**48h**) wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Essigsäureethylester = 3:1) als gelbes Öl erhalten (0.152 g, 0.365 mmol, 78%).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.56 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.47 (s, 1 H), 8.22 (s, 1 H), 7.91 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.56 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.38 (dt, J = 1.2, 7.2 Hz, 2 H), 7.20 (dt, J = 1.2, 7.2 Hz, 1 H), 7.19 (dt, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 7.11 (dt, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 7.01 (dd, J = 1.2, 7.2 Hz, 2 H), 6.94 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.3, 157.5, 145.9, 135.9, 130.1, 129.7, 129.3, 128.9, 128.9, 125.3, 125.2, 124.3, 124.1, 122.6, 121.2, 118.2, 117.0, 116.4 ppm.

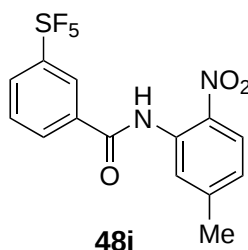
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 83.0 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.8 (dd, J = 28.2, 156.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3214, 3051, 2847, 2299, 2028, 1650, 1593, 1530, 1489, 1310, 1219, 1099, 824, 747, 676 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 416 ($[M]^+$, 85), 398 (10), 322 (100), 288 (5), 231 (75), 184 (10).

CHN-Analyse (C₁₉H₁₄F₅NSO₂) :

Berechnet C 54.94, H 3.40, N 3.37; gefunden C 54.69, H 3.57, N 3.24.

7.3.3.13. N-(5-Methyl-2-nitrophenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (48i)

Amid (**48i**) wurde gemäß AV2 aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 5-Methyl-2-nitroanilin (0.063 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) wurde die Zielverbindung als gelber Feststoff isoliert (0.118 g, 0.310 mmol, 83%).

Schmelzpunkt : 139.3 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 11.53 (s, 1 H), 8.80 (s, 1 H), 8.45 (s, 1 H), 8.20 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.09 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.99 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.68 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.07 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 2.50 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.7, 154.5, 148.5, 135.1, 134.7, 134.4, 129.7, 129.6, 129.4, 126.0, 125.8, 124.8, 122.0, 22.2 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.6 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.3 (dd, J = 28.2, 160.2 Hz, 4 F) ppm.

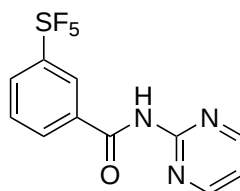
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3336, 3102, 2928, 2331, 2192, 2086, 1688, 1593, 1488, 1439, 1321, 1255, 1170, 1098, 998, 915, 817, 749, 684 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 383 ($[M]^+$, 36), 365 (5), 336 (78), 231 (100), 204 (11).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₁F₅N₂SO₃) :

Berechnet C 43.98, H 2.90, N 7.33; gefunden C 43.83, H 2.96, N 7.22.

7.3.3.14. 3-Pentafluorsulfanyl-*N*-(pyrimidin-2-yl)benzamid (48j)



48j

Die Reaktion von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Aminopyrimidin (0.039 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) lieferte das Amid (**48j**) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Essigsäureethylester) als gelben Feststoff (0.046 g, 0.140 mmol, 37%).

Schmelzpunkt : 110.0 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 9.64 (s, 1 H), 8.66 (d, J = 4.8 Hz, 1 H), 8.38 (s, 1 H), 8.13 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 7.95 (d, J = 4.8 Hz, 1 H), 7.61 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.58 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.11 (t, J = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 169.0, 163.5, 159.0, 157.4, 153.9, 135.1, 130.4, 129.5, 129.0, 125.5, 117.2 ppm.

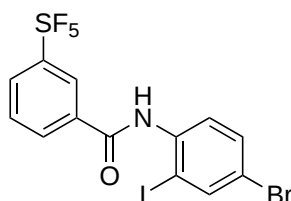
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.9 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.6 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3254, 3163, 3080, 2924, 2855, 2193, 2083, 2012, 1927, 1691, 1580, 1521, 1483, 1430, 1331, 1277, 1247, 1178, 1129, 1102, 994, 917, 833, 746, 722, 684 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 326 ($[M]^+$, 43), 308 (10), 248 (5), 231 (47).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₁H₈F₅N₃SONa ($[M + Na]^+$): 348.0200; gefunden 348.0204.

7.3.3.15. *N*-(4-Brom-2-iodphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**49a**)**49a**

Gemäß AV2 wurde aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 4-Brom-2-iodanilin (0.130 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) das Amid (**49a**) gewonnen und durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) als gelber Feststoff erhalten (0.179 g, 0.339 mmol, 90%).

Schmelzpunkt : 162.4 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.38 (s, 1 H), 8.31 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 8.23 (s, 1 H), 8.06 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.98 (dd, J = 1.6, 5.2 Hz, 1 H), 7.95 (s, 1 H), 7.66 (t, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.54 (dd, J = 1.6, 5.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.2, 154.4, 140.5, 136.9, 135.2, 132.5, 129.5, 129.5, 125.4, 125.4, 122.5, 118.1, 90.6 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.7 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.6 (dd, J = 18.8, 160.2 Hz, 4 F) ppm.

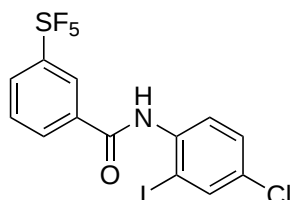
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3280, 3015, 2294, 2071, 1993, 1907, 1740, 1653, 1567, 1515, 1368, 1300, 1232, 1086, 1024, 920, 819, 727, 678 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 529 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 46), 527 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 45), 510 (33), 403 (57), 401 (95), 247 (6), 231 (15), 128 (23).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅BrINSO) :

Berechnet C 29.57, H 1.53, N 2.65; gefunden C 29.97, H 1.80, N 2.67.

7.3.3.16. N-(4-Chlor-2-iodphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (49b)



49b

3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 4-Chlor-2-iodanilin (0.109 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) lieferten der AV2 folgend das Amid (**49b**). Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) wurde dieses als weißer Feststoff erhalten (0.169 g, 0.349 mmol, 93%).

Schmelzpunkt : 164.5 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.37 (s, 1 H), 8.33 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 8.22 (s, 1 H), 8.05 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.97 (dd, J = 1.2, 5.6 Hz, 1 H), 7.80 (s, 1 H), 7.65 (t, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.38 (dd, J = 1.2, 5.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.2, 154.4, 137.9, 136.4, 135.2, 130.6, 129.6, 129.5, 129.4, 125.4, 125.4, 122.2, 90.2 ppm.

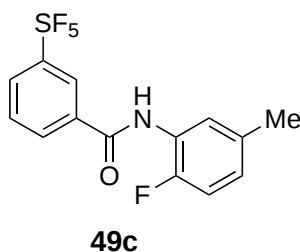
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.7 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.6 (dd, J = 18.8, 160.2 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3300, 3087, 2331, 2189, 2119, 1992, 1643, 1567, 1520, 1476, 1374, 1287, 1099, 1033, 950, 916, 832, 740, 674 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 483 ($[M]^+$, 2), 356 (30), 231 (100), 204 (15), 128 (11).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅ClINSO) :

Berechnet C 32.29, H 1.67, N 2.90; gefunden C 32.53, H 1.79, N 2.87.

7.3.3.17. *N*-(2-Fluor-5-methylphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**49c**)

Das Amid (**49c**) wurde ausgehend von AV2 aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.216 g, 0.809 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Fluor-5-methylanilin (0.111 g, 0.890 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (4 mL) hergestellt und als weißer Feststoff nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) isoliert (0.269 g, 0.757 mmol, 94%).

Schmelzpunkt : 124.4 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.29 (s, 1 H), 8.14 (s, 1 H), 8.08 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.95 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.90 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.56 (t, J = 5.6 Hz, 1 H), 6.97 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 2.31 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.6, 154.1, 152.1, 150.5, 135.4, 134.4, 134.3, 129.6, 129.1, 125.3, 125.2, 122.7, 114.3 (d, J_{C-F} = 213.0 Hz), 20.9 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.8 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 15.3, 162.0 Hz, 4 F), -134.5 (s, 1 F) ppm.

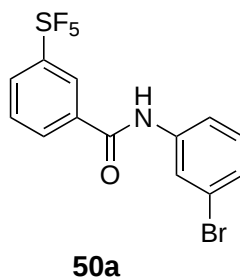
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3190, 3061, 3018, 2294, 2113, 2010, 1916, 1742, 1656, 1607, 1532, 1495, 1429, 1381, 1310, 1266, 1212, 1168, 1105, 1041, 927, 868, 813, 750, 682 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 356 ($[M]^+$, 2), 231 (45), 230 (100), 204 (13), 128 (5).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₁F₆NSO) :

Berechnet C 47.33, H 3.12, N 3.94; gefunden C 47.46, H 3.12, N 3.91.

7.3.3.18. N-(3-Bromphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50a)



Der AV2 folgend wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 3-Bromanilin (0.107 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) wurde das Amid (**50a**) (0.090 g, 0.223 mmol, 40%) als weißer Feststoff isoliert.

Schmelzpunkt : 152.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.24 (s, 1 H), 7.98 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.95 (s, 1 H), 7.94 (t, J = 9.0 Hz, 1 H), 7.87 (s, 1 H), 7.60 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.55 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 7.30 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.25 (d, J = 9.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.8, 154.2, 138.5, 135.4, 130.4, 129.9, 129.4, 129.2, 128.1, 124.9, 123.4, 122.7, 118.9 ppm.

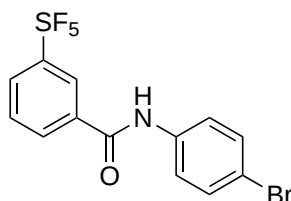
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.9 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3289, 3113, 2923, 2321, 1735, 1655, 1587, 1530, 1477, 1405, 1309, 1256, 1131, 1100, 1072, 996, 920, 857, 823, 777, 720, 680 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 404 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 32), 402 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 32), 231 (100), 204 (10).

CHN-Analyse (C₁₃H₉F₅BrNSO) :

Berechnet C 38.82, H 2.26, N 3.48; gefunden C 38.88, H 2.42, N 3.41.

7.3.3.19. N-(4-Bromphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50b)**50b**

Gemäß AV2 wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 4-Bromanilin (0.071 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) zum Amid (**50b**) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Essigsäureethylester = 2:1) wurde dieses als weißer Feststoff isoliert (0.145 g, 0.361 mmol, 96%).

Schmelzpunkt : 209.1 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.26 (s, 1 H), 8.00 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.96 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.79 (s, 1 H), 7.63 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.54 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.51 (d, J = 9.0 Hz, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.6, 153.5, 138.3, 136.3, 131.6, 131.1, 129.6, 128.8, 128.8, 125.0, 125.0, 122.2, 116.1 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.9 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.8 (dd, J = 28.2, 160.2 Hz, 4 F) ppm.

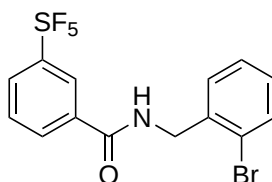
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3852, 3241, 3103, 2929, 2664, 2290, 2109, 2010, 1888, 1739, 1651, 1598, 1529, 1486, 1387, 1321, 1230, 1104, 1067, 1006, 919, 813, 725 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 404 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 3), 402 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 3), 401 (10), 231 (75), 204 (15), 169 (50).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₉F₅BrNSONa ($[M + \text{Na}]^+$): 423.9401; gefunden 423.9393.

7.3.3.20. N-(2-Brombenzyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50c)



50c

Ausgehend von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brombenzylanilin (0.078 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) wurde das Amid (**50c**) (0.092 g, 0.222 mmol, 58%) nach AV2 hergestellt. Der braune Feststoff wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) isoliert.

Schmelzpunkt : 152.4 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.21 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 8.20 (s, 1 H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.52 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.45 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 7.29 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 7.17 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 6.73 (s, 1 H), 4.70 (d, J = 6.0 Hz, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 165.2, 153.2, 136.6, 135.2, 132.9, 130.8, 129.6, 129.5, 129.1, 128.8, 127.8, 125.1, 123.8, 44.6 ppm.

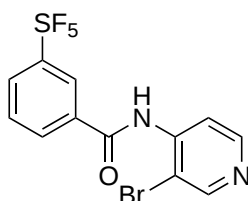
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.1 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.8 (dd, J = 18.4, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3234, 3072, 2930, 2874, 2313, 2135, 2038, 1926, 1736, 1631, 1552, 1445, 1363, 1304, 1220, 1168, 1100, 1064, 1028, 977, 831, 753, 703 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 418 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 1), 416 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 1), 336 (100), 260 (2), 231 (8).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₁F₅BrNSO) :

Berechnet C 40.40, H 2.66, N 3.37; gefunden C 40.68, H 2.82, N 3.33.

7.3.3.21. *N*-(3-Brompyridin-4-yl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**50d**)**50d**

Gemäß der AV2 wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 4-Amino-3-brompyridin (0.072 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) zu Amid (**50d**) (0.149 g, 0.368 mmol, 98%) umgesetzt. Der weiße Feststoff wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) isoliert.

Schmelzpunkt : 137.7 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.70 (s, 1 H), 8.55 (s, 1 H), 8.51 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 8.34 (s, 1 H), 8.02 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 8.00 (d, J = 3.6 Hz, 1 H), 7.98 (d, J = 3.6 Hz, 1 H), 7.67 (t, J = 9.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.5, 154.5, 151.6, 149.9, 142.0, 134.6, 130.0, 129.7, 129.5, 125.6, 114.8, 111.0 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.4 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 27.6, 179.4 Hz, 4 F) ppm.

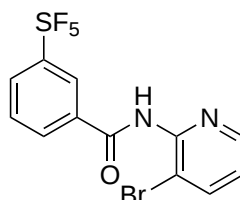
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3399, 3052, 2319, 2110, 1691, 1577, 1502, 1401, 1306, 1258, 1179, 1094, 1018, 912, 821, 725, 675 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 405 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 4), 403 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 4), 323 (93), 231 (100), 204 (20), 95 (18).

CHN-Analyse (C₁₂H₈F₅BrN₂SO) :

Berechnet C 35.75, H 2.00, N 6.95; gefunden C 35.96, H 2.09, N 6.83.

7.3.3.22. N-(4-Brompyridin-5-yl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50e)



50e

Nach AV2 wurde das Amid (**50e**) aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Amino-3-brompyridin (0.072 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) gewonnen. Dieses wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Diethylether) als gelber Feststoff erhalten (0.151 g, 0.373 mmol, 99%).

Schmelzpunkt : 146.8 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.33 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 8.14 (s, 1 H), 8.01 (dd, J = 2.4, 12.0 Hz, 1 H), 7.91 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 7.86 (dd, J = 2.4, 12.0 Hz, 1 H), 7.50 (t, J = 12.0 Hz, 1 H), 7.16 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 7.14 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 170.2, 154.0, 153.8, 151.0, 148.4, 142.7, 131.6, 129.7, 129.2, 126.6, 125.0, 119.0 ppm.

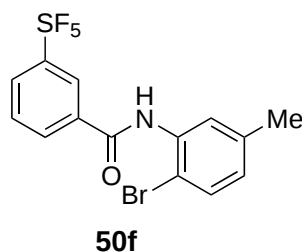
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.5 (quin, J = 160.8 Hz, 1 F), 62.6 (d, J = 27.6, 184.8 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3077, 1701, 1599, 1569, 1423, 1283, 1239, 1138, 1056, 1026, 955, 909, 828, 740, 692, 662 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 405 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 2), 403 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 2), 231 (100), 204 (18), 95 (5).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₂H₈F₅BrN₂SONa ($[M + \text{Na}]^+$): 424.9353; gefunden 424.9349.

7.3.3.23. *N*-(2-Brom-5-methylphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**50f**)

Die Reaktion von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-methylanilin (0.115 g, 0.519 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) lieferte das Amid (**50f**) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Essigsäureethylester = 10:1) als weißen Feststoff (0.214 g, 0.516 mmol, 92%).

Schmelzpunkt : 131.7 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.37 (s, 1 H), 8.34 (s, 1 H), 8.26 (s, 1 H), 8.00 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.92 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.60 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 6.82 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 2.33 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 163.1, 154.3, 138.8, 135.5, 134.7, 131.8, 129.4, 129.2, 126.8, 125.5, 125.4, 122.6, 110.8, 21.2 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.9 (quin, J = 161.1 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 19.5, 159.9 Hz, 4 F) ppm.

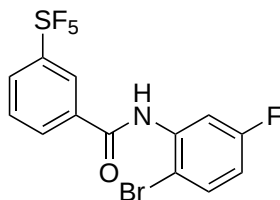
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3290, 3061, 2979, 2924, 2288, 2071, 1900, 1749, 1651, 1579, 1526, 1458, 1410, 1304, 1178, 1142, 1103, 1033, 953, 916, 819, 754, 713, 667 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 418 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 12), 416 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 13), 336 (100), 231 (48), 204 (9).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₁F₅BrNSO) :

Berechnet C 40.40, H 2.66, N 3.37; gefunden C 40.35, H 2.73, N 3.33.

7.3.3.24. N-(2-Brom-5-fluorphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50g)



50g

Die Reaktion von 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-fluoranilin (0.118 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) lieferte das Amid (**50g**). Dieses wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 5:1) als weißer Feststoff erhalten (0.169 g, 0.401 mmol, 71%).

Schmelzpunkt : 118.2 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.45 (s, 1 H), 8.33 (s, 1 H), 7.96 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.71 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.50 (dd, J = 3.2, 5.6 Hz, 1 H), 6.77 (dd, J = 3.2, 5.6 Hz, 1 H), 6.74 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.3, 160.9, 154.4, 136.3, 135.1, 132.9, 129.5 (d, J_{C-F} = 245.0 Hz), 125.4, 112.8, 112.6, 109.4, 109.1, 107.6 ppm.

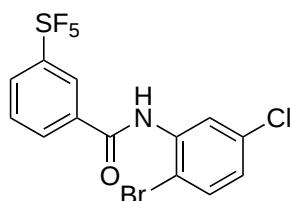
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.7 (quin, J = 161.6 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 18.4, 160.0 Hz, 4 F), -110.5 (s, 1 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3293, 3184, 3098, 2665, 2294, 2067, 1994, 1930, 1753, 1654, 1595, 1524, 1459, 1422, 1297, 1263, 1168, 1100, 1034, 980, 917, 808, 764, 713, 662 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 422 ($[M(^{81}Br)]^+$, 20), 420 ($[M(^{79}Br)]^+$, 20), 402 (5), 400 (3), 340 (100), 231 (84), 204 (16), 188 (6).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₉F₆BrNSO ($[M + H]^+$): 419.9487; gefunden 419.9486.

7.3.3.25. N-(2-Brom-5-chlorphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50h)**50h**

Nach AV2 wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-chloranilin (0.128 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether = 4:1) wurde die Zielverbindung (**50h**) als weißer Feststoff isoliert (0.209 g, 0.479 mmol, 85%).

Schmelzpunkt : 153.9 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.61 (s, 1 H), 8.39 (s, 1 H), 8.34 (s, 1 H), 8.00 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.97 (dd, J = 1.8, 7.8 Hz, 1 H), 7.65 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.05 (dd, J = 1.8, 7.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.2, 154.4, 136.0, 135.1, 134.5, 132.8, 129.6, 129.5, 125.7, 125.4, 121.6, 111.4, 83.7 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.6 (quin, J = 159.2 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 18.4, 160.0 Hz, 4 F) ppm.

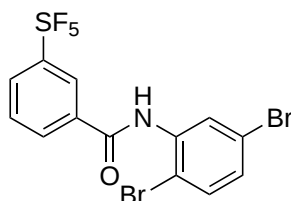
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3814, 3284, 3097, 2919, 2662, 2217, 2108, 1982, 1933, 1754, 1652, 1575, 1514, 1455, 1402, 1301, 1182, 1141, 1096, 1031, 931, 808, 753, 692, 664 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 438 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 20), 436 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 14), 356 (95), 231 (100), 204 (22).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅ClBrNSO) :

Berechnet C 35.76, H 1.85, N 3.21; gefunden C 35.63, H 1.90, N 3.10.

7.3.3.26. N-(2,5-Dibromphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50i)



50i

Amid (**50i**) wurde gemäß AV2 aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2,5-Dibromanilin (0.156 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) hergestellt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) als weißer Feststoff isoliert (0.138 g, 0.286 mmol, 51%).

Schmelzpunkt : 168.1 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.74 (s, 1 H), 8.39 (s, 1 H), 8.35 (s, 1 H), 7.99 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.97 (dd, J = 1.8, 7.8 Hz, 1 H), 7.62 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.44 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.18 (dd, J = 1.8, 7.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 163.2, 154.4, 136.2, 135.1, 133.0, 130.8, 129.6, 129.2, 128.7, 125.4, 124.5, 122.2, 112.2 ppm.

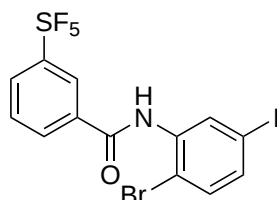
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.6 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.0 (dd, J = 17.4, 160.2 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3281, 3075, 2324, 2065, 1901, 1652, 1572, 1512, 1454, 1395, 1301, 1182, 1141, 1089, 1029, 928, 812, 755, 731, 664 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 482 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 5), 480 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 3), 402 (50), 400 (50), 273 (2), 250 (5), 231 (100), 204 (22).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₉F₅Br₂NSO ($[M + H]^+$): 479.8686; gefunden 479.8686.

7.3.3.27. *N*-(2-Brom-5-iodphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**50j**)**50j**

AV2 folgend wurde Amid (**50j**) aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-iodanilin (0.185 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) gewonnen und durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan/Essigsäureethylester = 3:1) als weißer Feststoff erhalten (0.254 g, 0.483 mmol, 86%).

Schmelzpunkt : 199.6 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 9.96 (s, 1 H), 8.48 (s, 1 H), 8.44 (s, 1 H), 8.26 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.78 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 7.76 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 7.65 (d, J = 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.7, 153.5, 138.9, 135.8, 132.4, 131.3, 129.0, 128.9, 125.1, 125.0, 123.4, 121.7, 100.2 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 83.4 (quin, J = 158.4 Hz, 1 F), 62.3 (dd, J = 28.2, 158.4 Hz, 4 F) ppm.

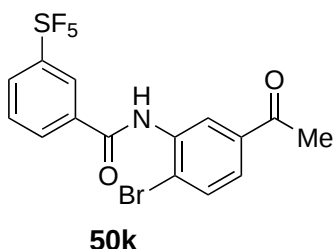
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3857, 3737, 3328, 3087, 2925, 2201, 1976, 1739, 1658, 1576, 1505, 1458, 1366, 1280, 1099, 1008, 821, 723, 680 cm⁻¹.

MS (ESI) : m/z (%) = 530 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 100), 528 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 88), 442 (8), 339 (10).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅BrINSO) :

Berechnet C 29.57, H 1.53, N 2.65; gefunden C 29.63, H 1.58, N 2.46.

7.3.3.28. N-(5-Acetyl-2-bromphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50k)



Amid (**50k**) wurde AV2 folgend aus 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 3-Amino-4-bromacetophenon (0.133 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) hergestellt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 1:1) als weißer Feststoff isoliert (0.220 g, 0.495 mmol, 88%).

Schmelzpunkt : 154.0 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 9.09 (s, 1 H), 8.48 (s, 1 H), 8.38 (s, 1 H), 8.05 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.99 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.70 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.67 (d, J = 2.0 Hz, 1 H), 7.65 (d, J = 2.0 Hz, 1 H), 2.64 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 196.9, 163.4, 154.5, 137.3, 135.5, 135.1, 132.7, 129.6, 129.4, 125.5, 125.5, 124.9, 121.8, 118.9, 26.6 ppm.

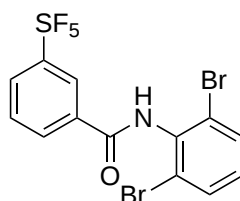
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.6 (quin, J = 161.6 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 18.0, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3808, 3278, 3105, 2922, 2216, 2107, 2019, 1983, 1912, 1684, 1653, 1576, 1524, 1454, 1412, 1363, 1309, 1285, 1219, 1129, 1096, 1026, 994, 930, 898, 813, 742, 707, 665 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 446 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 15), 444 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 14), 364 (98), 231 (100), 204 (15).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅ClBrNSO) :

Berechnet C 40.56, H 2.50, N 3.15; gefunden C 40.40, H 2.78, N 2.83.

7.3.3.29. *N*-(2,6-Dibromphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (**50I**)**50I**

3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2,6-Dibromanilin (0.156 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) wurden nach AV2 zum Amid (**50I**) umgesetzt. Die Zielverbindung wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) als weißer Feststoff erhalten (0.265 g, 0.550 mmol, 98%).

Schmelzpunkt : 188.1 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.47 (s, 1 H), 8.35 (s, 1 H), 8.24 (d, J = 11.4 Hz, 1 H), 8.07 (d, J = 12.0 Hz, 1 H), 7.98 (d, J = 11.4 Hz, 1 H), 7.61 (d, J = 12.0 Hz, 1 H), 7.56 (t, J = 11.4 Hz, 1 H), 7.09 (t, J = 12.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 163.4, 153.7, 135.6, 135.2, 133.0, 132.3, 131.2, 130.4, 129.9, 129.9, 129.2, 125.1, 124.6 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.8 (quin, J = 160.4 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 27.6, 145.8 Hz, 4 F) ppm.

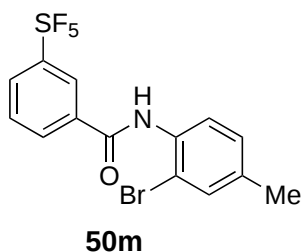
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3871, 3458, 3242, 3087, 2928, 2502, 2212, 2111, 1937, 1738, 1646, 1514, 1433, 1367, 1285, 1216, 1104, 916, 817, 728, 673 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 482 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 2), 480 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 1), 402 (100), 400 (93), 250 (5), 231 (58), 204 (12).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅Br₂NSO) :

Berechnet C 32.46, H 1.68, N 2.91; gefunden C 32.59, H 1.73, N 2.51.

7.3.3.30. N-(2-Brom-4-methylphenyl)-3-pentafluorsulfanylbenzamid (50m)



Nach AV2 wurden 3-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.100 g, 0.375 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-4-methylanilin (0.077 g, 0.413 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (2 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) wurde die Zielverbindung (**50m**) als weißer Feststoff isoliert (0.155 g, 0.374 mmol, 99%).

Schmelzpunkt : 138.7 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.35 (s, 1 H), 8.28 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 8.01 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.94 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.61 (t, J = 5.2 Hz, 1 H), 7.39 (s, 1 H), 7.15 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 2.27 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.1, 154.3, 132.5, 129.4, 129.4, 129.2, 129.1, 125.4, 125.3, 121.9, 114.0, 20.5 ppm.

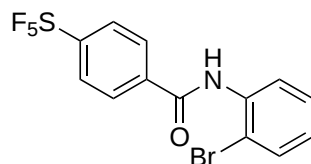
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.9 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 18.8, 160.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3273, 3042, 2920, 2852, 2111, 1909, 1733, 1648, 1603, 1579, 1527, 1483, 1385, 1298, 1261, 1130, 1094, 1040, 1000, 953, 917, 870, 829, 801, 751, 710, 663 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 418 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 15), 416 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 30), 336 (100), 231 (6).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₁F₅BrNSO) :

Berechnet C 40.40, H 2.66, N 3.37; gefunden C 40.33, H 2.99, N 3.28.

7.3.3.31. N-(2-Bromphenyl)-4-pentafluorsulfanylbenzamid (51a)**51a**

Die Reaktion von 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.160 g, 0.600 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Bromanilin (0.114 g, 0.660 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) lieferte das Amid (**51a**) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Essigsäureethylester = 5:1) als weißen Feststoff (0.166 g, 0.413 mmol, 69%).

Schmelzpunkt : 150.0 °C.

¹H-NMR (600 MHz, C₃D₆O) : δ = 8.32 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.24 (s, 1 H), 7.84 (d, J = 9.6 Hz, 2 H), 7.73 (d, J = 9.6 Hz, 2 H), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.20 (t, J = 8.4 Hz, 1 H), 6.88 (t, J = 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 158.1, 151.4, 132.2, 130.0, 127.1, 132.4 (2 C), 122.4, 121.6, 121.5 (2 C), 116.6, 108.7 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.2 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.7 (d, J = 156.9 Hz, 4 F) ppm.

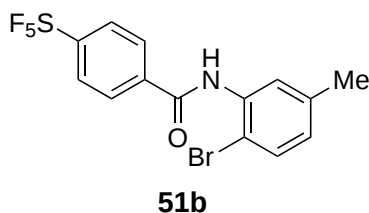
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3259, 3046, 2320, 2180, 2084, 2017, 1974, 1924, 1740, 1652, 1583, 1530, 1469, 1437, 1310, 1263, 1199, 1162, 1092, 1026, 947, 912, 826, 753, 694 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 404 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 23), 402 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 24), 385 (6), 383 (5), 322 (100), 231 (93), 204 (6), 196 (7).

CHN-Analyse (C₁₄H₉F₅BrNSO) :

Berechnet C 38.82, H 2.26, N 3.48; gefunden C 38.72, H 2.40, N 3.21.

7.3.3.32. N-(2-Brom-5-methylphenyl)-4-pentafluorsulfanylbenzamid (51b)



4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.160 g, 0.600 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-methylanilin (0.123 g, 0.660 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) wurden nach AV2 zum Amid (**51b**) umgesetzt. Die Zielverbindung wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 5:1) als weißer Feststoff erhalten (0.116 g, 0.278 mmol, 46%).

Schmelzpunkt : 150.3 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.37 (s, 1 H), 8.30 (s, 1 H), 8.00 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.88 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.42 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 6.85 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 2.34 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.2, 156.2, 138.9, 137.4, 134.8, 131.8 (2 C), 127.5 (2 C), 126.8, 126.6, 122.4, 110.7, 21.3 ppm.

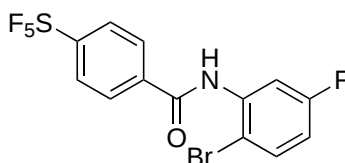
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.7 (quin, J = 160.8 Hz, 1 F), 62.6 (dd, J = 18.4, 159.2 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3940, 3741, 3297, 3022, 2594, 2349, 2156, 1741, 1663, 1580, 1534, 1452, 1409, 1300, 1094, 1030, 950, 822 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 419 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 57), 417 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 55), 398 (5), 336 (100), 231 (78), 204 (7).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₄H₁₂F₅BrNSO ($[M]^+$): 415.9738; gefunden 415.9738.

7.3.3.33. *N*-(2-Brom-5-fluorphenyl)-4-pentafluorsulfanylbenzamid (**51c**)**51c**

Amid (**51c**) wurde gemäß AV2 aus 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-fluoranilin (0.118 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether = 4:1) wurde die Zielverbindung als weißer Feststoff erhalten (0.202 g, 0.482 mmol, 86%).

Schmelzpunkt : 147.1 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.55 (s, 1 H), 8.40 (dd, J = 3.0, 10.8 Hz, 1 H), 8.00 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.92 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.54 (dd, J = 3.0, 10.8 Hz, 1 H), 6.80 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 163.3, 161.4, 156.4, 137.0, 136.3, 132.8 (2 C), 127.6 (2 C), 126.8 (d, J_{C-F} = 244.5 Hz), 112.7, 109.1, 107.5 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 82.5 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.3 (dd, J = 27.6, 159.6 Hz, 4 F), -110.4 (s, 1 F) ppm.

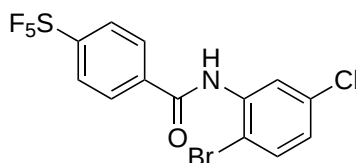
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3743, 3282, 3087, 2839, 2587, 2181, 2062, 1933, 1800, 1666, 1596, 1534, 1462, 1419, 1296, 1167, 1095, 1033, 956, 821, 753, 697 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 422 ($[M(^{81}Br)]^+$, 17), 420 ($[M(^{79}Br)]^+$, 16), 340 (100), 231 (51), 204 (5).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₉F₆BrNSO ($[M + H]^+$): 419.9487; gefunden 419.9489.

7.3.3.34. N-(2-Brom-5-chlorphenyl)-4-pentafluorsulfanylbenzamid (51d)



51d

Amid (**51d**) wurde aus 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-chloranilin (0.128 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) gewonnen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) wurde die Zielverbindung als weißer Feststoff erhalten (0.226 g, 0.517 mmol, 92%).

Schmelzpunkt : 147.6 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.58 (s, 1 H), 8.40 (s, 1 H), 7.99 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.89 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.49 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.01 (d, J = 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 163.2, 156.4, 136.9, 136.0, 134.5, 132.8 (2 C), 127.6 (2 C), 126.8, 125.7, 121.6, 111.4 ppm.

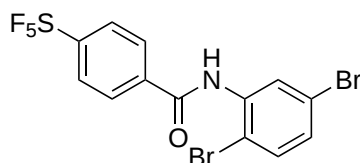
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 82.5 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.2 (dd, J = 18.8, 160.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3296, 3026, 2335, 1741, 1663, 1578, 1523, 1401, 1292, 1094, 1031, 942, 818, 666 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 437 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 42), 435 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 30), 418 (10), 416 (6), 358 (81), 356 (100), 248 (6), 231 (85), 204 (9), 128 (6).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₉F₅ClBrNSO ($[M]^+$): 435.9191; gefunden 435.9190.

7.3.3.35. N-(2,5-Dibromphenyl)-4-pentafluorsulfanylbenzamid (51e)**51e**

Gemäß AV2 wurden 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2,5-Dibromanilin (0.156 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) zum Amid (**51e**) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) wurde dieses als weißer Feststoff isoliert (0.071 g, 0.147 mmol, 26%).

Schmelzpunkt : 138.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, C₃D₆O) : δ = 9.31 (s, 1 H), 8.33 (s, 1 H), 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 8.10 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 163.8, 155.7, 137.7, 137.4, 134.1 (2 C), 129.6, 128.5 (2 C), 126.4, 126.4, 120.8, 115.8 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, C₃D₆O) : δ = 83.0 (quin, J = 158.4 Hz, 1 F), 62.0 (dd, J = 27.8, 157.8 Hz, 4 F) ppm.

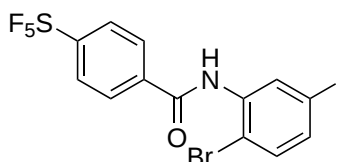
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3278, 3093, 2923, 2164, 2019, 1984, 1658, 1573, 1522, 1453, 1396, 1296, 1094, 1030, 960, 822, 760, 728, 669 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 481 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 4), 479 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 2), 402 (33), 400 (35), 231 (100), 204 (8).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₈F₅Br₂NSONa ($[M + \text{Na}]^+$): 501.8506; gefunden 501.8506.

7.3.3.36. N-(2-Brom-5-iodphenyl)-4-pentafluorsulfanylbenzamid (51f)



51f

Der AV2 folgend wurde das Amid (**51f**) aus 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 2-Brom-5-iodanilin (0.185 g, 0.619 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) gewonnen und durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 4:1) als weißer Feststoff erhalten (0.268 g, 0.509 mmol, 90%).

Schmelzpunkt : 186.2 °C.

¹H-NMR (600 MHz, C₃D₆O) : δ = 7.98 (s, 1 H), 7.74 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.69 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.67 (s, 1 H), 7.40 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 7.34 (d, J = 9.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, C₃D₆O) : δ = 163.7, 158.5, 131.9, 131.7, 127.5, 126.2 (2 C), 122.3 (2 C), 121.5, 120.0, 116.1, 96.0 ppm.

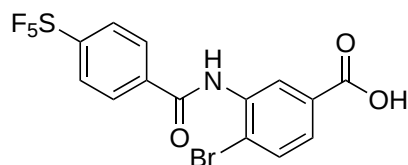
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.1 (quin, J = 160.2 Hz, 1 F), 62.7 (dd, J = 27.3, 159.9 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3327, 3092, 2924, 2104, 1988, 1927, 1739, 1656, 1577, 1517, 1493, 1457, 1368, 1294, 1246, 1092, 1008, 959, 812, 756, 719, 660 cm⁻¹.

MS (ESI) : m/z (%) = 530 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 100), 528 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 90), 231 (6).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅BrINSO) :

Berechnet C 29.57, H 1.53, N 2.65; gefunden C 29.75, H 1.65, N 2.46.

7.3.3.37. N-(5-Brom-2-carboxyphenyl)-4-pentafluorsulfanylbenzamid (51g)**51g**

Ausgehend von 4-Pentafluorsulfanylbenzoylchlorid (0.150 g, 0.563 mmol, 1.0 Äquiv.) und 3-Amino-4-brombenzoesäure (0.134 g, 0.613 mmol, 1.1 Äquiv.) in Aceton (3 mL) wurde das Amid (**51g**) (0.172 g, 0.387 mmol, 69%) nach AV2 hergestellt. Der weiße Feststoff wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Diethylether) isoliert.

Schmelzpunkt : 238.4 °C.

¹H-NMR (400 MHz, C₃D₆O) : δ = 9.41 (s, 1 H), 8.67 (s, 1 H), 8.27 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 8.09 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.85 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₃D₆O) : δ = 165.7, 163.8, 137.8, 136.4, 133.0 (2 C), 130.7, 128.5 (2 C), 127.8, 126.8, 126.4, 122.6 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.0 (quin, J = 158.8 Hz, 1 F), 62.0 (dd, J = 18.8, 158.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3946, 3741, 3323, 3004, 2604, 2183, 2045, 1983, 1680, 1577, 1532, 1423, 1245, 1096, 1026, 940, 820 cm⁻¹.

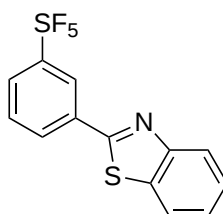
MS (EI) : m/z (%) = 447 ($[M(^{81}\text{Br})]^+$, 7), 445 ($[M(^{79}\text{Br})]^+$, 6), 366 (100), 231 (93), 204 (6), 104 (15).

CHN-Analyse (C₁₄H₉F₅BrNSO₃) :

Berechnet C 37.69, H 2.03, N 3.14; gefunden C 38.09, H 2.18, N 3.07.

7.3.4. Synthese der 2-[3-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazolen

7.3.4.1. 2-[3-(Pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazol (52a)



52a

Gemäß AV3 wurde das Benzothiazol (**52a**) ausgehend von Amid (**47a**) (0.050 g, 0.124 mmol, 1.0 Äquiv.), Na₂S (0.029 g, 0.372 mmol, 3.0 Äquiv.) und CuI (0.002 g, 0.012 mmol, 0.1 Äquiv.) in DMF (1 mL) und unter Verwendung von konzentrierter HCl(aq.) (0.4 mL) als weißer Feststoff erhalten (0.028 g, 0.082 mmol, 69%). Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan/Diethylether = 3:1).

Schmelzpunkt : 110.8 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.52 (s, 1 H), 8.15 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.08 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.91 (dd, J = 1.2, 8.0 Hz, 1 H), 7.85 (dd, J = 1.2, 8.0 Hz, 1 H), 7.58 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.51 (dt, J = 1.2, 8.0 Hz, 1 H), 7.41 (dt, J = 1.2, 8.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 165.4, 154.5, 153.9, 135.1, 134.5, 130.3, 129.4, 127.8, 126.7, 125.8, 124.8, 123.6, 121.7 ppm.

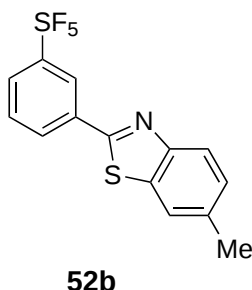
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.3 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 18.8, 160.0 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3096, 2924, 2323, 2087, 1915, 1723, 1579, 1427, 1310, 1235, 1177, 1108, 988, 818, 756, 673 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 338 ($[M]^+$, 100), 210 (42).

CHN-Analyse (C₁₃H₈F₅NS₂) :

Berechnet C 46.29, H 2.39, N 4.15; gefunden C 46.36, H 2.45, N 4.09.

7.3.4.2. 6-Methyl-2-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazol (52b)

Das Amid (**50m**) (0.087 g, 0.210 mmol, 1.0 Äquiv.), Na₂S (0.049 g, 0.630 mmol, 3.0 Äquiv.) und CuI (0.004 g, 0.021 mmol, 0.1 Äquiv.) in DMF (2 mL) sowie konzentrierte HCl(aq.) (0.8 mL) wurden gemäß AV3 umgesetzt und das Benzothiazol (**52b**) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 4:1) als weißer Feststoff isoliert (0.011 g, 0.032 mmol, 15%).

Schmelzpunkt : 122.8 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.51 (s, 1 H), 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.98 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.85 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 7.72 (s, 1 H), 7.59 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.34 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1 H), 2.51 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 164.3, 154.5, 152.0, 136.1, 135.2, 134.7, 130.2, 129.4, 128.3, 127.6, 124.7, 123.1, 121.4, 21.6 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 83.4 (quin, J = 159.6 Hz, 1 F), 62.5 (dd, J = 28.2, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

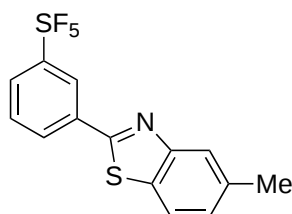
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3100, 2961, 2928, 2856, 2321, 2041, 2002, 1899, 1723, 1686, 1598, 1576, 1505, 1477, 1447, 1418, 1308, 1255, 1230, 1208, 1176, 1112, 987, 960, 900, 833, 798, 732, 678, 656 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 352 ($[M]^+$, 55), 224 (29), 209 (19), 128 (6), 78 (47).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₄H₁₁F₅NS₂ ($[M + H]^+$): 352.0248; gefunden 352.0250.

7.3.4.3. 5-Methyl-2-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazol (52c)



52c

Der AV3 folgend wurden aus Amid (**50f**) (0.366 g, 0.882 mmol, 1.0 Äquiv.), Na₂S (0.207 g, 2.646 mmol, 3.0 Äquiv.) und CuI (0.017 g, 0.088 mmol, 0.1 Äquiv.) in DMF (6 mL) und konzentrierter HCl(aq.) (2.4 mL) das Benzothiazol (**52c**) hergestellt. Dieses wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) als gelber Feststoff isoliert (0.026 g, 0.074 mmol, 8%).

Schmelzpunkt : 98.8 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.50 (s, 1 H), 8.16 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.89 (s, 1 H), 7.85 (dd, J = 2.0, 8.4 Hz, 1 H), 7.79 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.59 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.26 (dd, J = 2.0, 8.4 Hz, 1 H), 2.51 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 165.4, 154.3, 153.6, 136.8, 134.7, 132.0, 130.3, 129.4, 127.7, 127.5, 124.8, 123.5, 121.1, 21.5 ppm.

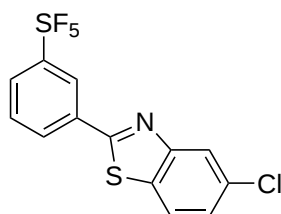
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.4 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.9 (dd, J = 18.4, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 2927, 2317, 2087, 1896, 1680, 1592, 1504, 1444, 1249, 1116, 1006, 821, 698 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 352 ($[M]^+$, 100), 224 (31), 209 (11), 78 (9).

CHN-Analyse (C₁₄H₁₀F₅S₂N) :

Berechnet C 47.86, H 2.87, N 3.99; gefunden C 47.85, H 3.17, N 3.59.

7.3.4.4. 5-Chlor-2-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazol (**52d**)**52d**

Das Benzothiazol (**52d**) wurde aus Amid (**50h**) (0.093 g, 0.212 mmol, 1.0 Äquiv.), Na₂S (0.050 g, 0.637 mmol, 3.0 Äquiv.) und CuI (0.004 g, 0.021 mmol, 0.1 Äquiv.) in DMF (2 mL) und konzentrierter HCl(aq.) (0.8 mL) der AV3 folgend gewonnen. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) als weißer Feststoff erhalten (0.029 g, 0.079 mmol, 38%).

Schmelzpunkt : 102.2 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.49 (s, 1 H), 8.13 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.06 (s, 1 H), 7.87 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 1 H), 7.80 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.59 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.38 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 167.2, 154.7, 154.5, 134.1, 133.3, 132.77, 130.4, 129.5, 128.2, 126.3, 124.9, 123.4, 122.4 ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.1 (quin, J = 161.2 Hz, 1 F), 62.4 (dd, J = 18.4, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

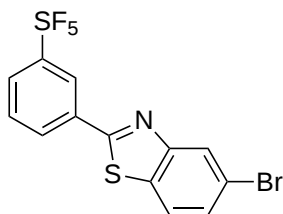
IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3083, 2929, 2311, 2096, 1889, 1724, 1544, 1424, 1252, 1090, 1001, 825, 713 cm⁻¹.

MS (EI) : m/z (%) = 371 ($[M]^+$, 100), 336 (5), 244 (63), 209 (31).

CHN-Analyse (C₁₃H₇F₅ClS₂N) :

Berechnet C 42.00, H 1.90, N 3.77; gefunden C 42.29, H 2.07, N 3.67.

7.3.4.5. 5-Brom-2-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazol (52e)



52e

Nach AV3 wurden Amid (**50i**) (0.129 g, 0.268 mmol, 1.0 Äquiv.), Na₂S (0.063 g, 0.805 mmol, 3.0 Äquiv.) und CuI (0.005 g, 0.027 mmol, 0.1 Äquiv.) in DMF (2 mL) und mit konzentrierter HCl(aq.) (0.8 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 3:1) wurde die Zielverbindung (**52e**) als weißer Feststoff isoliert (0.029 g, 0.070 mmol, 26%).

Schmelzpunkt : 116.5 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.48 (s, 1 H), 8.21 (s, 1 H), 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.85 (dd, *J* = 2.0, 8.4 Hz, 1 H), 7.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.58 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.52 (dd, *J* = 2.0, 8.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 167.0, 154.9, 154.3, 134.1, 133.8, 130.4, 129.5, 128.2, 126.4, 124.9, 122.7, 121.7, 120.3 ppm.

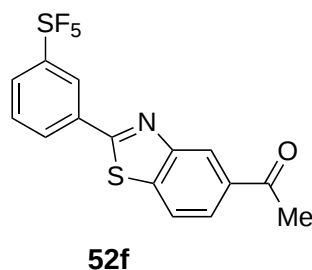
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) : δ = 83.2 (quin, *J* = 161.2 Hz, 1 F), 62.8 (dd, *J* = 18.4, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3365, 3082, 2316, 2091, 1701, 1605, 1426, 1303, 1252, 1100, 1002, 824, 713 cm⁻¹.

MS (EI) : *m/z* (%) = 416 ([*M*(⁸¹Br)]⁺, 100), 414 ([*M*(⁷⁹Br)]⁺, 90), 337 (7), 291 (25), 289 (24), 209 (22).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₃H₈F₅BrS₂N ([*M* + H]⁺): 415.9196; gefunden 415.9204.

7.3.4.6. 5-Acetyl-2-[3-(pentafluorsulfanyl)phenyl]benzothiazol (**52f**)

Nach AV3 wurden Amid (**50k**) (0.097 g, 0.218 mmol, 1.0 Äquiv.), Na₂S (0.051 g, 0.655 mmol, 3.0 Äquiv.) und CuI (0.004 g, 0.022 mmol, 0.1 Äquiv.) in DMF (2 mL) und mit konzentrierter HCl(aq.) (0.8 mL) zum Benzothiazol (**52f**) umgesetzt. Dieses wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Diethylether = 2:1) als weißer Feststoff erhalten (0.059 g, 0.156 mmol, 72%).

Schmelzpunkt : 135.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.66 (s, 1 H), 8.53 (s, 1 H), 8.17 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 8.07 (dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.89 (dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 7.62 (t, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 2.72 (s, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) : δ = 197.3, 166.9, 154.6, 153.8, 139.8, 136.0, 134.0, 133.0, 130.4, 129.6, 129.0, 128.3, 124.9, 121.9, 26.7 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) : δ = 83.2 (quin, *J* = 159.6 Hz, 1 F), 62.5 (dd, *J* = 27.6, 159.6 Hz, 4 F) ppm.

IR (KBr) : $\tilde{\nu}$ = 3839, 3344, 2923, 2676, 2321, 2071, 1988, 1735, 1680, 1592, 1478, 1417, 1354, 1244, 1110, 978, 822, 730, 682 cm⁻¹.

MS (EI) : *m/z* (%) = 380 (*[M]*⁺, 80), 364 (100), 336 (47), 252 (11), 209 (50).

HRMS (ESI) :

m/z berechnet für C₁₅H₁₀F₅NS₂ONa (*[M + Na]*⁺): 402.0022; gefunden 402.0016.

A. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
aq.	aquatisiert
Äquiv.	Äquivalent
Ar	Aryl oder Aromat
BF₃·OEt₃	Borontrifluorid-diethyletherat
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
Cy	Cyclo
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DG	dirigierende Gruppe
DMA	Dimethylacetamid
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DoM	dirigierte <i>ortho</i> -Metallierungsreaktion
E	Elektrophil

EI	Elektronenstoßionisation
engl.	englisch
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Essigester	Essigsäureethylester
Et	Ethyl
ET	Elektronentransfer
EtOH	Ethanol
Et₃N	Triethylamin
FG	funktionelle Gruppe
HA	Säure
HIV	Humane Immundefizienz-Virus
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
HSAB-Konzept	Harte und Weiche Säuren und Basen Konzept nach <i>Pearson</i>
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
LIC-KOR	Schlosser-Base
M	Metall
m	Multiplett
MAK	maximale Arbeitsplatz-Konzentration
Me	Methyl
MeOH	Methanol

A. Abkürzungsverzeichnis

NaOEt	Natriumethanolat
Ni(acac)₂	Nickel(II)acetylacetonat
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance)
Nu	Nukleophil
P(Cy)₃	Tricyclohexylphosphin
PdCl₂(dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]dichlorpalladium(II)
Pd(OAc)₂	Palladium(II)acetat
Ph	Phenyl
ppm	chemische Verschiebung (parts per million)
quin	Quintett
R	Rest
ROH	Alkohol
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>S_EAr</i>	elektrophile aromatische Substitution
<i>S_NAr</i>	nukleophile aromatische Substitution
t	Triplett
T	Temperatur
<i>t</i>-BuONO	<i>tert</i> -Butylnitrit
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
vgl.	vergleiche

B. Literaturverzeichnis

- [1] M. Schlosser, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1538–1556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1496–1513.
- [2] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2013**.
- [3] V. Gouverneur, K. Mueller, *Fluorine in Pharmaceutical and Medicinal Chemistry: From Biophysical Aspects to Clinical Applications*, Blackwell, Oxford, **2012**.
- [4] C. Ni, M. Hu, J. Hu, *Chem. Rev.* **2015**, ASAP.
- [5] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [6] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell, Oxford, **2004**.
- [7] K. Vollhardt, N. Schore, H. Butenschoen, *Organische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2011**.
- [8] V. Bizet, R. Kowalczyk, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2426–2438.
- [9] D. B. Harper, D. O'Hagan, *Nat. Prod. Rep.* **1994**, *11*, 123–133.
- [10] D. O'Hagan, D. B. Harper, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 127–133.
- [11] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Springer, Berlin Heidelberg, **2000**.

- [12] R. D. Chambers, J. Hutchinson, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 92, 45–52.
- [13] P. D. Schumann, P. Tarrant, D. A. Warner, G. Westmoreland, US Patent US3954758 **1976**.
- [14] R. D. Chambers, C. J. Skinner, J. Hutchinson, J. Thomson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 7, 605–609.
- [15] J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, 95, 47–52.
- [16] P. Sartori, N. Ignat'ev, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 87, 157–162.
- [17] D. J. Adams, J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 225–231.
- [18] E. Differding, G. M. Ruegg, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3815–3818.
- [19] M. Cartwright, A. Woolf, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 25, 263–267.
- [20] K. Christe, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 25, 269–273.
- [21] G. S. Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1737–1756.
- [22] S. Stavber, *Molecules* **2011**, 16, 6432–6464.
- [23] M. A. Tius, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6605–6634.
- [24] M. Tamura, T. Takagi, H. Quan, A. Sekiya, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 98, 163–166.
- [25] A. G. Gilicinski, G. P. Pez, R. G. Syvret, G. Lal, *J. Fluorine Chem.* **1992**, 59, 157–162.
- [26] R. Banks, B. Smart, J. Tatlow, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, Springer, Berlin Heidelberg, **1994**.
- [27] I. Ojima, *Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology*, WILEY-VCH, Weinheim, **2009**.
- [28] G. Stoecklin, *Eur. J. Nucl. Med.* **1992**, 19, 527–551.

- [29] T. Okazaki, K. K. Laali, S. D. Bunge, S. K. Adas, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 1630–1644.
- [30] P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2015**, ASAP.
- [31] P. Brant, A. D. Berry, R. A. DeMarco, F. L. Carter, W. B. Fox, J. A. Hashmall, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1981**, 22, 119–129.
- [32] J. E. True, T. D. Thomas, R. W. Winter, G. L. Gard, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4437–4441.
- [33] L. J. Saethre, N. Berrah, J. D. Bozek, K. J. Boerve, T. X. Carroll, E. Kukk, G. L. Gard, R. Winter, T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10729–10737.
- [34] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3072–3076.
- [35] C. Hansch, R. M. Muir, T. Fujita, P. P. Maloney, F. Geiger, M. Streich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2817–2824.
- [36] R. D. Bowden, P. J. Comina, M. P. Greenhall, B. M. Kariuki, A. Loveday, D. Philp, *Tetrahedron* **2000**, 56, 3399–3408.
- [37] P. Beier, T. Pastýříková, G. Iakobson, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 4781–4786.
- [38] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4751–4752.
- [39] R. Bowden, M. Greenhall, J. S. Moilliet, J. Thomson, WO Patent WO9705106A1 **1997**.
- [40] X. Ou, A. F. Janzen, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 279–283.
- [41] A. M. Sipiyagin, C. P. Bateman, Y.-T. Tan, J. S. Thrasher, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 287–295.
- [42] T. Umemoto, WO Patent WO2010014665A1 **2010**.
- [43] T. Umemoto, WO Patent WO2010033930A1 **2010**.

- [44] T. Umemoto, N. Saito, WO Patent WO2012111839A1 **2012**.
- [45] F. W. Hoover, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3567–3570.
- [46] T. A. Sergeeva, W. R. Dolbier, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2417–2419.
- [47] P. Beier, T. Pastýříková, N. Vida, G. Iakobson, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1466–1469.
- [48] P. Kirsch, M. Bremer, M. Heckmeier, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2174–2178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1989–1992.
- [49] P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4384–4405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4216–4235.
- [50] P. Kirsch, M. Bremer, A. Taugerbeck, T. Wallmichrath, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1528–1532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1480–1484.
- [51] C. M. M. Hendriks, J. Reball, C. Bolm, *Synlett* **2015**, 26, 73–75.
- [52] S. Altomonte, M. Zanda, *J. Fluorine Chem.* **2012**, 143, 57–93.
- [53] P. Beier, WO Patent WO2012045290A1 **2012**.
- [54] P. Beier, T. Pastýříková, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4392–4394.
- [55] T. Pastýříková, G. Iakobson, N. Vida, R. Pohl, P. Beier, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 2123–2126.
- [56] P. Beier, M. Pošta, I. George, *Synlett* **2013**, 24, 855–859.
- [57] A. Frischmuth, A. Unsinn, K. Groll, H. Stadtmueller, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10234–10238.
- [58] P. Beier, T. Pastýříková, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 411–416.
- [59] R. Shrestha, S. C. M. Dorn, D. J. Weix, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 751–762.

- [60] M. A. J. Duncton, R. Singh, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4284–4287.
- [61] A. Joliton, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5147–5149.
- [62] C. Wang, Y.-B. Yu, S. Fan, X. Zhang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5004–5007.
- [63] P. Kirsch, A. Hahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3095–3100.
- [64] P. Kirsch, A. Hahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 1125–1131.
- [65] H. Nakayama, J. Nishida, N. Takada, H. Sato, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 671–676.
- [66] H. Czichos, K. Habig, J. Celis, R. Cowan, A. Fischer, K. Gerschwiler, T. Gradt, E. Kleinlein, F. Klocke, G. Knoll, *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [67] M. S. Raasch, US Patent US3073861A **1963**.
- [68] K. Hayashizaki, Y. Usui, C. J. White, WO Patent WO9740041A1 **1997**.
- [69] B. J. Banks, WO Patent WO9707102A1 **1997**.
- [70] D. T. Manning, T.-T. Wu, WO Patent WO9856767A1 **1998**.
- [71] G. H. Alt, J. K. Pratt, W. G. Phillips, G. H. Srouji, US Patent EP0371950A2 **1990**.
- [72] S. K. Huber, US Patent EP0963695A1 **1999**.
- [73] J. E. D. Barton, G. Mitchell, GB Patent GB2276379A **1994**.
- [74] P. Worthington, I. T. Streeting, GB Patent GB2276381A **1994**.
- [75] B. Stump, C. Eberle, W. B. Schweizer, M. Kaiser, R. Brun, R. L. Krauth-Siegel, D. Lentz, F. Diederich, *Chem. Bio. Chem.* **2009**, *10*, 79–83.

- [76] P. Wipf, T. Mo, S. J. Geib, D. Caridha, G. S. Dow, L. Gerena, N. Roncal, E. E. Milner, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4163–4165.
- [77] T. Mo, X. Mi, E. E. Milner, G. S. Dow, P. Wipf, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5137–5140.
- [78] U. Lueking, D. Kosemund, A. Scholz, P. Lienau, G. Siemeister, U. Boemer, R. Bohlmann, WO Patent WO2013037894A1 **2013**.
- [79] M. F. Brown, Y. Che, M. J. Melnick, J. I. Montgomery, M. Plummer, L. M. Price, U. Reilly, WO Patent WO2012120397A1 **2012**.
- [80] H. Bonin, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3063–3084.
- [81] J. P. Griess, *Ann. Chem.* **1858**, *106*, 123–125.
- [82] R. Norman, J. Coxon, *Principles of Organic Synthesis, First Edition*, Science Paperbacks, London, **1968**.
- [83] N. Oger, M. d'Halluin, E. Le Grogne, F.-X. Felpin, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, ASAP.
- [84] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. Chehimi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143–4166.
- [85] V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K.-W. Chi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3961–3964.
- [86] M. Barbero, M. Crisma, I. Degani, R. Fochi, P. Perracino, *Synthesis* **1998**, *2*, 1171–1175.
- [87] D. Kosynkin, T. Michael Bockman, J. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, *10*, 2003–2012.
- [88] M. P. Doyle, W. J. Bryker, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1572–1574.
- [89] A. N. Pankratov, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 1561–1573.
- [90] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884.

- [91] M. Chehimi, *Aryl Diazonium Salts New Coupling Agents and Surface Science*, WILEY-VCH, Weinheim, **2012**.
- [92] J. Sherrington, GB Patent GB2415193A **2005**.
- [93] K. Kikukawa, K. Maemura, K. Nagira, F. Wada, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1980**, 9, 551–552.
- [94] S. Darses, T. Jeffery, J.-P. Genêt, J.-L. Brayer, J.-P. Demoute, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3857–3860.
- [95] S. Sengupta, S. Bhattacharyya, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3405–3406.
- [96] M. B. Andrus, C. Song, *Org. Lett.* **2001**,, 3761–3764.
- [97] M. B. Andrus, Y. Ma, C. Song, Q. Chai, C. Ma, *Synthesis* **2003**, 3, 2886–2889.
- [98] K. Selvakumar, A. Zapf, A. Spannenberg, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3901–3906.
- [99] F.-X. Felpin, E. Fouquet, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 863–868.
- [100] S. Darses, T. Jeffery, J.-P. Genêt, J.-L. Brayer, J.-P. Demoute, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 1095–1102.
- [101] J. Masllorens, I. González, A. Roglans, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1, 158–166.
- [102] A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6854–6869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6722–6737.
- [103] J. Li, E. Corey, *Name Reactions for Homologation*, WILEY-VCH, Weinheim, **2009**.
- [104] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Vieweg + Teubner Verlag, Stuttgart, **2006**.
- [105] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.* **1947**, 40, 251–277.

- [106] E. B. Starkey, *Org. Syn.* **1939**, 19, 40.
- [107] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437–3440.
- [108] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 19, 866–867.
- [109] H. Gilman, R. V. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1415–1416.
- [110] G. Wittig, U. Pockels, H. Droege, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, 71, 1903–1912.
- [111] H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 109–112.
- [112] G. Wittig, G. Fuhrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 1197–1218.
- [113] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879–933.
- [114] H. Gilman, J. W. Morton, *Org. Reac.* **1954**, 8, 258–304.
- [115] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. Reac.* **1979**, 26, 1–360.
- [116] W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 853–856.
- [117] J. T. B. H. Jastrzebski, G. Van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5490–5492.
- [118] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. Van Heteren, J. A. Kanters, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7802–7806.
- [119] P. Beak, R. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 34–46.
- [120] P. Stanetty, B. Krumpak, T. Emerschitz, K. Mereiter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 3615–3626.
- [121] G. T. Chen, M. King, F. Gusovsky, C. R. Creveling, J. W. Daly, B. H. Chen, J. Y. Nie, K. L. Kirk, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 3947–3955.
- [122] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7191–7198.

- [123] M. Schlosser, H. Geneste, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1969–1973.
- [124] M. Schlosser, F. Mongin, J. Porwisiak, W. Dmowski, H. H. Bueker, N. M. M. Nibbering, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1281–1286.
- [125] E. Castagnetti, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *1*, 691–695.
- [126] Z. Rappoport, I. Marek, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [127] M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *6*, 3975–3984.
- [128] C. Unkelbach, H. S. Rosenbaum, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10612–10614.
- [129] J. Dupont, M. Pfeffer, *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications* WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [130] T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169.
- [131] S. De Sarkar, W. Liu, S. Kozhushkov, L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1461–1479.
- [132] G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651–3678.
- [133] W. Dong, K. Parthasarathy, Y. Cheng, F. Pan, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15732–15736.
- [134] S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 936–946.
- [135] R. Giri, S. Thapa, A. Kafle, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1395–1411.
- [136] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.
- [137] J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527–2572.

- [138] O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074–1086.
- [139] G. P. McGlacken, L. M. Bateman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2447–2464.
- [140] G. Dyker, *Handbook of C-H Transformations*, Bd. 1, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- [141] W. Fuhrer, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1133–1136.
- [142] M. P. Sibi, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1935–1937.
- [143] D. F. Shriver, A. Drezzdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **1986**.
- [144] M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627–1634.
- [145] K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788–802.
- [146] T.-S. Jiang, G.-W. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9504–9509.
- [147] M. D. K. Boele, G. P. F. van Strijdonck, A. H. M. de Vries, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1586–1587.
- [148] S. Ueda, H. Nagasawa, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6511–6513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6411–6413.
- [149] J. Bonnamour, C. Bolm, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2665–2667.
- [150] Y. Yuan, I. Thomé, S. H. Kim, D. Chen, A. Beyer, J. Bonnamour, E. Zuidema, S. Chang, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2892–2898.
- [151] S. K. Alla, P. Sadhu, T. Punniyamurthy, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7502–7511.
- [152] D. Ma, S. Xie, P. Xue, X. Zhang, J. Dong, Y. Jiang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4286–4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4222–4225.
- [153] D. J. C. Prasad, G. Sekar, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1659–1665.

- [154] A. W. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 1879, 1126–1130.
- [155] C. W. Bedford, L. B. Sebrell, *J. Indust. Eng. Chem.* **1921**, 13, 1034–1038.
- [156] D. Bellus, G. Boyd, E. Fanghaenel, D. Gudat, D. Kikelj, C. Pedersen, H. Perst, W. Pfeiffer, M. Sainsbury, E. Schaumann, *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 11: Five-Membered Heteroarenes with One Chalcogen and One Additional Heteroatom*, Thieme, Stuttgart, **2014**.
- [157] M. Henary, S. Paranjpe, E. A. Owens, *Heterocyc. Comm.* **2013**, 19, 89–99.
- [158] X.-H. Shi, Z. Wang, Y. Xia, T.-H. Ye, M. Deng, Y.-Z. Xu, Y.-Q. Wei, L.-T. Yu, *Molecules* **2012**, 17, 3933–3944.
- [159] M. C. Van Zandt, M. L. Jones, D. E. Gunn, L. S. Geraci, J. H. Jones, D. R. Sawicki, J. Sredy, J. L. Jacot, A. T. DiCioccio, T. Petrova, A. Mitschler, A. D. Podjarny, *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 3141–3152.
- [160] S. Massari, D. Daelemans, M. L. Barreca, A. Knezevich, S. Sabatini, V. Cecchetti, A. Marcello, C. Pannecouque, O. Tabarrini, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 641–648.
- [161] D. G. Patil, M. R. Chedekel, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 997–1000.
- [162] A. A. Stierle, J. H. C. II, F. L. Singleton, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4847–4848.
- [163] A. Napolitano, M. R. Vincensi, M. d’Ischia, G. Prota, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6799–6802.
- [164] T. Goto, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 417–424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 407–414.
- [165] M. Movassaghi, M. D. Hill, O. K. Ahmad, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10096–10097.
- [166] K. Yamamoto, M. Fujita, K. Tabashi, Y. Kawashima, E. Kato, M. Oya, T. Iso, J. Iwao, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 919–930.

- [167] W. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Oxford, **2003**.

C. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Leuten bedanken, die mir bei der ein oder anderen Schwierigkeit während meiner Zeit als Doktorandin und während der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben.

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Carsten Bolm bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat in seinem Arbeitskreis diese Arbeit anzufertigen. Vielen Dank für die hilfreichen Besprechungen und die entgegengebrachte Motivation, wenn die Chemie mal nicht so wollte wie sie eigentlich sollte.

Herzlichen Dank an Prof. Dr. Markus Albrecht für die Erstellung des Zweitgutachtens. Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Peer Kirsch bedanken, der unsere kleine Fluorgruppe stets mit Vorschlägen zur Seite stand. Die Besuche bei Merck in Darmstadt waren immerzu hilfreich und inspirierend.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Bolm möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen, denn ohne euch wäre die Zeit als Doktorandin nicht die selbe gewesen. Besonders die 'Jungs von Nebenan', Carl Dannenberg und Jakob Mottweiler, waren immer für einen Spass zu haben und machten so manchen Arbeitstag unvergesslich. Außerdem möchte ich meine Labormädels Dr. Petra Schaal, Dr. Ilga Mutule und Saumya Dabral im Speziellen erwähnen. Jede auf ihre ganz eigene Art hat die gemeinsame Laborarbeit sehr unterhaltsam gestaltet. Danke auch an Tanja Königs, die immer ein offenes Ohr für mich hatte. Karolin Becker, die ihr erstes Lehrjahr unter meiner Betreuung absolvierte, danke ich für ihre engagierte Arbeit und ihr sonniges Gemüt.

Für die fleißige und intensive Korrektur dieser Arbeit danke ich Dr. Jessica Lehmann, Carl Dannenberg, Christian Bohnen, Manuel Jörres und Marcel Meier.

C. Danksagung

Dr. Michael Meske möchte ich an dieser Stelle ganz herzlich danken, der mich überhaupt erst auf die Idee gebracht hat, dem Lehramt vorerst den Rücken zu kehren und den Doktor in Chemie zu machen. Vielen Dank für die unterhaltsamen Gespräche über Gott und die Welt.

Meinen Freunden außerhalb der Chemie, meinen lieben Lehrämtern, danke ich für den Rückhalt und die Motivation die ihr mir immer ungefragt entgegen gebracht habt. Insbesondere meinem Großen aus Wickrath, Christian Bohnen, möchte ich meinen Dank aussprechen. Deine Mischung aus Verstand und Verrücktheit ist einfach grandios und ich bin froh dich als Freund zu wissen. Ich möchte aber auch an Jan Tobias Holz erinnern, der viel zu früh von uns gegangen ist. Ich bin sehr froh dich kennengelernt zu haben und für mich wirst du immer Dr. Lignin sein. Marcells Familie möchte ich danken, die immer aufmunternde Worte für mich parat hatten und Marcel und mich immer unterstützen.

Schließlich möchte ich meiner Familie, den Lehmännern, ein riesiges Dankeschön aussprechen. Bei Jessica möchte ich mich für die Hilfe bei LaTeX-Problem bedanken. Ich glaube an dich und du machst deinen Weg, unabhängig was andere sagen oder denken. Meinen Eltern möchte ich für die uneingeschränkte Unterstützung und den Glauben an mich und in meine Arbeit danken. Ohne euch wäre ich niemals soweit gekommen und hätte mir diesen Traum nicht erfüllen können. Ihr seid einfach die Besten!

Mein lieber Hase, du bist der größte Gewinn den ich im Casino erzielen konnte. Du hast mich immer motiviert und mir insbesondere geholfen die schwierige Zeit am Anfang zu meistern. Ich bin unendlich glücklich dich an meiner Seite zu wissen. Igels lieben Hasen!