

Synthesestrategien für Thienoacene auf Basis Palladium-katalysierter C-S-Kupplungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker Peter Oechsle

aus Ravensburg

Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Joachim Podlech

Korreferent: Prof. Dr. Jan Paradies

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2016

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. November 2013 bis zum 02. November 2016 am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) und am Departement Chemie der Universität Paderborn unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jan Paradies angefertigt.

Hiermit erkläre ich, Peter Oechsle, bzgl. der Dissertation „Synthesestrategien für Thienoacene auf Basis Palladium-katalysierter C-S-Kupplungen“ folgendes:

1. Ich habe die Arbeit selbstständig angefertigt.
2. Es wurden keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.
3. Wörtlich und inhaltlich übernommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.
4. Die Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT in der Fassung vom 27.11.2014 wurden beachtet.
5. Die elektronische Version der Arbeit stimmt mit der schriftlichen überein.
6. Die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT beim Institut ist gesichert.

Karlsruhe, 02.11.16

Peter Oechsle

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden Publikationen veröffentlicht:

P. Oechsle, U. Flörke, H. Egold, J. Paradies, „Heteroacene synthesis through C–S cross coupling/5-endo-dig cyclization”, Chem. Eur. J. 2016, 22, 18559-18563.

P. Oechsle, P. Hou, U. Flörke, J. Paradies, “Concise synthesis of dithiophene derivatives by palladium-catalyzed multiple C–S cross coupling/cyclization sequence”, Adv. Synth. Catal. 2016, 358, 3770-3776.

P. Oechsle, J. Paradies, “Ambidextrous catalytic access to dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) derivatives by both palladium-catalyzed C–S and oxidative dehydro C–H coupling”, Org. Lett. 2014, 16, 4086-4089.

P. Oechsle, „Palladium catalyzed synthesis of thienoacenes“, Hochschule trifft Industrie (HTI) 2015, Schloß Beuggen, Deutschland, 05.10. - 07.10.2015 (Vortrag).

P. Oechsle, „Synthesis of thienoacenes utilizing palladium-catalyzed C-S coupling reactions”, 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, Jena, Deutschland, 25.07. - 29.07.2016 (Vortrag).

P. Oechsle, J. Paradies, „Synthesis of thienoacenes utilizing palladium-catalyzed C-S coupling reactions“, 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, Jena, Deutschland, 25.07.-29.07.2016 (Poster).

Für meine Familie

Es ist alles möglich in diesem Universum. Hauptsache es ist genügend unvernünftig.

Niels Bohr

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 ORGANISCHE ELEKTRONIK, ACENE UND THIENOACENE	1
1.2 SYNTHESEN VON THIENOACENEN	3
1.2.1 Interne Thiophenringe	3
1.2.2 Periphere Thiophenringe.....	5
1.2.3 Funktionalisierung von Thienoacenen.....	7
1.3 PALLADIUM-KATALYSIERTE KREUZKUPPLUNGEN	8
1.3.1 Allgemeines	8
1.3.2 C-S-Kupplungsreaktionen	8
1.3.3 Kupfer-katalysierte C-S-Kupplungen	11
1.4 KOHLENSTOFF-HETEROATOMKUPPLUNGEN IN THIENOACENSYNTHESEN.....	12
1.4.1 C-N-Kupplungen	12
1.4.2 C-S-Kupplungen.....	13
1.5 RÉSUMÉ.....	13
2. Ziele der Arbeit	14
3. Ergebnisse & Diskussion	15
3.1 TEIL 1: SYNTHESE VON DTT-DERIVATEN DURCH AUFBAU DER ZENTRALEN THIOPHENEINHEIT	15
3.1.1 Allgemeines und Vorarbeiten.....	15
3.1.2 Synthese der Zyklisierungsvorläufer	16
3.1.3 Synthese der DTT-Derivate	16
3.2 TEIL 2: AUFBAU VON DITHIENOAROMATEN DURCH AUFBAU DER PERIPHEREN THIOPHENRINGE.....	20
3.2.1 Allgemeines	20
3.2.2 Synthesen von regioselektiv halogenierten Aromaten	21
3.2.3 Synthesen der Bisalkine.....	24
3.2.4 Synthesen der Dithienoaromaten.....	30
3.2.5 Eine Anwendung der Synthesemethode	39
3.3 TEIL 3: SYNTHESE VON HÖHEREN THIENOACENEN DURCH SIMULTANEN AUFBAU VON INTERNEN UND PERIPHEREN THIOPHENEINHEITEN	43
3.3.1 Allgemeines	43
3.3.2 Synthese der halogenierten Vorläuferverbindungen	45
3.3.3 Reaktionsführung nach Weg 1	47
Exkurs: Über die Identität und Entstehung des unbekanntes Nebenprodukts	59
3.3.4 Reaktionsführung nach Weg 2.....	61
3.3.5 Höhere Thienoacene – Kombination von zwei peripheren und mehreren internen Zyklisierungen	62
3.4 CHARAKTERISIERUNG DER SYNTHETISIERTEN THIENOACENE	66
3.4.1 Allgemeines	66
3.4.2 Optische Eigenschaften	66
3.4.2 Elektronische Eigenschaften - Zyklische Voltammetrie	76
3.4.3 Einkristallstrukturanalysen	84
4. Zusammenfassung und Ausblick	88
4.1 ZUSAMMENFASSUNG	88
4.2 AUSBLICK.....	90
5. Experimental Section	92
5.1 GENERAL INFORMATION	92
5.1.1 Synthesis and techniques.....	92

5.1.2 Reagents and materials	92
5.1.3 Characterization	93
5.2 EXPERIMENTAL PROCEDURES.....	95
5.2.1 Synthesis of Dithienothiophene derivatives by oxidative dimerization/C-S coupling.....	95
5.2.2 Synthesis of Dithienoaryls by C-S coupling/5-endo-dig cyclization	98
5.2.3 Synthesis of higher Thienoacenes	119
5.3 CRYSTALLOGRAPHIC DATA	130
6. Abkürzungsverzeichnis	136
7. Literaturverzeichnis	140
8. Anhang	145

1. Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Organische Elektronik, Acene und Thienoacene

Im Gegensatz zu einer Vielzahl anorganischer Substanzen sind organische Verbindungen klassischerweise als elektrische Isolatoren bekannt. Trotzdem wurde schon in der Mitte des letzten Jahrhunderts von der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener organischer Substanzen berichtet.^[1, 2] Ein Meilenstein der folgenden Forschung in diesem Gebiet war die Entdeckung der, in der Größe der Leitfähigkeit von Metallen liegenden, Leitfähigkeit von dotiertem Polyacetylen durch SHIRAKAWA *et al.* im Jahr 1977.^[3] Für die Entdeckung und Entwicklung von leitfähigen Polymeren wurden schließlich HEEGER, MACDIARMID und SHIRAKAWA im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[4] In den vergangenen Jahren bzw. Jahrzehnten sind vor allem drei auf organischen Halbleitermaterialien basierende Bauteile in den Mittelpunkt der Forschung, aber auch der kommerziellen Anwendung gerückt: Organische Leuchtdioden (OLED, *organic light emitting device*),^[5] organische Solarzellen (OPV, *organic photovoltaics*)^[6] und organische Feldeffekttransistoren (OFET, *organic field-effect transistor*).^[7] OLEDs finden bereits breite Anwendung in Displays, beispielsweise von Smartphones oder Fernsehern, während OPVs und OFETs noch an der Grenze zur großflächigen Kommerzialisierung stehen.^[8] Die Vorteile von organischen Halbleitern gegenüber ihren anorganischen Analoga sind ihre einfache und wenig energieintensive Prozessierbarkeit,^[9, 10] beispielsweise durch *Spin-coating*, *drop-casting* oder Druck, geringe Kosten und die Kompatibilität mit flexiblen Substraten und großflächigen Anwendungen.^[11] Nachteile hingegen sind mangelnde Langzeitstabilität, sowie – insbesondere für OPVs und OFETs – geringere Leistungsfähigkeiten im Vergleich mit den anorganischen Analoga.^[8, 11]

Aus organisch chemischer Sicht können organische Halbleitermaterialien in zwei Gruppen unterteilt werden. Auf der einen Seite kleine (monomere) Moleküle und konjugierte Polymere auf der anderen Seite.^[8, 11] Einige Beispiele sind in Abbildung 1 gezeigt.

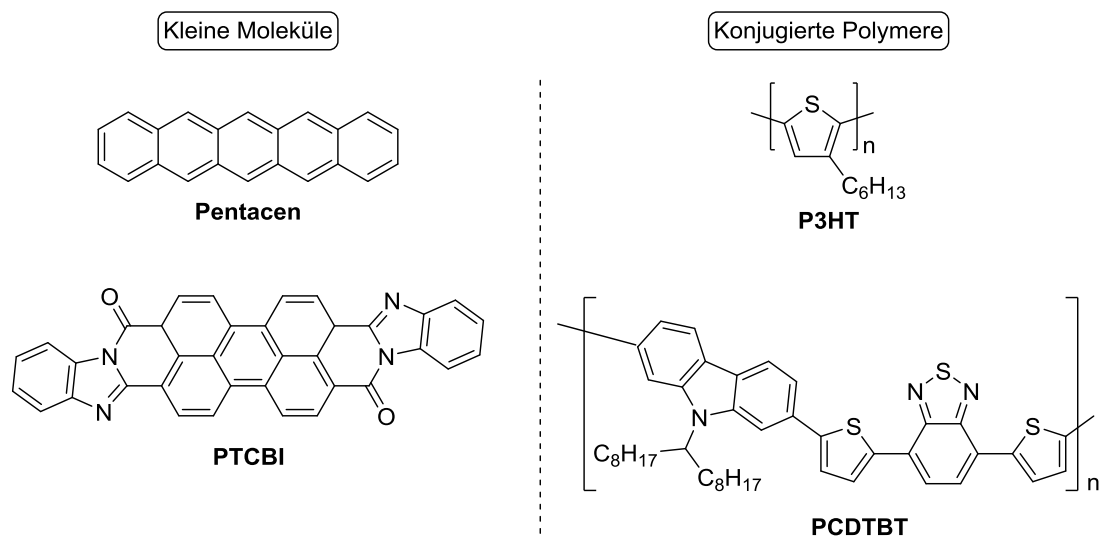


Abbildung 1: Beispiele für organische Halbleitermaterialien.^[6, 12-14]

All diese Moleküle besitzen als gemeinsames Merkmal ein ausgedehntes π -System. Ladungsträger, Defektelektronen (Löcher, p-Halbleiter) oder Elektronen (n-Halbleiter), können sich, je nach Größe der elektronischen Kopplung zwischen den Molekülen durch thermisch

aktiviertes Hüpfen (*hopping*) oder Bandtransport durch einen entsprechenden organischen Festkörper bewegen.^[15, 16] Prinzipiell können von jedem organischen Halbleiter sowohl Elektronen als auch Löcher transportiert werden. In der Praxis eignen sich die meisten Substanzen nur für den Transport einer Ladungsträgersorte.^[10] Die Art der transportierten Ladungsträger wird von der energetischen Lage der Molekülorbitale bestimmt. Elektronenreiche Substanzen eignen sich als Lochleiter, wohingegen elektronenarme Substanzen als Elektronenleiter dienen.^[10]

Eine wichtige Kenngröße für organische Halbleitermaterialien ist die Ladungsträgermobilität μ .^[10] Diese gibt die Relation zwischen Driftgeschwindigkeit v_d von Ladungsträgern (Löchern oder Elektronen) unter Anwendung eines elektrischen Feldes E nach $\mu = v_d/E$ an.^[10] Sie kann in Messungen an OFETs bestimmt werden und wird maßgeblich durch die Verarbeitung, Reinheit und Anordnung der Moleküle in Kristall oder Dünnschicht bestimmt.^[10] Sie ist also keine Stoff-, sondern eine Bauteileigenschaft, hängt aber trotzdem vom jeweiligen Halbleiter ab. Zu den am besten untersuchten Halbleitermaterialien gehören die Acene, insbesondere Pentacen. Ein Grund hierfür ist die außergewöhnlich hohe erreichbare Ladungsträgermobilität (bis zu $58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Einkristall).^[17] Für praktische Anwendungen ist Pentacen jedoch nur bedingt geeignet. Einerseits ist es licht-^[18] und luftempfindlich,^[19] andererseits besitzt es eine sehr geringe Löslichkeit^[10] in organischen Lösungsmitteln, was die Verarbeitung und Reinigung^[17] erschwert.

Eine von mehreren möglichen Alternativen zu Acenen stellen Hetero-, insbesondere Thienoacene dar. Thienoacene leiten sich von Acenen oder ähnlichen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von C_2H_2 -Einheiten durch Schwefel-Atome ab.^[20] Thienoacene sind im Vergleich zu den analogen Kohlenwasserstoffen weniger aromatisch, was sich positiv auf ihre Stabilität auswirkt.^[21] Ein Beispiel ist Tetraceno[2,3-b]thiophen (TCT), bei dem die Substitution eines äußeren Benzolrings durch einen Thiophenring eine signifikante Stabilisierung der Substanz gegenüber Licht und Sauerstoff bewirkt. TCT zeigte in OFETs vergleichbare Ladungsträgermobilitäten wie Pentacen (Abbildung 2).^[22]

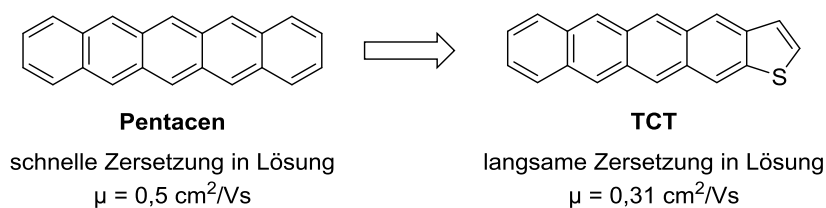


Abbildung 2: Vergleich von Pentacen und TCT.^[22]

In der Literatur sind neben dem hier genannten TCT noch sehr viele weitere Thienoacene bekannt.^[20, 23] Abgesehen von der elektronischen Modifikation durch den Ersatz von Benzol- durch Thiophenringe kann durch Alkyl-Seitenketten die Löslichkeit verbessert und durch sonstige Substituenten die elektronischen Eigenschaften der Thienoacene weiter modifiziert werden.^[21]

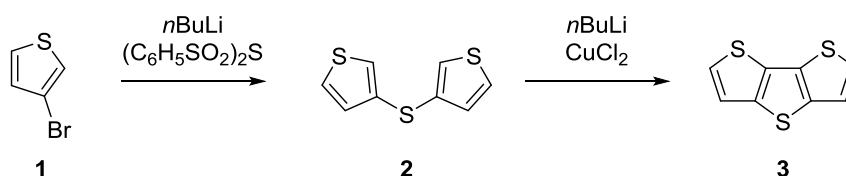
Die für Thienoacene typischen Struktur motive kommen nicht nur in den nicht- oder Alkyl-substituierten Verbindungen vor, die in OFETs Anwendung finden; sie sind auch als Donoreinheiten in konjugierten Polymeren^[24, 25] und Oligomeren^[26], sowie als π -Brücken zwischen funktionellen Gruppen in Farbstoffen zu finden.^[27-29] Arylamino-substituierte Thienoacene wurden außerdem als Lochtransportmaterialien in Perovskit-Solarzellen eingesetzt.^[30]

1.2 Synthesen von Thienoacenen

Analog zur Vielzahl von synthetisierten und charakterisierten Thienoacenen existiert auch eine Vielzahl von Synthesemethoden für ebendiese Substanzklasse. Gemein ist all diesen Synthesen, dass in mindestens einem Schritt der Syntheseroute ein oder mehrere Ringe, ob Benzol- oder Thiophenring aufgebaut werden. Da sich diese Arbeit mit dem Aufbau von Thiophenringen beschäftigt, soll ausschließlich auf deren bekannte Synthesemethoden eingegangen werden.

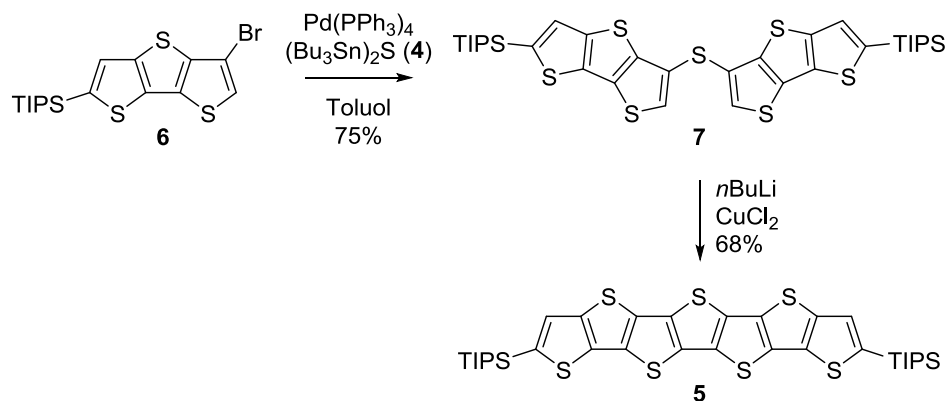
1.2.1 Interne Thiophenringe

Interne, d.h. von zwei anderen aromatischen Ringen benachbarte Thiophenringe können, in Abhängigkeit von ihrer Umgebung, nach zwei Strategien aufgebaut werden. Von Thiophenringen flankierte Thiophene im häufig vorkommenden Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen-Strukturmotiv werden in einer zweistufigen Synthese, ausgehend von 3-Bromthiophen **1** aufgebaut. Die Synthesestrategie wurde erstmals 1971 von DE JONG und JANSSEN angewandt. Lithiiertes **1** wurde mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid als Elektrophil zum Thioether **2** umgesetzt. Dieser wurde anschließend deprotoniert und mit Kupfer(II)chlorid zu Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen (DTT) (**3**) oxidiert (Schema 1).^[31]



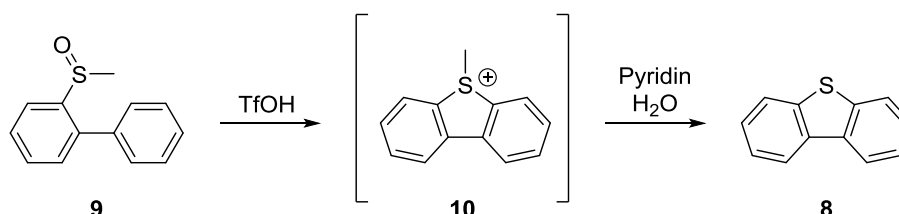
Schema 1: Synthese von DTT nach DE JONG und JANSSEN.^[31]

Diese Methodik wurde in den der Folge mehrfach modifiziert. Hierbei wurde von ALLARED *et al.* unter der Verwendung von 2,3-Dibromthiophen die Reihenfolge der Schritte getauscht,^[32] wodurch die Ausbeute an unsubstituiertem **3** deutlich gesteigert werden konnte. Der Anwendungsbereich dieser Prozedur wurde von HE und ZHANG durch den Einsatz von Lithiumdiisopropylamid (LDA) auf 3-Bromthiophene erweitert.^[33] In einer weiteren Modifikation wurde von ZHANG, CÔTÉ und MATZGER der erste Schritt der Sequenz, die Thioethersynthese durch nukleophilen Angriff von lithiiertem 3-Bromthiophenen an bifunktionale Schwefelelektrophile, durch die Palladium-katalysierte Kohlenstoff-Schwefel-Kupplung nach MIGITA mit dem Bisstannan **4** ^[34] (*vide infra*) ersetzt.^[35] Diese Strategie wurde als Schlüsselschritt in der Synthese von Heptathienoacenen **5**, ausgehend vom bromierten DTT **6** über den Thioether **7**, erfolgreich eingesetzt (siehe Schema 2).^[35]



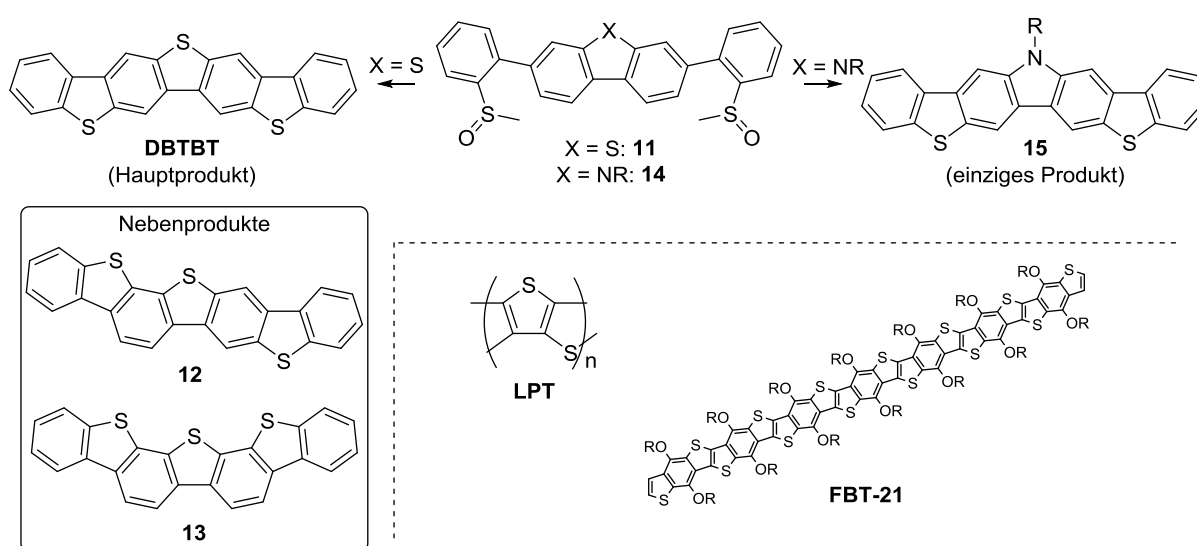
Schema 2: Synthese des Heptathienoacenen **5** nach unter der Anwendung einer Palladium-katalysierten C-S-Kupplung nach ZHANG, CÔTÉ und MATZGER.^[35]

Das Dibenzothiophen-Strukturmotiv **8** kann durch Ringschluss an α -Methylsulfinyl-Biphenylen (**9**) durch intramolekulare elektrophile aromatische Substitution in Gegenwart sehr starker Säuren, wie z.B. Trifluormethansulfonsäure, aufgebaut werden (siehe Schema 3). Intermediär wird ein Methylsulfoniumsalz **10** erhalten, das mit Pyridin demethyliert werden kann. Diese Reaktion wurde von YAMAMOTO *et al.* im Jahr 1993 zur Synthese von Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) eingeführt^[36] und 1999 von SIRRINGHAUS *et al.* erstmals zur Synthese von Dibenzothiophenen angewandt.^[37]



Schema 3: Synthese des Dibenzothiophen-Strukturmotivs nach SIRRINGHAUS *et al.*^[37]

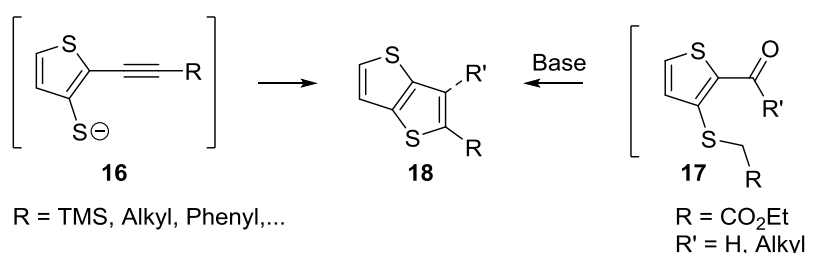
Diese Methode wurde nachfolgend zur Synthese einer Vielzahl von Heteroacenen verwendet^[37-39], sowie auf die Synthese des Benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]thiophen-Strukturmotivs durch Aufbau des zentralen Rings erweitert.^[40] Ein Nachteil der Methode ist die mangelnde Regioselektivität beim Aufbau von Dibenzothiopheneinheiten innerhalb kondensierter Systeme. Bei der Synthese von Dibenzothienobisbenzothiophen (DBTBT) durch Zyklisierung am Dibenzothiophenderivat **11** wurde DBTBT verunreinigt mit den isomeren Verbindungen **12** und **13** erhalten (Schema 4, links).^[37] Durch den Einsatz von stärker dirigierendem *N*-substituiertem Carbazol als zentralem Ring im Zyklisierungsvorläufer **14** konnte dieses Problem jedoch gelöst werden (Schema 4, rechts).^[38] Das Carbazolderivat **15** konnte frei von Isomeren isoliert werden. Bei der Zyklisierung an Thiophenen tritt dieses Problem aufgrund fehlender alternativer Positionen für den Ringschluss nicht auf. Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde in der Synthese von leiterartigem Polythiophen (*laddertyp* polythiophene, LTP) durch OYIAZU *et al.*^[41] und in der Synthese von, aus bis zu 21 kondensierten Ringen bestehenden, Acenen (FBT-21R) durch ZHENG *et al.* gezeigt (Schema 4, unten rechts).^[42]



Schema 4: Beispiele für die Anwendung der Zyklisierung durch elektrophile aromatische Substitution. Synthese von DBTBT^[37] und **15**^[38] sowie LTP^[41] und FBT-21^[42].

1.2.2 Periphere Thiophenringe

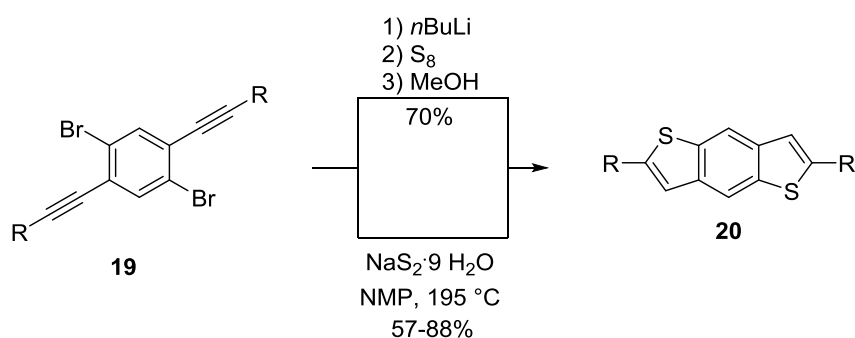
Als periphere Thiophenringe werden in dieser Arbeit Thiophenringe bezeichnet, die nur an einen weiteren aromatischen Ring anelliert sind. Für die Synthese dieses Strukturmotives sind viele Methoden^[24] bekannt, sie verlaufen jedoch nach demselben Muster (Schema 5): In α -Position zum in der Reaktionssequenz eingeführten Schwefelatom befindet sich eine elektrophile Gruppe. Hierbei kann es sich um einen Alkynyl- oder Carbonyl-Substituenten handeln. An erstere kann ein intermediär gebildetes Arylthiolat **16** intramolekular addieren (5-*endo*-dig-Zyklisierung), es muss also (formal) nicht substituiertes Sulfid ins Molekül eingebracht werden. Für die Zyklisierung mit letzteren wird ein Mercaptoessigsäureester zunächst als S-Nukleophil in das Molekül eingeführt, im gebildete Intermediat **17** findet anschließend die Kondensation zum anellierten Thiophen **18** statt.



Schema 5: Prinzipielle Strategien zum Aufbau von peripheren Thiophenringen.

Letztere Synthesemethode bietet den Vorteil, dass über den Substituenten R' sehr einfach Alkylsubstituenten eingeführt werden können, die der Erhöhung der Löslichkeit dienen. Nachteilig ist, dass C2-unsubstituierte Thienoacene (R = H) bzw. C2-substituierte Thienoacene erst nach Decarboxylierung und eventueller anschließender Funktionalisierung zugänglich sind.

Zur Synthese von peripheren Thiophenringen *via* 5-*endo*-dig-Zyklisierung wurden mehrere Methoden entwickelt. Eine Möglichkeit ist die Lithiierung von α -bromierten Bisalkinen **19** und anschließende Umsetzung mit elementarem Schwefel nach TAKIMIYA *et al.* (2005, Schema 6).^[43] Mit dieser Methode sind nicht nur Thienoacene, sondern auch Seleno- und Telluroacene zugänglich. Dieselbe Gruppe publizierte im Jahr 2009 eine analoge, aber operativ deutlich vereinfachte Synthesestrategie für periphere Thiophenringe. Analoge α -bromierte oder -chlorierte Bis- und Trisalkine (nur Bisalkine **19** in Schema 6 gezeigt) wurden durch Umsetzung mit Natriumsulfid bei hohen Temperaturen zu den entsprechenden anellierten Systemen **20** umgesetzt.^[44]

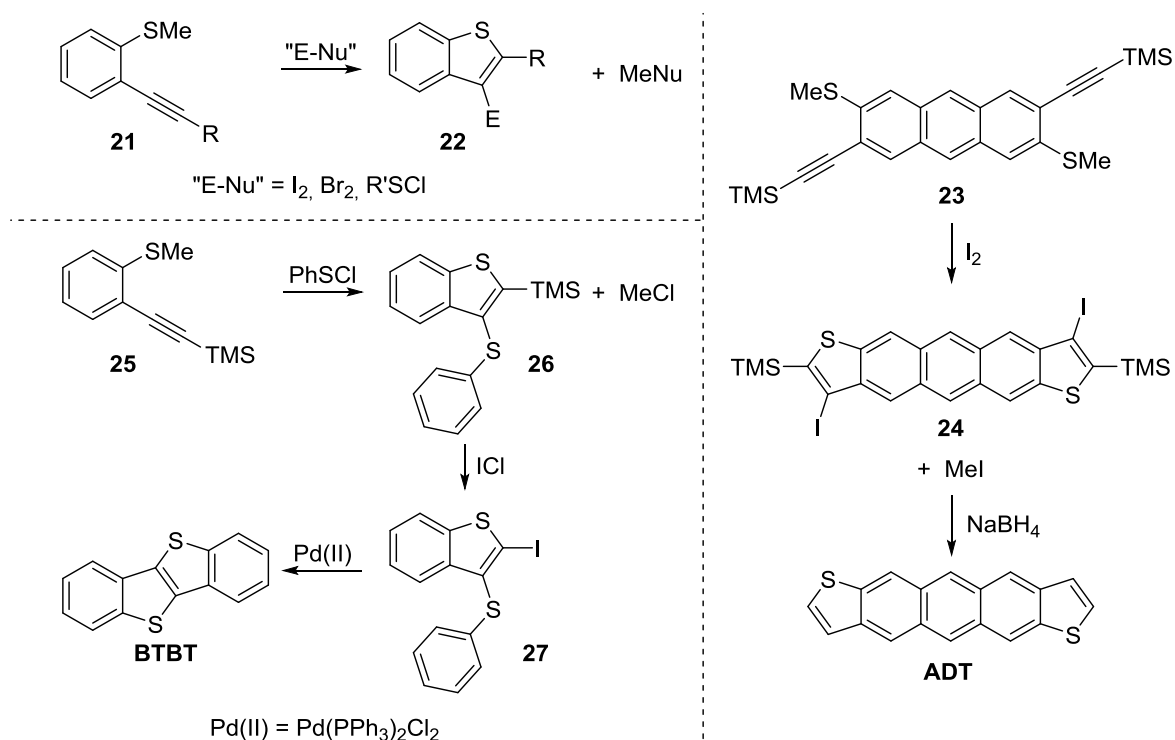


Schema 6: Zwei Möglichkeiten zum Aufbau peripherer Thiophenringe nach TAKIMIYA.^[43, 44]

Insbesondere letztere Methode wurde auch zur Synthese größerer Acene eingesetzt. Regioisomere Naphthodithiophene wurden in dreistufigen Synthesen ausgehend von den entsprechend bromierten Naphthalindiolen dargestellt.^[45, 46] Die Synthese von

Anthradithiophenen und größeren Acenen war dagegen nicht möglich, diese wurden unter den Reaktionsbedingungen zersetzt.^[47]

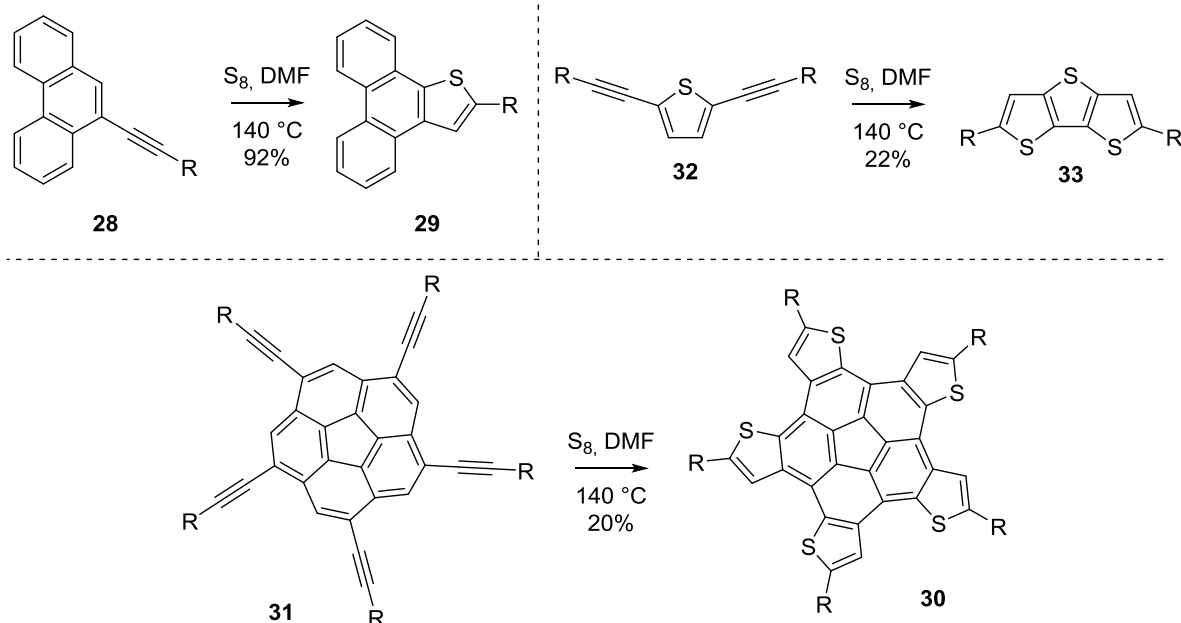
Zur Synthese dieser eignet sich dagegen die von YUE und LAROCK entwickelte elektrophile Zyklisierung von *ortho*-Alkynylthioanisolen **21** (Schema 7).^[48, 49] Diese werden mit Elektrophilen wie Iod, Brom oder Sulfonylchloriden zu den entsprechenden, an 3-Position substituierten Benzothiophenen **22** umgesetzt, welche wiederum weiter umgesetzt werden können.



Schema 7: Aufbau von peripheren Thiophenringen nach YUE und LAROCK (oben links)^[48, 49], Synthese von isomerenreinem ADT nach NAKANO *et al.* (rechts)^[47] und Synthese von DBDT-Derivaten nach MORI *et al.* (links unten)^[50].

Durch Reduktion werden unsubstituierte Thienoacene wie z.B. isomerenreines Anthradithiophen (ADT), ausgehend vom Anthracenderivat **23** erhalten (*via* **24**, Schema 7, rechts).^[47] Eine weitere, sehr interessante Folgesequenz wurde von MORI *et al.* im Jahr 2013 veröffentlicht (Schema 7, links).^[50] Nach Umsetzung von Alkynylthioanisolen **25** mit aromatischen Sulfonylchloriden und Halogenierung des gebildeten Thioethers **26** (zu **27**) wurde ein zweiter anellierter Thiophenring durch Palladium-katalysierte C-H-Arylierung geschlossen. Es wurde ein eleganter Zugang zu Benzothienobenzothiophenderivaten (BTBT) erschlossen. In dieser Sequenz sind der Aufbau eines peripheren und eines internen Thiophenrings in zwei aufeinander folgenden Stufen kombiniert.

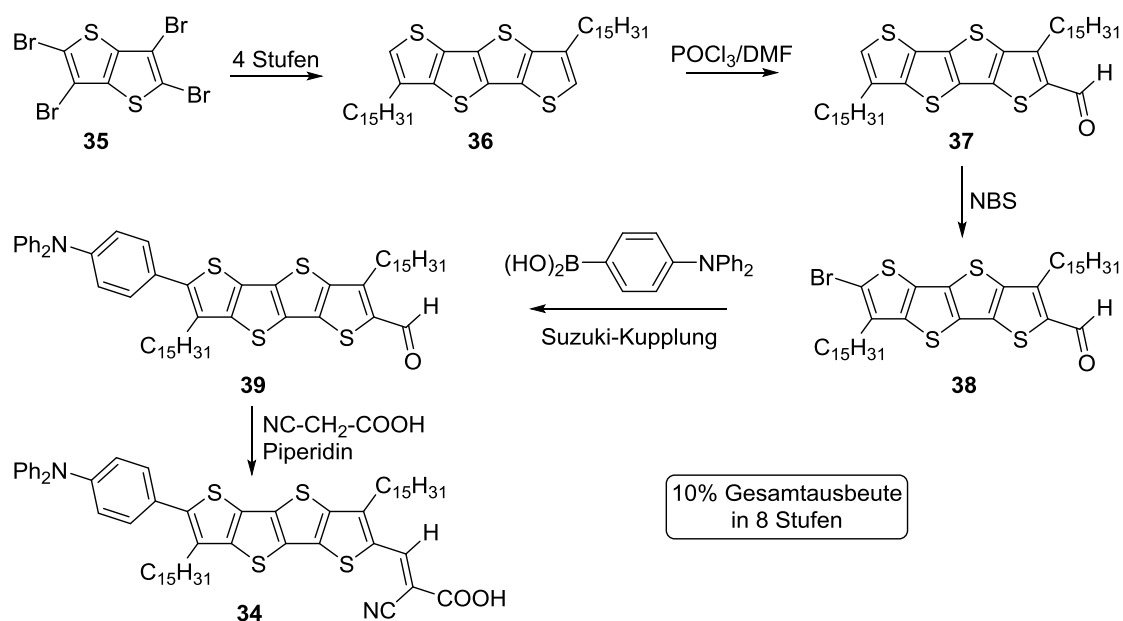
Eine neue Entwicklung ist die Thienoanellierung mit elementarem Schwefel (Schema 8).^[51] Hierbei werden Arylalkynyl-substituierte polyzyklischen Aromaten **28** durch C-H-Funktionalisierung zu den entsprechenden thienoanellierten Verbindungen **29** umgesetzt. Die Reaktion eignet sich besonders für die Funktionalisierung an Positionen mit ausgeprägtem Doppelbindungscharakter wie z.B. am zentralen Ring in Phenanthren, in äquivalenter Position am Pyren oder an Corannulen. Fünffach thienoanellertes Corannulen **30** konnte in einer Ausbeute von 20% in einem Schritt, ausgehend vom Pentaalkin **31** dargestellt werden. Die Reaktion konnte auch an 2,5-Bisalkynylthiophenen **32** durchgeführt werden und stellt somit, trotz der geringen Ausbeute, einen kostengünstigen Zugang zu Dithienothiophenen **33** dar.



Schema 8: Aufbau von peripheren Thiophenringen durch Umsetzung von alkylierten polyzyklischen Aromaten mit elementarem Schwefel.^[51]

1.2.3 Funktionalisierung von Thienoacenen

Funktionalisierte Thienoacene werden in den meisten Fällen ausgehend vom nicht substituierten Stammsystem aufgebaut.^[24] Periphere Thiophenringe bieten die Möglichkeit zur einfachen regioselektiven Funktionalisierung durch Metallierung oder Halogenierung in α -Position zum Schwefel. An gleicher Stelle ist auch die Einführung von Formyl-Gruppen *per* VIELSMAYER-HAACK-Reaktion^[52] möglich. Die metallierten Spezies können durch Transmetallierung in Nukleophile für die entsprechenden Kreuzkupplungsreaktionen überführt^[24] oder direkt als Nukleophil mit entsprechenden Elektrophilen umgesetzt werden.^[53] Die Synthese des Farbstoffs **34** nach ZHOU *et al.* beinhaltet zwei dieser Funktionalisierungen und soll hier kurz besprochen werden (Schema 9).



Schema 9: Synthese des Farbstoffs **34**.^[27]

Tetrabromthienothiophen **35** wurde zunächst in vier Stufen zum Tetrathienoacen **36** umgesetzt. Hierbei wurde die Methode zum Aufbau von peripheren Thiophenringen mit Mercaptoessigsäureethylester angewandt. **36** wurde anschließend formyliert (zu **37**) und elektrophil bromiert (zu **38**). Ein elektronenschiebender Diphenylaminiphenyl-Substituent wurde *per* SUZUKI-Kupplung eingeführt und das entstandene **39** im letzten Schritt *per* KNOEVENAGEL-Kondensation zum Farbstoff **34** umgesetzt. Die Gesamtausbeute betrug 10% über 8 Stufen.

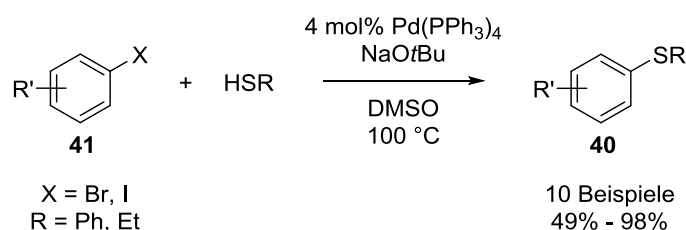
1.3 Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen

1.3.1 Allgemeines

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen sind Reaktionen, die zur Knüpfung einer Bindung zwischen einem Nukleophil und einem, in den meisten Fällen aromatischen oder vinyllischen, Elektrophil unter Palladium(0)-Katalyse dienen. Die Reaktionen werden nach den eingesetzten Nukleophilen unterteilt. Mit Kohlenstoffnukleophilen werden C-C-Bindungen geknüpft. Die bekanntesten Nukleophile sind Grignardverbindungen (KUMADA-Kupplung, 1972),^[54] Zinkorganyle (NEGISHI-Kupplung, 1977),^[55] Trialkylzinnorganyle (STILLE-Kupplung, 1979)^[56] und Boronsäuren bzw. deren Ester (SUZUKI-Kupplung, 1979).^[57] Diese Reaktionen haben sowohl in der akademischen^[58] als auch industriellen^[59] organischen Synthese große Bedeutung erlangt; aus diesem Grund erhielten NEGISHI und SUZUKI zusammen mit HECK im Jahr 2010 den Nobelpreis für Chemie.^[60] Neben diesen C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen wurden auch Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungsknüpfungsreaktionen in die organische Synthese eingeführt. Die bekannteste dieser Reaktionen ist die nach ihren Entdeckern HARTWIG^[61] und BUCHWALD^[62] benannte C-N-Bindungsknüpfung (1995). Neben Aminen können auch Amide^[63] und viele weitere N-Nukleophile,^[64] aktiviert durch den Zusatz von Basen, als Nukleophile eingesetzt. Die erste C-N-Kupplung wurde allerdings schon früher, durch die Arbeitsgruppe von MIGITA im Jahr 1983 entdeckt.^[65] Hier wurden, in Anlehnung an die STILLE-Kupplung, Aminostannane als Nukleophil eingesetzt.

1.3.2 C-S-Kupplungsreaktionen

In Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen lassen sich auch Schwefel-Nukleophile einsetzen. Ein erstes Beispiel wurde von MIGITA und Mitarbeitern bereits im Jahr 1978 veröffentlicht. Mit Ethanthiol und Thiophenol als Nukleophil wurden zehn Arylthioether (**40**) in moderaten bis sehr guten Ausbeuten aus den entsprechenden Arylhalogeniden (**41**) dargestellt (Schema 10).^[66]



Schema 10: Erste C-S-Kupplung nach MIGITA *et al.*^[66]

Die Reaktion fand in den folgenden Jahren wenig Anwendung,^[67] zwei frühe Entwicklungen sollten allerdings später große Wichtigkeit erlangen. Im Jahr 1985 von der Gruppe von MIGITA das Bisstannan **4**,^[34] und 1994 von der Gruppe von SONDERQUIST Triisopropylsilylthiol (TIPS-Thiol, **42**) als Schwefelnukleophil eingeführt (siehe Abbildung 3).^[68]

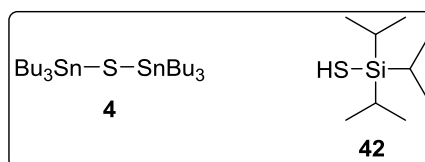
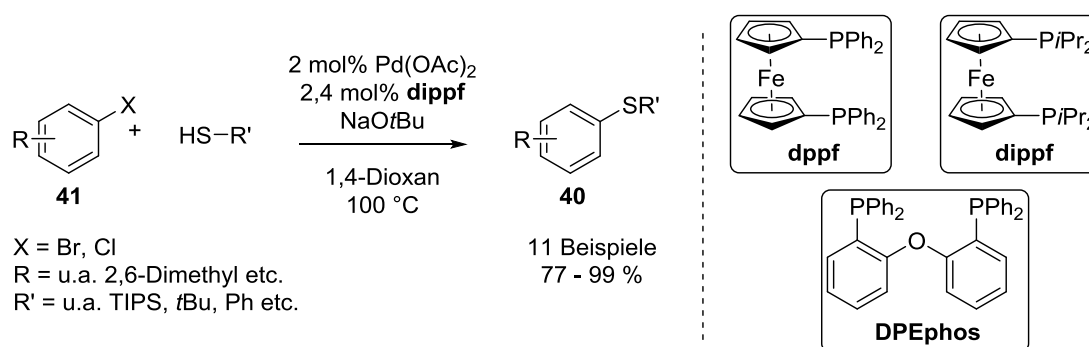


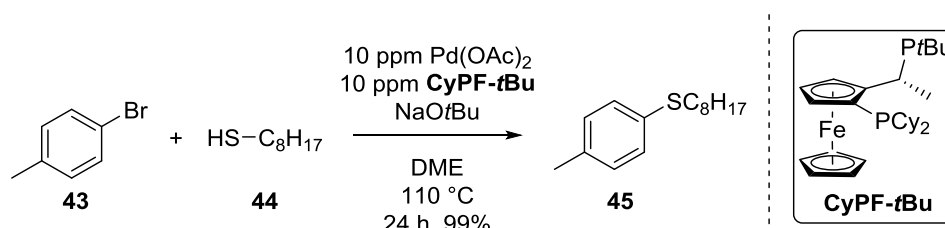
Abbildung 3: Frühe Schwefelwasserstoffsurrogate.

Beide Reagenzien bieten den großen Vorteil, dass sie die Synthese von Thioethern erlauben, die sich ausschließlich von den eingesetzten Elektrophilen ableiten. Dies ist von herausragender Bedeutung, da substituierte aromatische Thiole teuer und schwer zugänglich sind.^[69-73] Reagenzien wie **4** oder **42** werden auch Schwefelwasserstoffsurrogate genannt. Sie erlauben eine formale Kupplung von Schwefelwasserstoff. Nach der Methode von MIGITA sind symmetrischen Diarylsulfide in Eintopfreaktionen zugänglich, die Methode von SONDERQUIST dagegen macht auch unsymmetrische Thioether zugänglich. Hierfür ist allerdings eine mehrstufige Sequenz mit Isolation und Entschützung des im ersten Kupplungsschritt gebildeten TIPS-geschützten Thiol nötig.

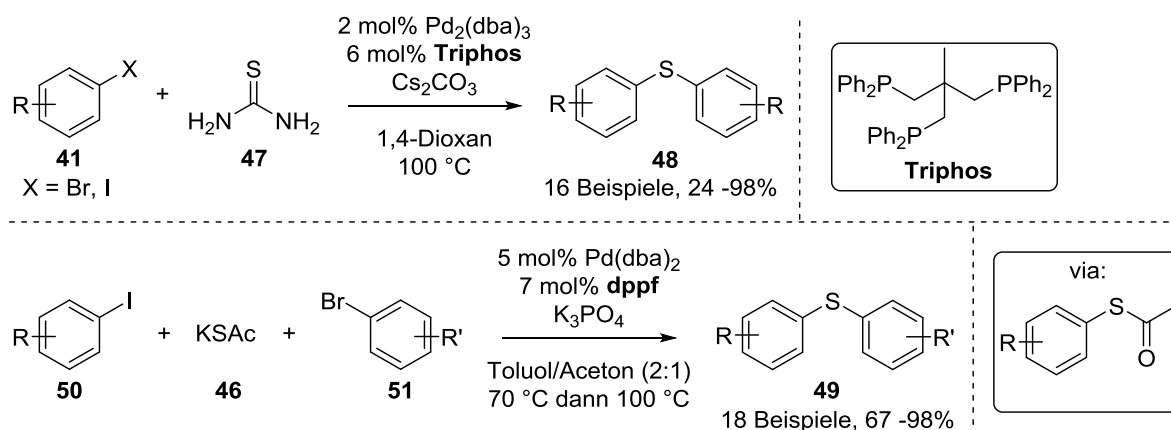
Weitere Entwicklungen betrafen vor allem den eingesetzten Katalysator. Die Reaktivität von einfachen Palladiumkomplexen ist in C-S-Kupplungen durch die hohe Koordinationsfähigkeit von Thiolen an Palladium vermindert. Dies verhindert eine Reaktion an anspruchsvollen Elektrophilen wie Arylchloriden, elektronenreichen oder sterisch anspruchsvollen Aromaten bzw. mit anspruchsvollen Nucleophilen wie z.B. *tert*-Butylthiol.^[67] Eine bedeutende Weiterentwicklung betraf den Einsatz von bidentaten Phosphinliganden. Mit Liganden wie dppf,^[74] DPEphos^[75] oder dippf^[67] konnten große Fortschritte bzgl. dieser anspruchsvollen Substrate erzielt werden. Insbesondere dippf ermöglichte die Kupplung von sehr anspruchsvollen Substraten wie *ortho*-substituierten Arylchloriden (Schema 11).^[67]


 Schema 11: C-S-Kupplung von anspruchsvollen Substraten mit dippf (links),^[67] weitere Liganden (rechts).

Weitere Optimierung^[76] und mechanistische Studien^[77] führten schließlich zur Entwicklung eines Katalysatorsystems, welches mit einer Katalysatorbeladung von 10 ppm die Umsetzung von *p*-Tolylbromid (**43**) mit Oktanthiol (**44**) zum Thioether **45** in 24 Stunden in einer Ausbeute von 99% ermöglichte (Schema 12).^[78]

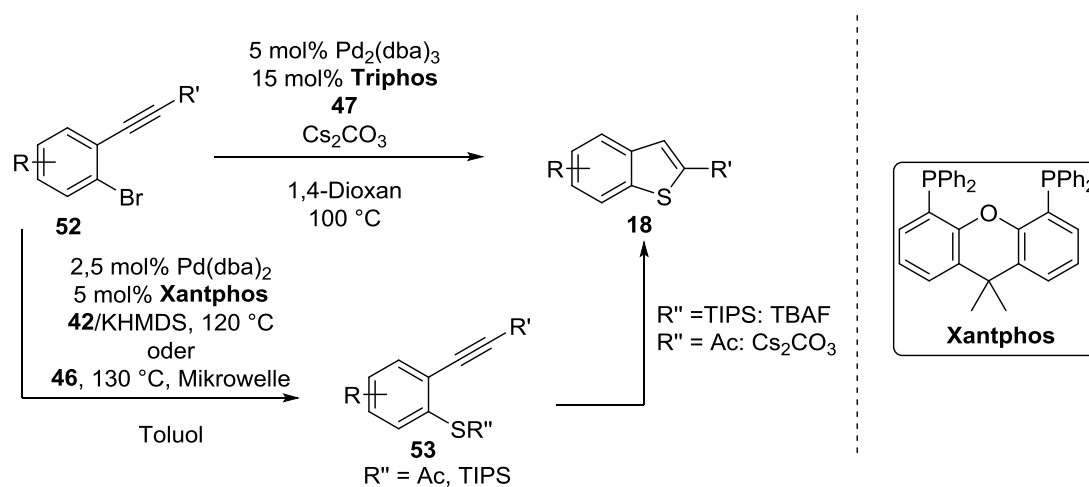

 Schema 12: Kupplung von **43** mit **44** mit einer Katalysatorbeladung von 10 ppm.^[78]

Auch im Bereich der oben erwähnten Schwefelwasserstoffsurrogate waren Weiterentwicklungen zu verzeichnen. Kaliumthioacetat (**46**)^[79] und Thioharnstoff (**47**)^[80] wurden als ungiftige und kostengünstige Alternativen zum Bisstannan **4** und TIPS-Thiol (**42**) eingeführt (Schema 13). Thioharnstoff ermöglichte die Synthesen von symmetrischen Thioethern **48**. Kaliumthioacetat erlaubt dagegen die Synthese von unsymmetrischen aromatischen Thioethern **49** ausgehend von Aryliodiden **50** und -bromiden **51** in einer Eintopfreaktion durch selektive Kupplungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Synthese von unsymmetrischen aromatischen Thioethern unter der Verwendung von TIPS-Thiol wurde außerdem modifiziert und so eine Reaktionsführung in einer Eintopfreaktion ermöglicht.^[81]



Schema 13: Anwendung von Thioharnstoff (**47**)^[80] und Kaliumthioacetat (**46**)^[79] in Thioethersynthesen.

Palladium-katalysierte C-S-Kupplungen mit Schwefelwasserstoffsurrogaten können auch zur Synthese von thienoanellierten Aromaten **18** genutzt werden. Hierbei wird, wie bei den Thienoacensynthesen durch Aufbau von peripheren Thiophenringen, in *ortho*-Position zu einer Dreifachbindung intermediär ein Thiolat erzeugt, das nukleophil an der Dreifachbindung angreift und im Sinne einer 5-*endo*-dig-Zyklisierung zum anellierten Thiophen weiterreagiert. Diese Reaktionen wurden mit Thioharnstoff **47**^[80] einstufig und mit Kaliumthioacetat **46**^[82] und TIPS-Thiol **42**^[82] ausgehend von 2-Bromarylalkinen **52** zweistufig realisiert (Schema 14). In letzteren Fällen konnten die geschützten Intermediate **53** isoliert werden.

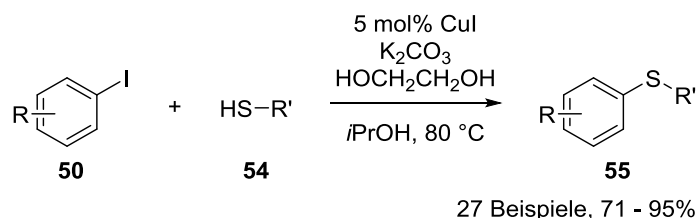


47: 14 Beispiele, **50** - 92%, **42**: 19 Beispiele, 66 - 92%, **46**: 13 Beispiele, **57** - 72%

Schema 14: Synthese von thienoanellierten Aromaten **18** durch C-S-Kupplung/5-*endo*-dig-Zyklisierung.^[80, 82]

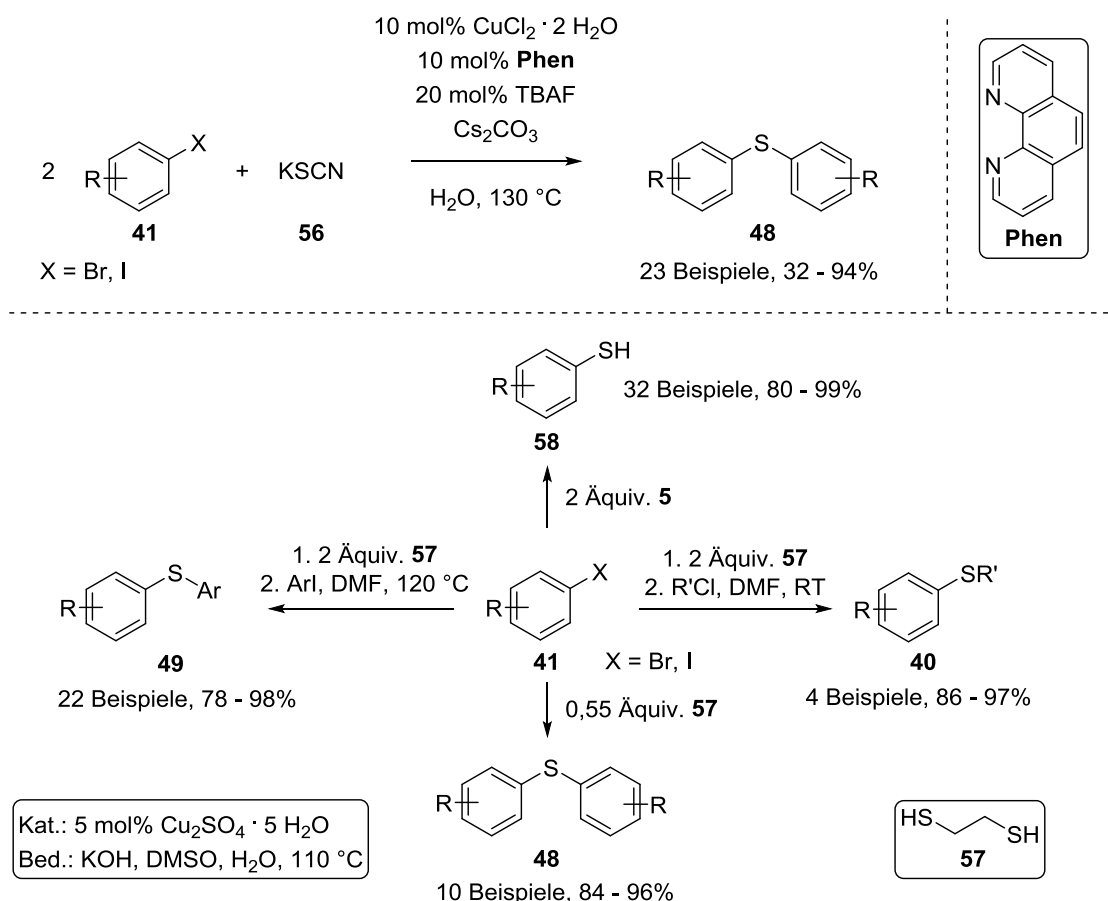
1.3.3 Kupfer-katalysierte C-S-Kupplungen

Vor dem Hintergrund der hohen Preise von Palladium und den hochentwickelten Phosphanliganden stellen Kupfer-katalysierte Kupplungsreaktionen eine attraktive Alternative dar. Ein typisches Beispiel wurde KWONG und BUCHWALD im Jahr 2002 veröffentlicht (Schema 15).^[83] Diverse Aryliodide **50** wurden mit aliphatischen und aromatischen Thiolen **54** in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Thioethern **55** umgesetzt.



Schema 15: Kupfer-katalysierte C-S-Kupplung von Aryliodiden (**50**) nach Kwong und BUCHWALD.^[83]

Auch Methoden zur Synthese von Diarylthioethern unter der Verwendung von Schwefelwasserstoffsurrogaten wurden entwickelt. Beispiele hierfür sind Kaliumthiocyanat **56**^[84] und Ethandithiol **57**^[85] (Schema 16).



Schema 16: Synthese von Thioethern mit Schwefelwasserstoffsurrogaten unter der Verwendung von Kupfer-Katalyse.^[84, 85]

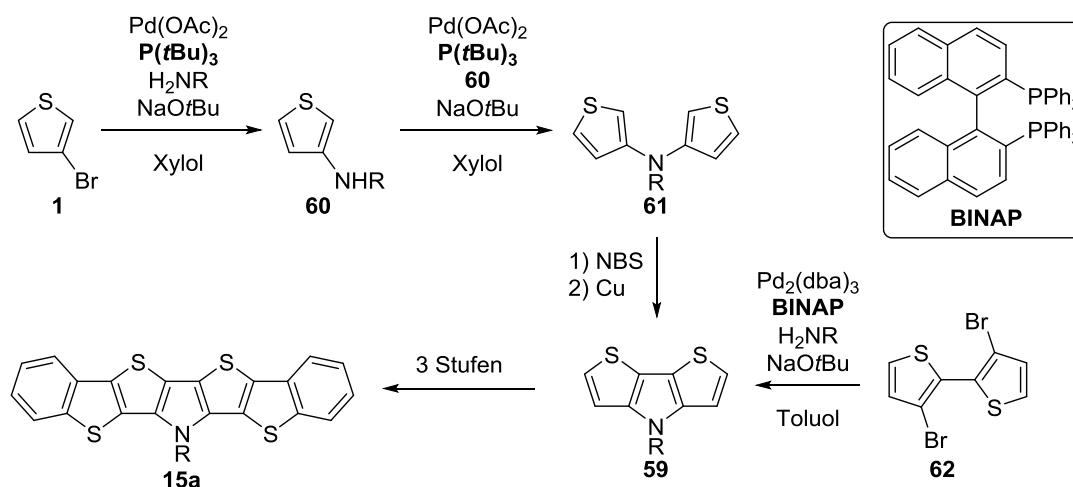
Kaliumthiocyanat erlaubt die Synthese von symmetrischen Thioethern ausgehend von Arylhalogeniden **41**. Auch über die Synthese von unsymmetrischen Diarylthioethern wurde berichtet, allerdings waren für deren Synthese große Überschüsse eines Kupplungspartners notwendig. Die Verwendung von Ethandithiol dagegen macht, je nach Stöchiometrie, Thiole **58**

bzw. symmetrische Diarylthioether **48** in einstufigen Reaktionen und Aryl-alkyl-Thioether **40** bzw. unsymmetrische Diarylthioether **49** in zweistufigen Eintopfreaktionen zugänglich. Außerdem sind hier auch Benzothiophene, im Sinne einer 5-*endo*-dig-Zyklisierung, zugänglich.

1.4 Kohlenstoff-Heteroatomkupplungen in Thienoacensynthesen

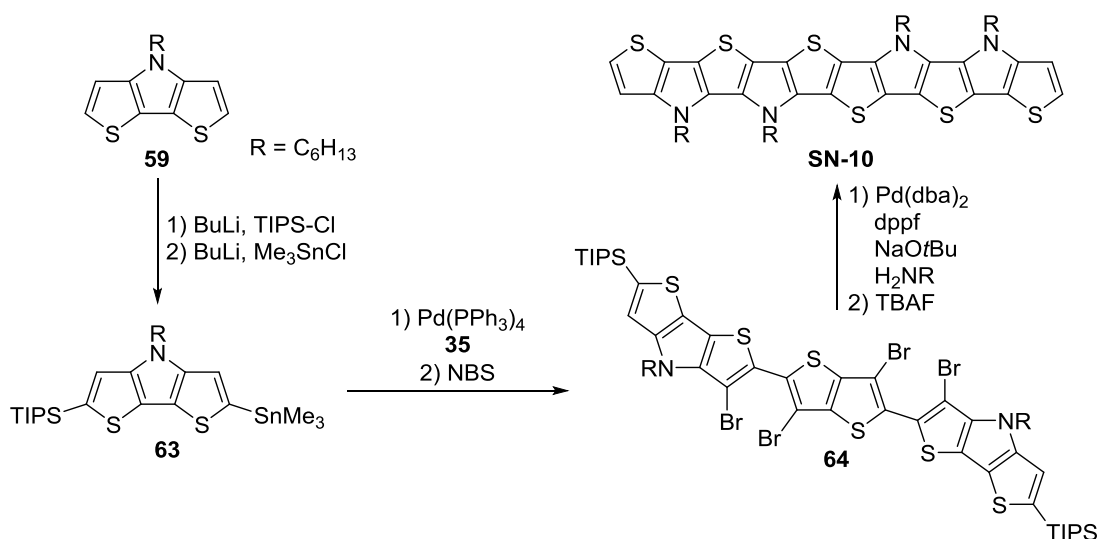
1.4.1 C-N-Kupplungen

C-N-Kupplungen wurde von OGAWA und RASMUSSEN bzw. von KOECKELBERGHS *et al.* zur Synthese von Dithienopyrrol-Bausteinen **59**, ausgehend von 3-Bromthiophen **1** (via **60** und **61**) mit anschließendem oxidativem Ringschluss^[86] bzw. ausgehend von bromierten Bithiophenen **62** verwendet^[87] (Schema 17). **59** bildete die Grundlage zur Synthese des Dibenzothienocarbazols **15a**.^[39]



Schema 17: Synthese des Dithienopyrrol-Bausteins **59**.^[39, 86, 87]

Das Dithienopyrrol **59** wurde des Weiteren von WETZEL *et al.* in der Synthese von höheren, bis zu zehn kondensierte Ringe beinhaltenden Pyrrol-Thiophen-alternierenden Heteroacenen eingesetzt (z.B. SN-10, Schema 18).^[88]

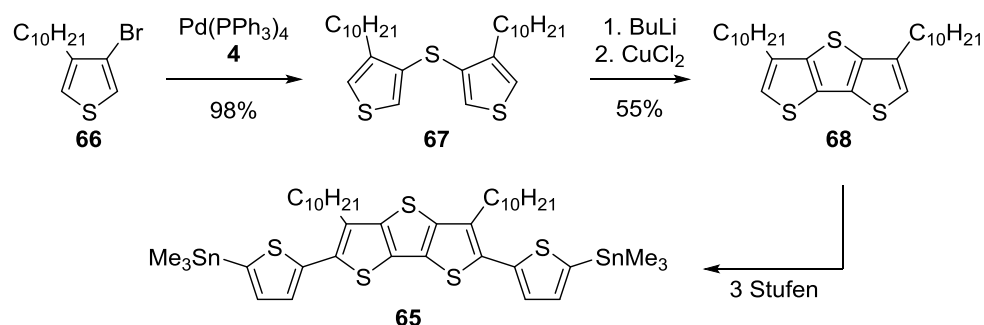


Schema 18: Anwendung der HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung bei der Synthese von SN-10 nach WETZEL *et al.*^[88].

Stannyliertes Dithienopyrrol **63** wurde zunächst mit einem heterocyclischen Elektrophil (z.B. Tetrabromthienothiophen **35**) in einer STILLE-Reaktion umgesetzt, das Reaktionsprodukt zur Darstellung des Zyklisierungsvorläufers **64** bromiert und anschließend *per* doppelter zweifacher HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung zyklisiert.

1.4.2 C-S-Kupplungen

Von den C-S-Kupplungen sind für die Synthese von Thienoacenen ausschließlich diejenigen mit Schwefelwasserstoffsurrogaten von Interesse, da nur sie einen Einbau von Schwefelatomen in kondensierte Ringsysteme erlauben. In der Synthese von Substanzen, die für eine Anwendung als Halbleitermaterialien interessant sind, wurde bisher hauptsächlich Bis(tributylstannyl)sulfid **4** verwendet. Eine Anwendung dieses Reagenzes wurde bereits bei der Synthese von Thienoacenen durch Aufbau des zentralen Thiophenrings besprochen (*vide supra*).^[33, 35] Die dort vorgestellte Strategie wurde auch in der Synthese des Monomerbausteins **65** angewandt (Schema 19).^[89] Das 3-Bromthiophenderivat **66** wurde zunächst zum Thioether **67** umgesetzt und anschließend der Ring oxidativ geschlossen. Das erhaltene DTT-Derivat **68** wurde in weiteren drei Stufen zum Monomerbaustein **65** umgesetzt.



Schema 19: Anwendung von **4** in der Synthese des Monomerbausteins **65**.^[89]

1.5 Résumé

In den letzten Jahren wurden diverse Synthesestrategien für Thienoacene entwickelt. Verschiedenste Reaktionen zum Aufbau von Thiophenringen an unterschiedlichen Positionen innerhalb kondensierter aromatischer Systeme sind zentrale Bestandteile dieser Strategien. Die Reaktionen zum Aufbau von Thiophenringen verlaufen meistens unter sehr harschen Bedingungen. Diese sind mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen nicht kompatibel. Dementsprechend werden substituierte Thienoacene mit maßgeschneiderten Eigenschaften für Anwendungen, die über OFETs hinaus gehen, aus kleineren, nicht substituierten Thienoaceneinheiten aufgebaut. Gleiches gilt für höhere Thienoacene und konjugierte Oligo- und Polymere. Hierzu sind oft vielstufige Synthesen und der Einsatz giftiger oder teurer Reagenzien nötig.

Mit dem Einsatz von Palladium-katalysierten C-S-Kupplungen können harsche Reaktionsbedingungen sowie die Anwendung giftiger oder teurer Reagenzien vermieden werden. Die hohe Toleranz von Palladium-katalysierten C-S-Kupplungen gegenüber funktionellen Gruppen erlaubt eine Einführung von Schwefel zu einem späten Zeitpunkt der Synthese. So können funktionelle Gruppen und Substituenten zu einem früheren Zeitpunkt, ausgehend von kommerziell erhältlichen oder einfach zu synthetisierenden Ausgangsverbindungen in das jeweilige Molekül eingebracht werden. In ähnlicher Art und Weise kann der Aufbau von größeren Thienoacenen durch einfachen, modularen Aufbau von nicht kondensierten Zyklisierungsvorläufern ökonomisch gestaltet werden.

2. Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit sollten zwei unterschiedliche, auf Palladium-katalysierten C-S-Kupplungen basierende Zugänge zu Strukturmotiven, die typischerweise in Thienoacenen vorkommen, erschlossen werden. Anschließend sollten diese beiden Zugänge in der Synthese von größeren Thienoacenen kombiniert werden. Ausgangspunkt hierfür bildeten Vorarbeiten,^[90] in denen eine Methode zur Synthese von DTT-Derivaten durch Aufbau des zentralen Thiophenrings mittels Palladium-katalysierter C-S-Kupplung und anschließendem oxidativem Ringschluss entwickelt worden war. Auch erste Versuche zur Umkehrung dieser Reaktionssequenz wurden dort bereits unternommen.

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war es, diese umgekehrte Reaktionssequenz näher zu betrachten. Es sollte die Toleranz gegenüber unterschiedlichen Substituenten überprüft werden und so das Substratspektrum der Methode gezeigt werden. Des Weiteren sollte evaluiert werden, ob und inwiefern eine der beiden Sequenzen einen Vorteil gegenüber der anderen bietet.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte eine Methode zum Aufbau von peripheren Thiophenringen an unterschiedlichen Aromaten und Heteroaromaten *per* zweifacher C-S-Kupplung/5-*endo*-dig-Zyklisierung erarbeitet werden. Hierbei sollte, wie im ersten Teil, der Einfluss unterschiedlicher Substituenten betrachtet werden. Das Hauptaugenmerk dieses Projekts lag aber in der Erschließung unterschiedlicher Kernstrukturen. Die Reaktionsbedingungen für die C-S-Kupplung sollten außerdem eine möglichst große Kompatibilität mit den im ersten Teil der Arbeit für den zentralen Ringschluss angewandten Reaktionsbedingungen aufweisen.

Im dritten Teil der Arbeit sollten schließlich die beiden zuvor entwickelten Methoden in einem Reaktionsschritt kombiniert werden. Es sollte so ein einfacher und kurzer synthetischer Zugang zu höheren Thienoacenen erschlossen werden. Hierbei stand die Erschließung von möglichst ausgedehnten Thienoacenen durch Aufbau möglichst vieler Thiophenringe in einem Schritt und nicht die Diversität der Kernstrukturen im Vordergrund.

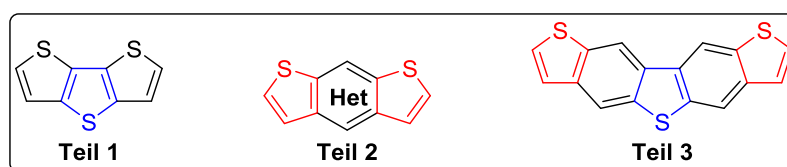
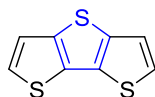


Abbildung 4: Zielstrukturmotive der Arbeit.

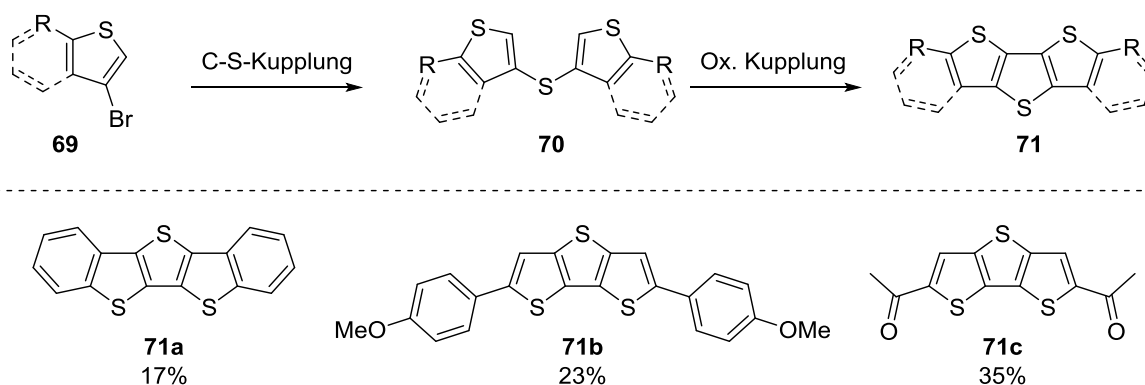
3. Ergebnisse & Diskussion

3.1 Teil 1: Synthese von DTT-Derivaten durch Aufbau der zentralen Thiopheneinheit

3.1.1 Allgemeines und Vorarbeiten



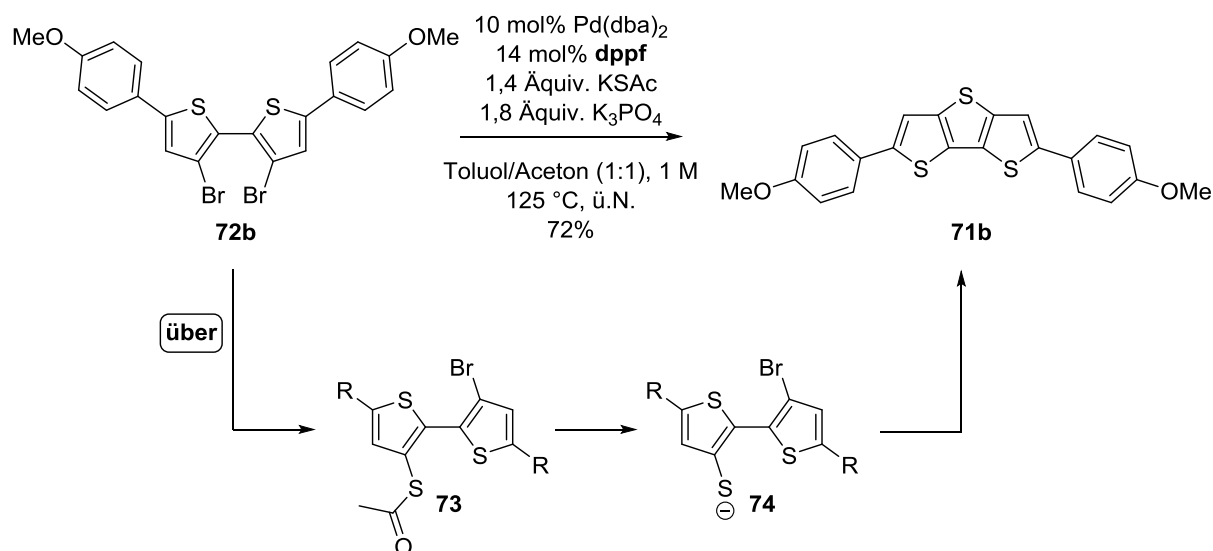
Die DTT-Einheit stellt einen zentralen Baustein in zahlreichen Substanzen aus dem Bereich der organischen Elektronik dar. Die Einheit tritt hierbei sowohl isoliert^[91-95] als auch als Untereinheit in kondensierten Systemen^[35, 96-98] auf. Die bekannten Syntheserouten für diesen Baustein zeichnen sich durch harsche Reaktionsbedingungen aus (*vide supra*) und sind somit für ein breites Substratspektrum nur bedingt geeignet. In Vorarbeiten^[90] zu dieser Arbeit im wurde daher eine zweistufige Syntheseroute zum Aufbau der zentralen Thiopheneinheit in DTT-Derivaten durch Thioetherbildung (**70**) mittels C-S-Kupplung ausgehend von 2-substituierten 3-Bromthiophenen (**69**) und anschließendem Palladium-katalysiertem oxidativem Ringschluss entwickelt. Hierbei konnten drei unterschiedlich substituierte DTT-Derivate (**71a**, **71b** und **71c**, Schema 20) unter Verwendung von Kaliumthioacetat als Schwefelwasserstoffsurrogat in moderaten Gesamtausbeuten (17% - 35%) erhalten werden.



Schema 20: Die in den Vorarbeiten durch C-S-Kupplung und anschließende oxidative Kupplung dargestellten DTT-Derivate.^[90]

Anhand von **71b** konnte gezeigt werden, dass die Einzelschritte der Reaktionssequenz vertauscht werden können, **71b** also ausgehend vom entsprechenden Bithiophen **72b** per zweifacher C-S-Kupplung zugänglich ist (Schema 21). Auch hier erwies sich Kaliumthioacetat als Schwefelwasserstoffsurrogat der Wahl. Durch die Umkehr der Sequenz konnte die Gesamtausbeute an **71b** über zwei Stufen auf 71% verbessert werden.

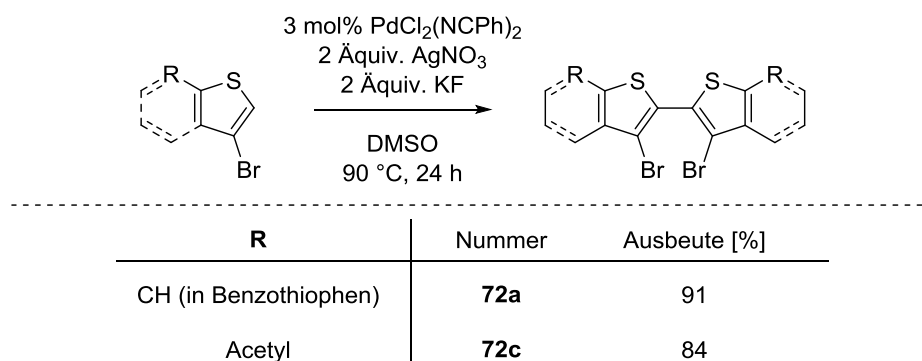
Die Reaktion verläuft über die Zwischenstufen **73** und **74**. Zunächst entsteht das Acetylgeschützte Thiol **73**, dieses ist unter den gegebenen Bedingungen^[79] nicht stabil und reagiert zum Thiolat **74** weiter, welches zum DTT-Derivat **71b** weiter reagiert.

Schema 21: Synthese von **71b** ausgehend vom Bithiophen **72b**.

Aufgrund der deutlichen Ausbeutensteigerung wurde im ersten Teil dieser Arbeit untersucht, ob diese Reaktionssequenz auf die Synthese von **71a** und des Acetyl-substituierten DTT-Derivats **71c** übertragbar ist.

3.1.2 Synthese der Zyklisierungsvorläufer

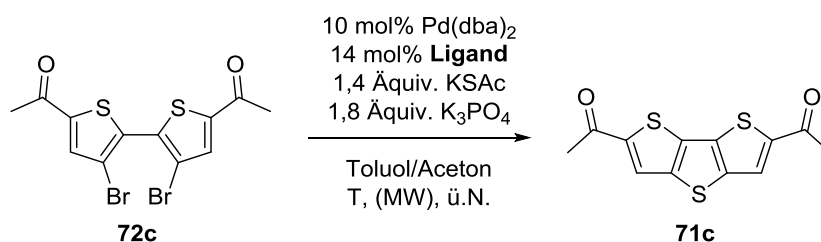
Die Zyklisierungsvorläufer **72a** und **72c** wurden nach einer Methode von MORI *et al.*^[99] für die oxidative Dimerisierung von Thiophenen dargestellt. Als problematisch erwies sich hierbei die Isolation der relativ schlecht löslichen 2,2'-dibromierten Bithiophene **72a** und **72c**. Durch Optimierung der Aufarbeitung, insbesondere im Fall von **72c** (u.a. Extraktion mit heißem Brombenzol), konnten jedoch sehr gute Ausbeuten erzielt werden (Schema 22).

Schema 22: Synthese der Bithiophene **72a** und **72c**.

3.1.3 Synthese der DTT-Derivate

Die Zyklisierungsvorläufer **72a** und **72c** wurden anschließend unter Palladium(0)-Katalyse mit Kaliumthioacetat als Schwefelwasserstoffsurogat umgesetzt. Erste Versuche wurden hierbei mit den zur Synthese von **71b** verwendeten Reaktionsbedingungen durchgeführt (siehe Schema 21). Diese basieren v.a. bzgl. Art und Menge der verwendeten Lösungsmittel sowie des Katalysators auf einer Vorschrift von PARK *et al.*^[79] für die Thioetherbildung zwischen einfachen halogenierten Aromaten. Diese wurden zur Synthese von **71b** ohne weitere Optimierung übernommen.

Die Anwendung dieser Bedingungen in den Synthesen von **71a** und **71c** lieferte die jeweiligen Produkte allerdings nur in unbefriedigenden Ausbeuten (**71a**: < 10%, **71c**: 13%). Aus diesem Grund wurden die Reaktionsbedingungen für die Synthese von **71a** und **71c** anhand der Synthese von **71c** optimiert (Schema 23).



Schema 23: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese der DTT-Derivate durch Aufbau des zentralen Thiophenrings.

71c eignet sich aufgrund seiner geringen Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln für eine schnelle und quantitative Isolation durch Fällung und Filtration bei gleichzeitiger vergleichsweise guter Löslichkeit der Verunreinigungen. Es wurden die Parameter Ligand, Temperatur, Konzentration, Volumenverhältnis des Lösungsmittelgemisches und An- bzw. Abwesenheit von Mikrowellenbestrahlung variiert. Die Ergebnisse der Reaktionsoptimierung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

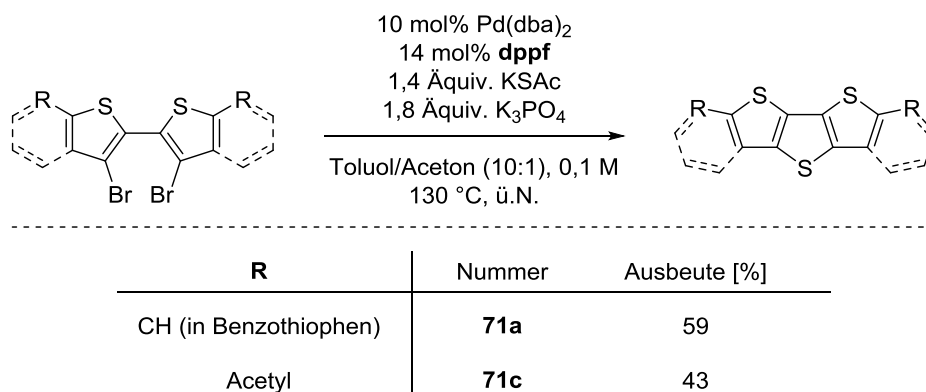
Eintrag	Ligand	T [°C]	c [mol/L]	V(Toluol):V(Aceton)	MW	Ausbeute 71c [%]
1	dppf	120	0,5	2:1	-	21
2	dppf	120	0,025	2:1	-	Spuren
3	dppf	120	0,025	8:1	-	39
4	dppf	130	0,025	8:1	-	38
5	dppf	130	0,1	10:1	-	61
6	dppf	125	0,1	10:1	-	51
7	Xantphos	120	0,025	8:1	-	46
8	Xantphos	110	0,025	8:1	-	42
9	Xantphos	130	0,025	8:1	-	32
10	Xantphos	140	0,5	5:1	300 W	38
11	dppf	140	0,5	5:1	300 W	0
12 ^[a]	dppf	130	0,1	10:1	-	60
13 ^[a]	dppf	130	0,1	50:1	-	Spuren

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese der DTT-Derivate **71a** und **71c**, ausgehend von den Bithiophenen **72a** und **72c** anhand der Umsetzung von **72c** zu **71c**. [a]: Reaktion wurde mit **72a** durchgeführt.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Reaktion stark durch die Parameter Konzentration und Volumenverhältnis des Lösungsmittelgemisches beeinflusst wird. Eine in einem ersten Versuch durchgeführte Halbierung der Konzentration gegenüber den Ausgangsbedingungen bewirkte eine Steigerung der Ausbeute auf 21% (Eintrag 1). Bei einer weiteren Verdünnung auf 0,025 M konnte das Produkt jedoch zunächst nur in einer geringen Menge isoliert werden, es war nur ein geringer Umsatz an Startmaterial zu verzeichnen (Eintrag 2). Bei dieser Konzentration zeigte sich der Einfluss der Lösungsmittel deutlich: Eine Verringerung des Anteils an Aceton am Lösungsmittelgemisch bewirkte eine deutliche Steigerung der Ausbeute an **71c** (Einträge 3 & 4). Auf der anderen Seite wurde eine Produktbildung durch einen zu geringen Anteil an Aceton aber unterdrückt (Eintrag 13). Eine Variation des Liganden, der Temperatur sowie Bestrahlung mit Mikrowellen bewirkte jeweils nur eine geringfügige Änderung der Ausbeute (Einträge 7 - 10, Eintrag 11: kein Umsatz wegen Katalysatorzersetzung).

Diese Erkenntnisse führten schließlich zu den optimierten Reaktionsbedingungen. Diese beinhalten eine relativ starke Verdünnung (0,1 M) und einen großen Überschuss an Toluol ($V(\text{Toluol}):V(\text{Aceton}) = 10:1$). Als Ligand wurde dppf gewählt, die Reaktion wurde bei 130 °C durchgeführt (Eintrag 5). Unter diesen Bedingungen konnte auch **71a** in einer guten Ausbeute erhalten werden (Eintrag 12).

Die Reaktionen wurden anschließend unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen im größeren Maßstab (0,5 mmol) durchgeführt. Die bei der Optimierung im kleinen Maßstab erhaltenen Ausbeuten konnten hierbei für **71a** sehr gut, für **71c** jedoch nur ansatzweise reproduziert werden (Schema 24). Trotz der geringeren Ausbeuten in zweiten Schritt konnte die Gesamtausbeute der Sequenz auf 36% bzw. 54% gesteigert werden.



Schema 24: Synthese der DTT-Derivate **71a** und **71c** nach den optimierten Reaktionsbedingungen.

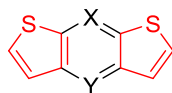
Bei beiden Synthesen wurden keine isolier- bzw. charakterisierbaren Nebenprodukte wie z.B. debromiertes Startmaterial gefunden, auch Startmaterial wurde nicht isoliert. Als einziges Nebenprodukt trat bei der Synthese von **71c** ein roter, in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslicher Feststoff auf. Dieser konnte nicht charakterisiert werden, allerdings deutet das Auftreten von analogen Nebenprodukten in späteren Synthesen (*vide infra*) darauf hin, dass es sich hierbei um das Produkt einer Nebenreaktion der Zyklisierung bzw. C-S-Kupplung und nicht um das Produkt einer substratspezifischen Nebenreaktion handelt.

Fazit: Die beiden Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophenderivate **71a** und **71c** konnten in einer zweistufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 54% (**71a**) bzw. 36% (**71c**) erhalten werden. Die entspricht einer deutlichen Steigerung gegenüber der umgekehrten Reaktionssequenz. Bemerkenswert ist vor allem die erfolgreiche Synthese von **71c**, welches

aufgrund der elektrophilen Acetylgruppen nicht mit den zuvor beschriebenen Synthesemethoden für DTT-Derivate kompatibel ist. Zusammen mit dem, in den Vorarbeiten erfolgreich dargestellten elektronenreichen DTT-Derivat **71b** wurde somit eine flexible und kurze Syntheseroute für unterschiedlich substituierte DTT-Derivate entwickelt.

3.2 Teil 2: Aufbau von Dithienoaromaten durch Aufbau der peripheren Thiophenringe

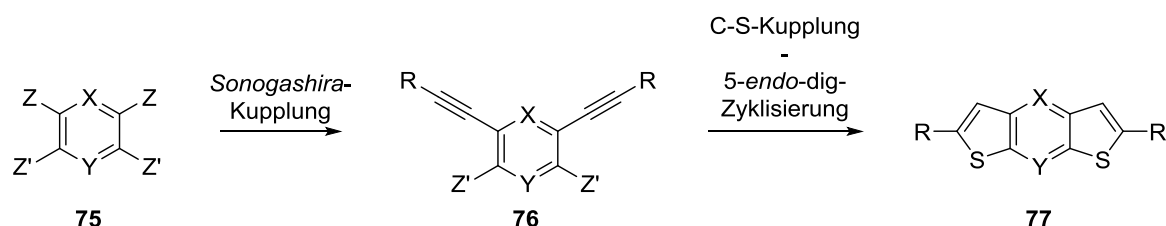
3.2.1 Allgemeines



Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften π -konjugierter Moleküle wirken sich in vielerlei Hinsicht auf deren Eigenschaften als Halbleitermaterialien aus. Die energetische Lage der Grenzorbitale beeinflusst die Art der transportierten Ladungsträger^[10] sowie die Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung. Strukturelle Eigenschaften wie die An- oder Abwesenheit bzw. Art von Substituenten oder die Art der Verknüpfung von kondensierten Ringen wirken sich auf die Stärke von intermolekularen Wechselwirkungen und somit auf Kristallstruktur bzw. Dünnschichtmorphologie aus und beeinflussen so die Beweglichkeit von Ladungsträgern.^[100] Ebenso wird die Löslichkeit und somit die Möglichkeiten zur Reinigung und Verarbeitung beeinflusst. Ausgehend von der Dithienothiopheneinheit kann eine Variation von elektronischen und strukturellen Eigenschaften durch Substitution des zentralen Thiophenrings durch andere Aromaten wie z.B. Benzol, Pyridin oder Pyrazin erfolgen. Die jeweiligen Dithienoaromaten können durch unterschiedliche Substituenten sowohl elektronisch als auch strukturell weiter modifiziert werden. In diesem zweiten Teil der Arbeit wurde eine einheitliche Synthesestrategie für derartige Dithienoaromaten, basierend auf der Anwendung von C-S-Kupplungsreaktionen, entwickelt. Diese wurde in der Synthese von unterschiedlich substituierten DTTs, Benzodithiophenen (BDTs), Dithienopyridinen^[101, 102] und Dithienopyrazinen^[103] angewandt.

Als Ausgangspunkt zur Synthese der Dithienoaromaten dienten die entsprechenden tetrahalogenierten Aromaten **75**, von welchen sich der zentrale Ring in den Dithienoarylstrukturen ableitet. Die tetrahalogenierten Aromaten **76** werden zunächst *per* SONOGASHIRA-Kupplung^[104-106] in die entsprechenden dihalogenierten Bisalkyne **77** überführt. Im zweiten Schritt werden die Schwefelatome *per* C-S-Kupplung mit einem Schwefelwasserstoffsurrogat eingeführt. Die nach Kupplung und Entschützung entstandenen Thiole reagieren hier in einer 5-*endo*-dig-Zyklisierung mit den *ortho*-ständigen Dreifachbindungen zu den entsprechenden anellierten Thiophenen ab (Schema 25).

Bei dieser Synthesemethode handelt es sich um eine Abwandlung der zuvor gezeigten Synthesen von Thienoacenen durch den Aufbau von peripheren Thiophenringen. Allerdings werden auch hier, durch Anwendung der C-S-Kupplung, harsche Reaktionsbedingungen vermieden.



Z = reaktives Halogen, Z' = weniger reaktives Halogen

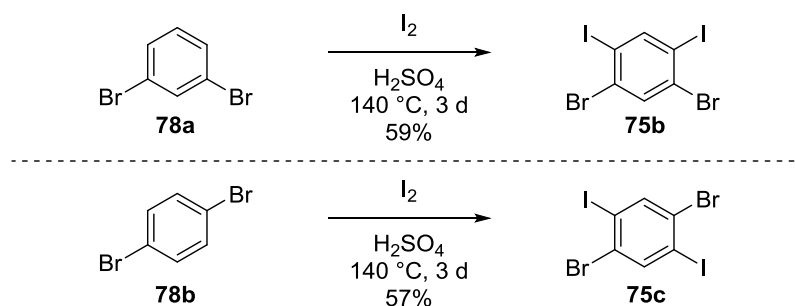
Schema 25: Synthesestrategie von Dithienoaromaten durch zweifache C-S-Kupplung/5-*endo*-dig-Zyklisierung.

Eine regioselektive Synthese kann durch geschickte Wahl und Anordnung von unterschiedlichen Austrittsgruppen Z und Z' oder durch die intrinsischen Reaktivitätsunterschiede unterschiedlicher Positionen in Heterozyklen, z.B. in Tetrabromthiophen **75a** erreicht werden. Der Zugang zu den entsprechend regioselektiv halogenierten Aromaten ist aus diesem Grund der eigentlichen zweistufigen Synthese der Dithienoaromaten vorangestellt.

3.2.2 Synthesen von regioselektiv halogenierten Aromaten

Dibromdiiodbenzole

Alle Positionen an unsubstituiertem Benzol sind gleich reaktiv. Die Reaktivität der unterschiedlichen Positionen kann somit nur durch eine Funktionalisierung mit unterschiedlichen Austrittsgruppen moduliert werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Kombination zweier Halogene. Von den bestehenden Kombinationsmöglichkeiten der Halogene wurde nur die Kombination Iod-Brom in Erwägung gezogen, da chlorierte Benzole nur eine geringe Reaktivität in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen aufweisen^[107, 108] und somit für die Syntheseroute als ungeeignet betrachtet wurden. Dibromdiiodbenzole sind aus den entsprechenden Dibrombenzolen durch elektrophile Iodierung in Schwefelsäure zugänglich.^[109] Es wurden sowohl 1,5-Dibrom-2,4-diiodbenzol (**75b**) ausgehend von 1,3-Dibrombenzol (**78a**) und 1,4-Dibrom-2,5-diiodbenzol (**75c**) ausgehend von 1,4-Dibrombenzol (**78b**) dargestellt. In beiden Fällen wurden Ausbeuten von knapp 60% erreicht (Schema 26).

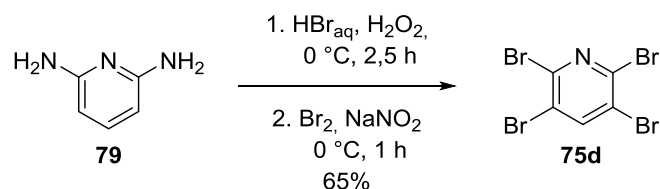


Schema 26: Synthese der Dibrom-diiodbenzole **75b** und **75c**.

Bei der Reaktion wurden als Nebenprodukte einfach und dreifach iodierte Dibrombenzole erhalten. Diese konnten *per* Kristallisation aus einer Mischung aus Dichlormethan und Diethylether abgetrennt werden.

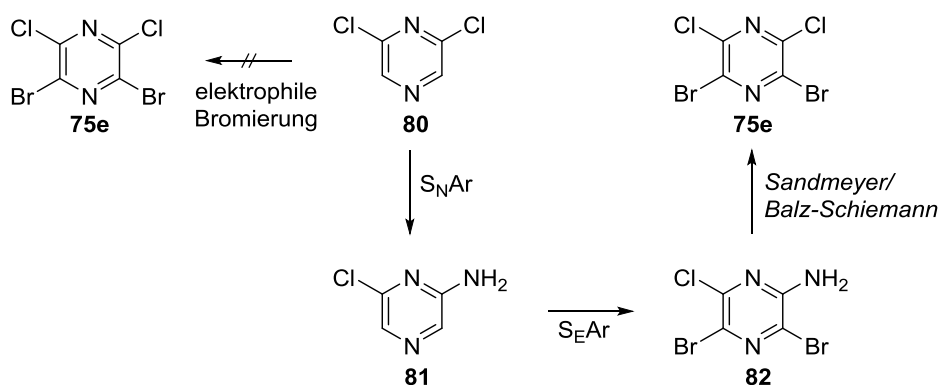
Tetrabrompyridin

Pyridin besitzt im Vergleich zu Benzol eine deutlich geringere Symmetrie. Aus diesem Grund unterscheiden sich Halogen-Substituenten in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position zum Stickstoffatom in ihrer Reaktivität. Hierbei ist bekannt, dass die *ortho*-Position in SONOGASHIRA-Kupplungen generell reaktiver ist als die *meta*-Position.^[110, 111] Dieser Reaktivitätsunterschied kann für eine regioselektive sequenzielle Funktionalisierung genutzt werden ohne dass zwei unterschiedliche Halogene in das Molekül eingeführt werden müssen. Den geeigneten Vorläufer für die Synthese von Dithienopyridinen stellte somit Tetrabrompyridin (**75d**) dar. Dieses konnte in einer zweistufigen Eintopfreaktion, ausgehend von 2,6-Diaminopyridin (**79**), durch elektrophile Bromierung in 3- bzw. 5-Position und anschließender Bromierung *per* SANDMEYER-Reaktion in 2- und 6-Position nach einer Vorschrift von CHEN und FLOWER mit einer Ausbeute von 65% dargestellt werden (Schema 27).^[112]

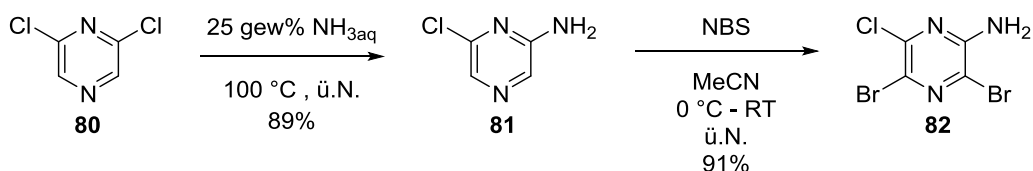
Schema 27: Synthese von Tetrabrompyridin (**75d**) nach CHEN und FLOWER.^[112]

2,6-Dibrom-3,5-dichlorpyrazin

Am Pyrazinkern kann, analog zum Benzolkern, Regioselektivität nur durch eine entsprechende Funktionalisierung mit zwei unterschiedlichen Halogenen erreicht werden. Da Chlorpyrazine aufgrund ihrer Elektronenarmut eine hohe Reaktivität in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen^[113] besitzen sollten, wurde hier die Halogenkombination Brom-Chlor gewählt. Ausgangspunkt der Synthese von **75e** war kommerziell erhältliches 2,6-Dichlorpyrazin (**80**). Dieses kann aufgrund der erwähnten Elektronenarmut nicht elektrophil bromiert werden; eine Aktivierung bzgl. eines elektrophilen Angriffs kann jedoch durch Einführung eines Elektronendonator-Substituenten bewirkt werden. Hierzu eignen sich u.a. Amino-Gruppen. Der besondere Vorteil einer NH_2 -Gruppe ist, dass diese im Anschluss *per* SANDMEYER- oder BALZ-SCHIEMANN-Reaktion^[114] wieder durch einen Chlor-Substituent ersetzt werden kann. Die Einführung der Aminogruppe kann *per* nukleophiler aromatischer Substitution erfolgen (Schema 28).

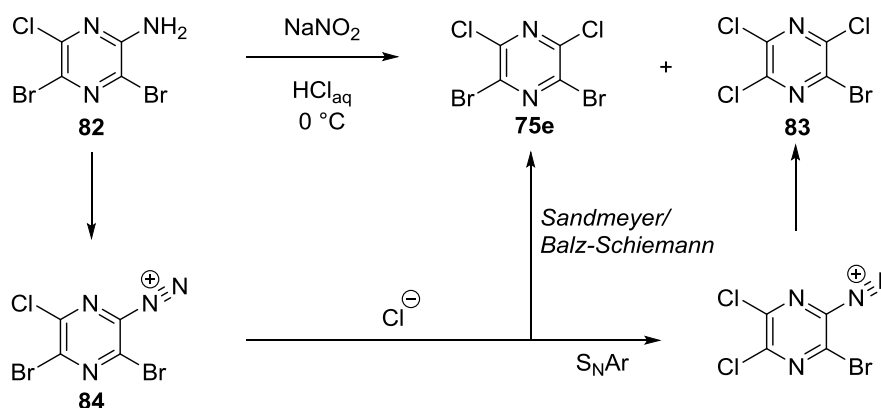
Schema 28: Synthesestrategie für das Dibrom-dichlorpyrazin **75e**.

Die ersten beiden Stufen der Synthese von **75e** auf diesem Wege wurden nach literaturbekannten Vorschriften^[115, 116] durchgeführt. Die Zwischenprodukte **81** und **82** konnten in sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

Schema 29: Synthese der substituierten Pyrazine **81**^[115] und **82**^[116].

Im letzten Schritt der Syntheseroute sollte **82** *per* SANDMEYER- oder BALZ-SCHIEMANN-Reaktion in **75e** überführt werden. In einem ersten Versuch wurde **82** in konzentrierter Salzsäure vorgelegt und wässrige Natriumnitrit-Lösung langsam bei 0°C zugetropft.^[117] Hierbei konnte **75e** als Hauptprodukt isoliert werden, allerdings wurde *per* GC-MS auch **83** nachgewiesen (nicht

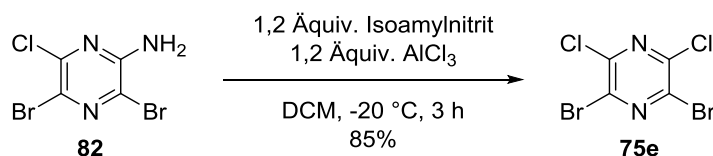
normiertes Integralverhältnis: ca. 6:1). Das Entstehen von **83** kann damit erklärt werden, dass das intermediär gebildete Diazoniumkation **84** eine stark elektrophile Spezies darstellt, die gegenüber dem Angriff eines schwachen Nukleophils, in diesem Fall eines Chlorid-Ions, sehr reaktiv ist (Schema 30).



Schema 30: Möglicher Mechanismus zur Bildung des Nebenprodukts **83**.

Eine Absenkung der Temperatur auf ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bewirkte eine Steigerung der Selektivität bzgl. **75e** (nicht normiertes Integralverhältnis im Gaschromatogramm: ca. 20:1). Aufgrund ihrer sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften konnten die halogenierten Pyrazinderivate **75e** und **83** nicht getrennt werden. Aus diesem Grund wurde diese Variante der BALZ-SCHIEMANN-Reaktion nicht weiter verfolgt.

Eine andere Variante der BALZ-SCHIEMANN-Reaktion verwendet aliphatische Nitrite, z.B. Isoamylnitrit, zur Diazotierung in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Dichlormethan. Ein Metallchlorid, beispielsweise Titan-tetrachlorid, kann dabei als Chlorid-Quelle dienen.^[118] Auch unter diesen Bedingungen wurde versucht, **75e** darzustellen, es konnte allerdings nur sehr stark verunreinigt mit **83** erhalten werden (nicht normiertes Integralverhältnis im Gaschromatogramm: ca. 2:1). Im Gegensatz zu einer SANDMEYER/BALZ-SCHIEMANN-Reaktion im wässrig sauren Medium bietet diese Variante jedoch eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten v.a. bzgl. der Chloridionen-Quelle. Um die nukleophile Substitution eines Bromids zu unterdrücken wurde in einem weiteren Versuch das sehr reaktive Titan-tetrachlorid durch das weniger reaktive Aluminiumchlorid als Chloridionen-Quelle ersetzt, die Temperatur wurde bei ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ belassen. Auf diese Weise konnte die Substitution eines Bromidions unterdrückt werden, **75e** konnte als Reinsubstanz in einer Ausbeute von 85% isoliert werden (Schema 31).



Schema 31: Synthese von Dibrom-dichlorpyrazin **75e**.

3.2.3 Synthesen der Bisalkine

Die tetrahalogenierten Aromaten wurden im nächsten Schritt der Synthese *per* SONOGASHIRA-Kupplung in die jeweiligen dihalogenierten Bisalkine überführt. In diesem Schritt erfolgt die Einführung von Substituenten, die sowohl elektronische als auch die strukturelle Eigenschaften der Zielmoleküle modulieren (*vide supra*). Als Beispiel für ein Donor-substituiertes Alkin wurde das Diphenylaminophenyl-substituierte Alkin **85b**, als Beispiel für ein Akzeptor-substituiertes Alkin das Pyrazinyl-substituierte Alkin **85c** und als elektronisch wenig modifiziertes Alkin das 4-*n*-Hexylphenyl-substituierte Alkin **85a** eingesetzt (Abbildung 5).

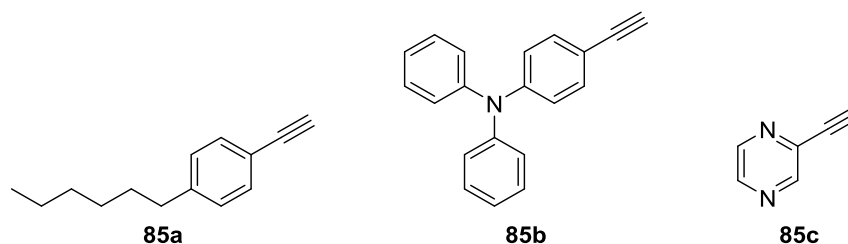
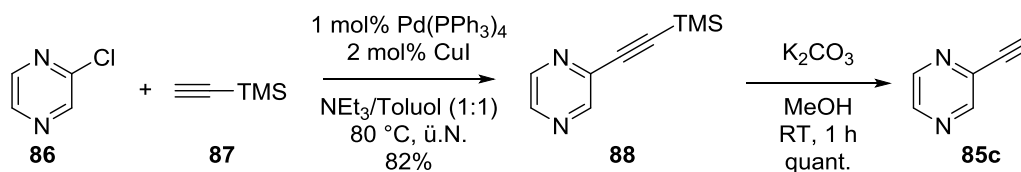


Abbildung 5: Die eingesetzten Alkine **85a**, **85b** und **85c**.

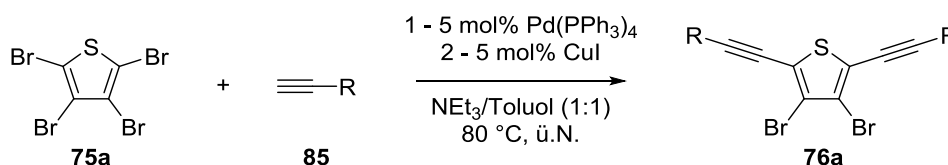
Während **85b** und **85a** kommerziell erhältlich sind, wurde **85c** in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 2-Chlorpyrazin (**86**) *per* SONOGASHIRA-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen (**87**) und anschließender Entschützung der geschützten Zwischenstufe **88** mit Kaliumcarbonat in Methanol synthetisiert (Schema 32). Es wurde eine Gesamtausbeute von 82% erreicht.



Schema 32: Synthese von **85c**.

3,4-Dibrom-2,5-bisalkinylthiophene

Alle 3,4-Dibrom-2,5-bisalkinylthiophene (**76a**) wurden ausgehend Tetrabromthiophen (**75a**) und dem jeweiligen Alkin *per* SONOGASHIRA-KUPPLUNG dargestellt (Schema 33). Unter der Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) und Kupfer(I)iodid als Katalysator und einer äquivolumetrischen Mischung von Triethylamin und Toluol als Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 80 °C eine selektive Reaktion an 2- und 5-Position erreicht. Die Produkte wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten, Details sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



Schema 33: Synthese der 3,4-Dibrom-bisalkinylthiophene **76**.

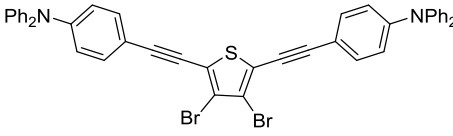
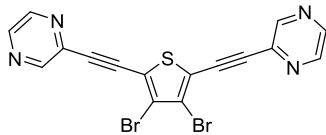
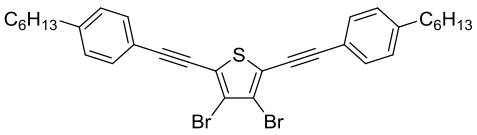
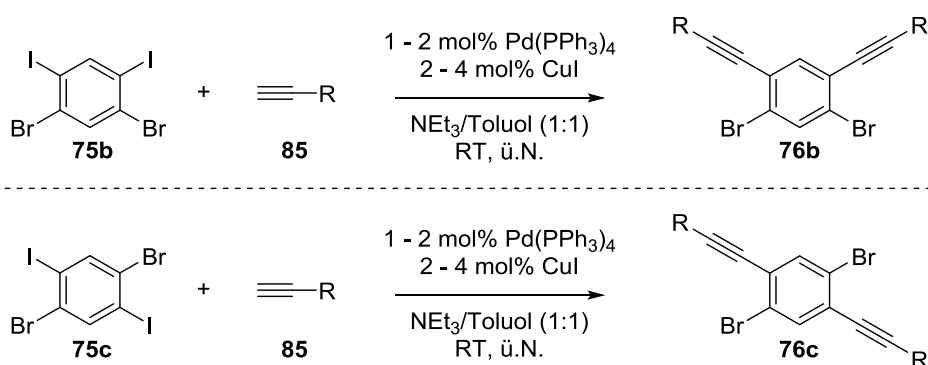
Eintrag	#	Kat.[a]	Struktur	Ausbeute [%]
1	76ab	2/4		75
2	76ac	1/2		67
3	76aa	5/5		86

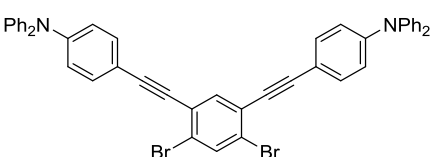
Tabelle 2: Zusammenfassung der Synthesen der 3,4-Dibrom-bisalkinylthiophene **76a**. [a] in mol%, Pd(PPh₃)₄/CuI.

Alle 3,4-Dibrom-2,5-bisalkinylthiophene **76a** konnten *per* Säulenchromatographie isoliert werden. Die Reaktion verlief in allen Fällen mit sehr guter Regioselektivität. Es wurden keine Mischfraktionen der Produkte mit einfach bzw. dreifach gekuppeltem Nebenprodukt erhalten.

Dibrombisalkinylbenzole

4,6-Dibrom-1,3-bisalkinylbenzole (**76b**) und 2,5-Dibrom-1,4-bisalkinylbenzole (**76c**) wurden aus den entsprechenden Dibromdiiodbenzolen **75b** und **75c** und den jeweiligen Alkinen **85** synthetisiert (Schema 34, Tabelle 3). Aufgrund der erhöhten Reaktivität von Iodaromaten wurden diese Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Katalysatoren dienten auch hier Pd(PPh₃)₄ und Kupfer(I)iodid. Als Lösungsmittel wurde eine äquivolumetrischen Mischung an Triethylamin und Toluol verwendet.

Schema 34: Synthese der Dibrombisalkinylbenzole **76b** und **76c**.

Eintrag	#	Kat.[a]	Struktur	Ausbeute [%]
1	76bb	2/4		91

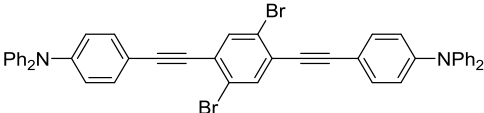
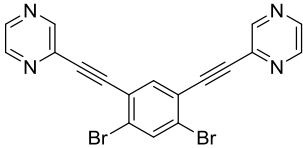
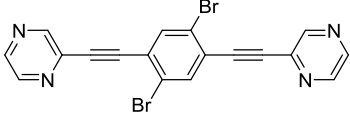
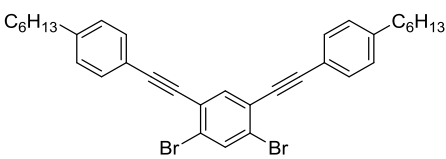
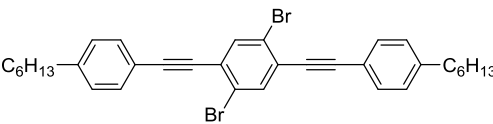
2	76cb	2/4		76
3	76bc	2/4		81
4	76cc	2/4		80
5	76ba	1/2		87
6	76ca	1/2		71

Tabelle 3: Zusammenfassung der Synthesen der Dibrombisalkinylbenzole **76b** und **76c**. [a] in mol%, Pd(PPh₃)₄/CuI.

Analog zu den Synthesen der Bisalkinylthiophene zeigten auch diese Reaktionen eine hervorragende Selektivität bzgl. der Reaktion an den iodierten Positionen, es wurden keine Mischfraktionen erhalten.

Die jeweiligen Isomere **76ba** und **76ca**, **76bb** und **76cb** sowie **76bc** und **76cc** können per ¹H NMR-Spektroskopie unterschieden werden. Die ¹H NMR-Spektren der *meta*-Bisalkine **76b** weisen aufgrund der magnetischen Inäquivalenz der Protonen am zentralen Benzolring zwei Signale für diese auf, während die äquivalenten Protonen der *para*-Bisalkine **76c** magnetisch äquivalent sind und deren ¹H NMR-Spektren somit nur ein Signal aufweisen (Abbildung 6, unten: **76ba**, oben: **76ca**)

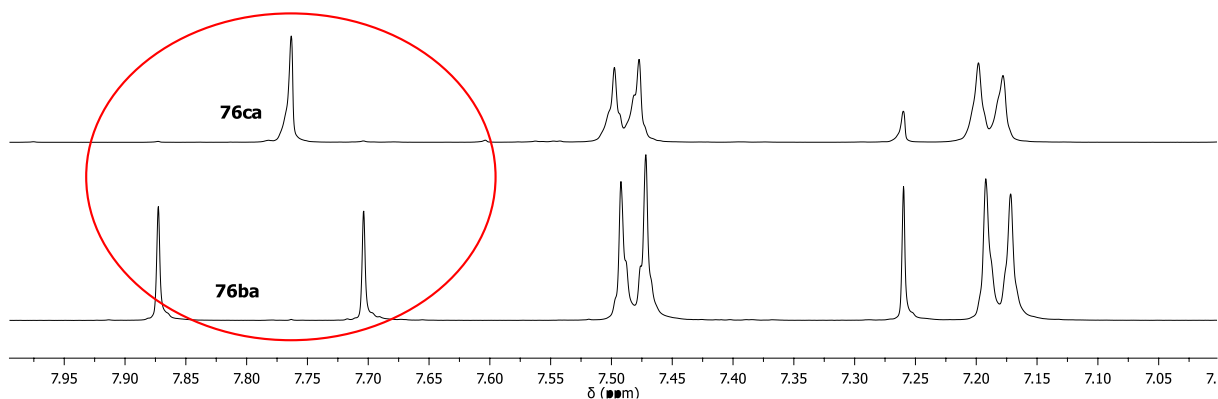


Abbildung 6: Vergleich der ¹H NMR-Spektren der Isomere **76ba** (unten) und **76ca** (oben)

Die Dibrombisalkinylbenzole unterscheiden sich des Weiteren in ihren physikalischen Eigenschaften. Während die linearen Dibrombisalkinylbenzole **76cb**, **76cc** und **76ca** sowie das

gewinkelte Pyrazinyl-substituierte Dibrombisalkinylbenzol **76bc** kristalline Feststoffe sind, wurde **76bb** als glasartiger Feststoff und **76ba** als zähflüssiges Öl erhalten. Die beiden Pyrazinyl-substituierten Dibrombisalkinylbenzole **76bc** und **76cc** besitzen des Weiteren eine relativ geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus diesem Grund wurden sie, im Gegensatz zu den anderen Bisalkinen, nicht durch Säulenchromatographie sondern durch Kristallisation isoliert und gereinigt.

Die Struktur des linearen 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dibrombisalkinylbenzols **76ca** konnte *per* Röntgen-Diffraktometrie an einen Einkristall zweifelsfrei bestimmt werden (Abbildung 7). Dabei konnte der aus dem ¹H NMR Spektrum abgeleitete Strukturvorschlag bestätigt werden.

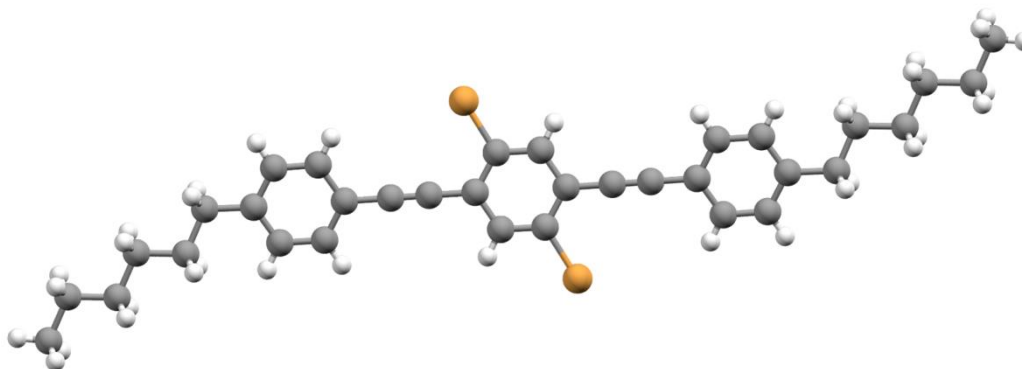
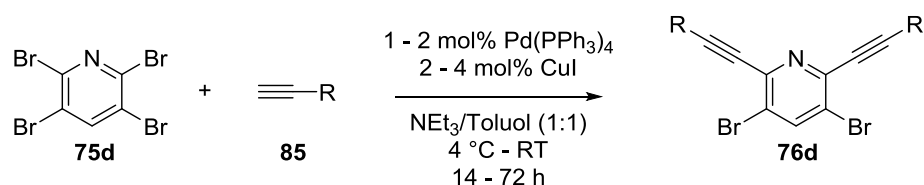


Abbildung 7: Kristallstruktur des Bisalkins **76ca**.

3,5-Dibrom-2,6-bisalkinylpyridine

Die Synthese der 3,5-Dibrom-2,6-bisalkinylpyridine (**76d**) gestaltete sich deutlich anspruchsvoller als die Synthesen der sonstigen Bisalkine. Die Reaktion wurde zunächst mit dem sehr wenig polaren, 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Alkin **85a** bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Katalysator dienten Pd(PPh₃)₄ und Kupfer(I)iodid, eine äquivolumetrischen Mischung von Triethylamin und Toluol diente als Lösungsmittel. Das Produkt konnte so zwar in einer hohen Ausbeute, allerdings verunreinigt durch ein Nebenprodukt erhalten werden. Das Nebenprodukt wurde massenspektrometrisch als Monobromtrisalkinylpyridin, dem Produkt der dreifachen SONOGASHIRA-Kupplung identifiziert. Eine Trennung *per* Säulenchromatographie war aufgrund der geringen Polaritätsdifferenz von **76da** und dem Monobromtrisalkinylpyridin nicht möglich, auch Kristallisationsversuche scheiterten. Aus diesem Grund wurde die Reaktion in einem zweiten Versuch bei 4 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde von ca. 18 Stunden auf 48 Stunden verlängert. Durch die Absenkung der Temperatur konnte die Selektivität der Reaktion deutlich gesteigert werden, das Produkt **76da** wurde in guter Reinheit und sehr guter Ausbeute erhalten. Die beiden anderen 3,5-Dibrom-2,6-bisalkinylpyridine **76db** und **76dc** wurden analog, allerdings bei Raumtemperatur synthetisiert. Im Fall von **76db** war die Polaritätsdifferenz von Produkt und Nebenprodukt groß genug, um eine Trennung *per* Säulenchromatographie zu gewährleisten, im Falle von **76dc** konnte das Produkt aufgrund seiner geringen Löslichkeit durch Kristallisation in hoher Reinheit erhalten werden. Die Bedingungen der erfolgreichen Synthesen sind in Schema 35 und Tabelle 4 zusammengefasst.

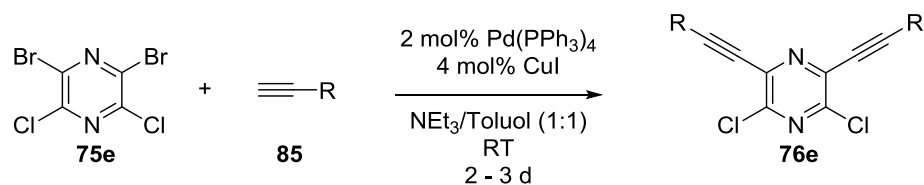
Schema 35: Synthese der 3,5-Dibrom-2,6-bisalkinylpyridine **76d**.

Eintrag	#	Kat. ^[a]	T [°C] t [h]	Struktur	Ausbeute [%]
1	76db	2/4	20 14		89
2	76dc	2/4	20 72		69
3	76da	1/2	4 48		83

Tabelle 4: Zusammenfassung der Synthesen der 3,5-Dibrom-2,6-bisalkinylpyridine **76d**. [a] in mol%, Pd(PPh₃)₄/CuI.

3,5-Dichlor-2,6-bisalkinylpyrazine

Alle 3,5-Dichlor-2,6-bisalkinylpyrazine (**76e**) wurden aus 2,6-Dibrom-3,5-dichlorpyrazin (**75e**) und den entsprechenden Alkinen dargestellt. Es wurden, wie bei den vorherigen Synthesen, Pd(PPh₃)₄ und Kupfer(I)iodid als Katalysatoren und eine äquivolumetrische Mischung von Triethylamin und Toluol als Lösungsmittel eingesetzt (Schema 36). Die Reaktionen wurden zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt, die Produkte konnten selektiv und in sehr guten Ausbeuten, allerdings nur nach langen Reaktionszeiten (zwei bis drei Tage) erhalten werden. Die Synthese von **76ea** wurde in einem weiteren Versuch bei 60 °C durchgeführt. Das Produkt wurde dabei in einer sehr guten Ausbeute von 95% selektiv erhalten. Die Reaktionszeit betrug 2,5 Stunden. Die jeweiligen Bedingungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Schema 36: Synthese der 3,5-Dichlor-2,6-bisalkinylpyrazine **76e**.

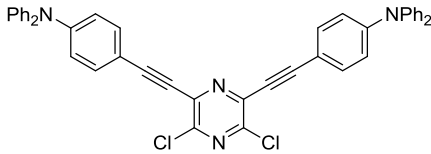
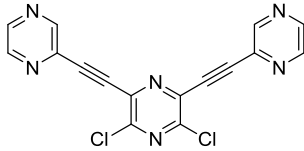
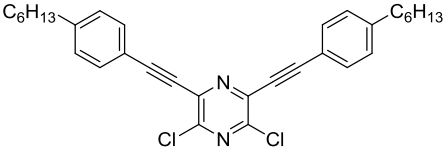
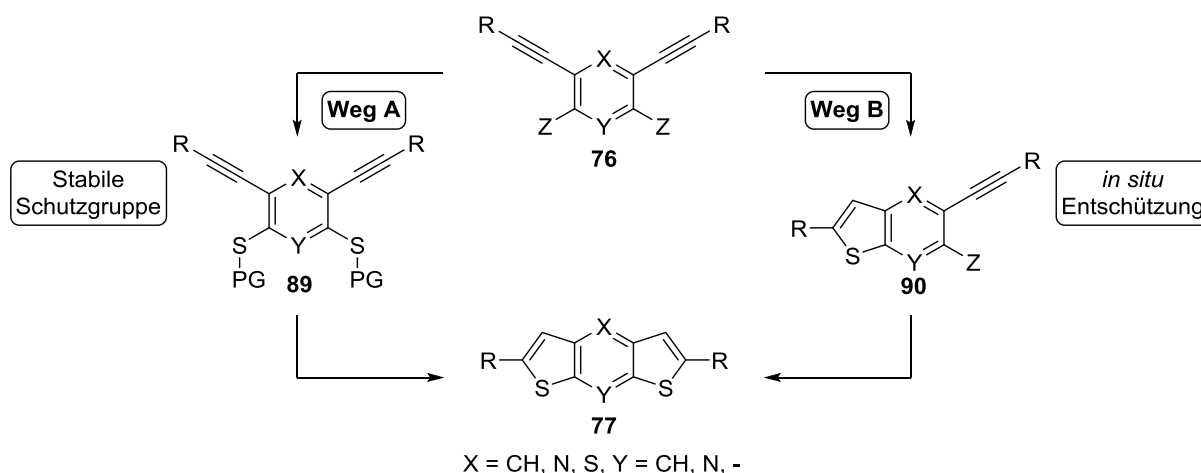
Eintrag	#	t	Struktur	Ausbeute [%]
1	76eb	3 d		85
2	76ec	3 d		75
3	76ea	2 d/2,5 h		90/95

Tabelle 5. Zusammenfassung der Synthesen der 3,5-Dichlor-2,6-bisalkinylpyrazine **76e**.

3.2.4 Synthesen der Dithienoaromaten

Ausgehend von den Bisalkinen **76aa** – **76ea** sollten die entsprechenden Dithienoaromaten durch zweifache C-S-Kupplung mit einem Schwefelwasserstoffsurrogat und anschließender 5-*endo*-dig-Zyklisierung zugänglich sein. Da sich Kaliumthioacetat bei der Synthese von DTT-Derivaten durch Aufbau des zentralen Thiophenrings mittels oxidativer Dimerisierung von Thiophenen und anschließendem Ringschluss durch C-S-Kupplung bewährt hatte, wurde dieses Schwefelwasserstoffsurrogat auch in den folgenden Synthesen eingesetzt. Dies war nicht nur aus praktischen Gründen naheliegend, auch im Hinblick auf eine mögliche Kombination der beiden Ringschlussreaktionen in einem Schritt zum Aufbau von größeren Thienoacenen (siehe Teil 3 dieser Arbeit) war eine möglichst analoge Reaktionsführung wünschenswert.

Die zweifache Zyklisierung durch C-S-Kupplung, Entschützung und anschließender 5-*endo*-dig-Zyklisierung kann, je nach Stabilität der eingesetzten Schutzgruppe, auf zwei unterschiedliche Arten ablaufen. Einerseits ist, im Falle einer stabilen Schutzgruppe, die zweifache C-S-Kupplung gefolgt von Entschützung in einer separaten Reaktion und anschließender *in situ* Zyklisierung denkbar (Schema 37, Weg A, *via* **89**). Wird hingegen ein geschütztes Thiol mit einer unter den gegebenen Reaktionsbedingungen labilen Schutzgruppe erzeugt, wird dieses *in situ* entschützt und geht sofort die 5-*endo*-dig-Zyklisierung zum entsprechenden Thienoaromaten **90** ein. An diesem findet anschließende die zweite Kupplungs-Entschützungs-Zyklisierungs-Sequenz statt (Schema 37, Weg B).



Schema 37: Mögliche Mechanismen zur Bildung von Dithienoaromaten **77** ausgehend von Bisalkinen **76**.

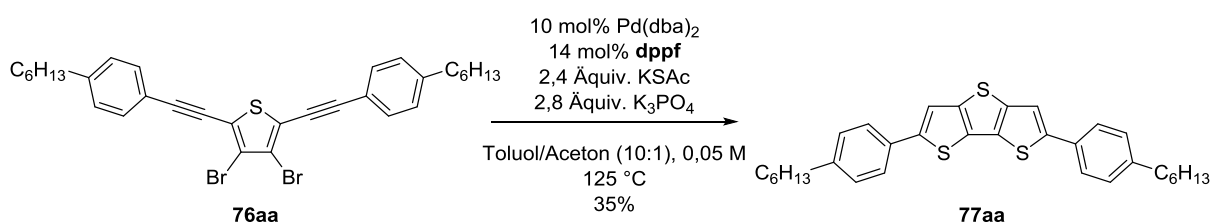
Die Verwendung einer stabilen Schutzgruppe bietet gegenüber der Verwendung einer labilen Schutzgruppe den Vorteil, dass beide C-S-Kupplungen am nicht-thienoanellierten Aromaten stattfinden (Schema 37, Weg A). Die elektronischen Eigenschaften des Elektrophils ändern sich bei dieser Reaktionsführung nur geringfügig, die beiden C-S-Kupplungsreaktionen finden an relativ ähnlichen Substraten statt. Im Gegensatz dazu finden bei der Verwendung einer labilen Schutzgruppe die beiden C-S-Kupplungen an zwei elektronisch deutlich unterschiedlichen Substraten, dem nicht-anellierten Zentralring im ersten Schritt und dem thienoanellierten Zentralring im zweiten Schritt statt (Schema 37, Weg B). Diese Reaktionsführung stellt somit größere Ansprüche an den verwendeten Katalysator. Andererseits erlaubt die Verwendung einer labilen Schutzgruppe eine einstufige Reaktionsführung, während bei der Verwendung einer stabilen Schutzgruppe die Zugabe eines Entschützensreagenzes oder sogar eine Isolation der geschützten Zwischenstufe und anschließende Entschützung in einer separaten Reaktion nötig ist.

Die Acetyl-Schutzgruppe, die bei der Verwendung von Kaliumthioacetat als Schwefelwasserstoffsurrogat in die Moleküle eingebracht wird, ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (basisch, hohe Temperatur) eine labile Schutzgruppe,^[119] wird also *in situ* abgespalten und erlaubt eine einstufige Reaktionsführung. Eine unter den Reaktionsbedingungen stabile Schutzgruppe ist die TIPS-Gruppe.^[82] Diese wäre über TIPS-Thiol als Schwefelwasserstoffsurrogat einführbar und müsste durch Zugabe eines Fluorid-Salzes entfernt werden. In dieser Arbeit wurde nur die Strategie einer labilen Schutzgruppe verfolgt. Diese bietet neben der einstufigen Reaktionsführung den Vorteil einer möglichen Kombination mit dem in Teil 1 dieser Arbeit behandelten Aufbau einer Thiopheneinheit durch zweifache C-S-Kupplung an 2,2'-dibromierten Biarylen (*vide infra*).

Optimierung der Reaktionsbedingungen

Dithienothiophen

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese der Dithienoaromaten wurden die jeweiligen 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Bisalkyne herangezogen. Als erstes Substrat wurde das Bisalkinylthiophen **76aa** eingesetzt, also die Reaktionsbedingungen für die Synthese von Dithienothiophenen optimiert. Als Ausgangspunkt dienten die optimierten Reaktionsbedingungen zur Synthese von Dithienothiophenen durch Aufbau des zentralen Thiophenrings (Schema 38).



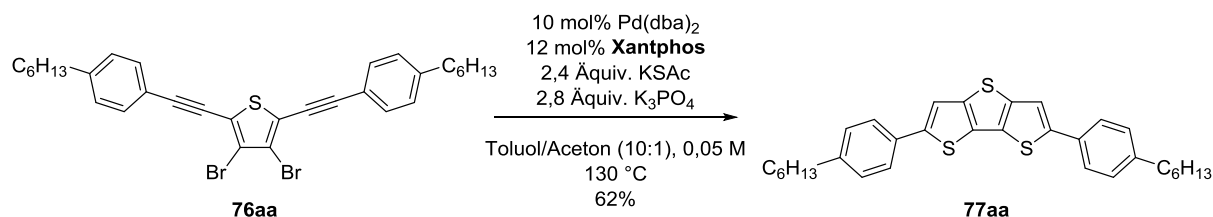
Schema 38: Erster Syntheseversuch des DTT-Derivats **77aa**.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde **77aa**, nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 35% erhalten. Eine alternative Möglichkeit zur Reinigung von **77aa** durch Abtrennung von Salzen und anderen unlöslichen Verunreinigungen durch Filtration und anschließender Isolation *per* Kristallisation führte zu keiner Verbesserung der Ausbeute (39%, leicht verunreinigt). Die Reaktionsbedingungen wurden daraufhin durch Variation der Palladium(0)-Quelle, des Liganden, der Konzentration sowie durch das Einwirken von Mikrowellenstrahlung optimiert. Die Reaktionen wurden bei 125 bis 130 °C über Nacht durchgeführt. Es wurden jeweils 10 mol% Palladium eingesetzt (Tabelle 6).

Eintrag	Pd(0)-Quelle	Ligand	c [mol/L]	MW	Ausbeute [%]
1	Pd(OAc) ₂	dppf	0,05	-	23
2	Pd(dba) ₂	dppf	0,5	-	13
3	Pd(dba) ₂	Xantphos	0,05	-	66
4	Pd(dba) ₂	Xantphos	0,05	300 W ^[a]	19

Tabelle 6: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Umsetzung von **76aa** zu **77aa**. [a] Reaktionszeit: 1 h.

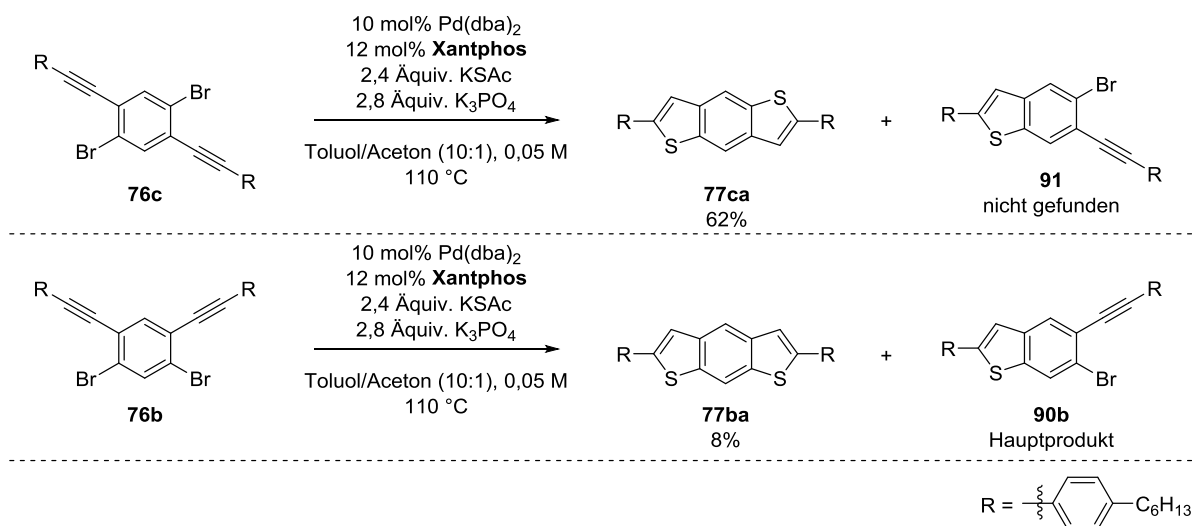
Eine Steigerung der Aktivität^[77] des Katalysators durch den Einsatz von Pd(OAc)₂ (Reduktion mit zwei Äquivalenten Phosphin und Wasser)^[120] führte ebenso wie die Erhöhung der Konzentration zu einer Verringerung der Ausbeute (Einträge 1 & 2). Im Gegensatz dazu konnte die Ausbeute durch Anwendung des Liganden Xantphos deutlich gesteigert werden. **77aa** wurde im kleinen Maßstab (0,05 mmol) in einer Ausbeute von 66% isoliert (Eintrag 3). Die Anwendung von Mikrowellenstrahlung hingegen bewirkte eine deutliche Verminderung der Ausbeute (Eintrag 4). Die Reaktion wurde mit den optimierten Bedingungen (Eintrag 3) nochmals im größeren Maßstab (0,2 mmol) durchgeführt. Die bei der Optimierung erhaltene Ausbeute konnte hierbei annähernd reproduziert werden (62%).



Schema 39: Synthese von **77aa** unter optimierten Bedingungen.

Benzodithiophene (BDTs)

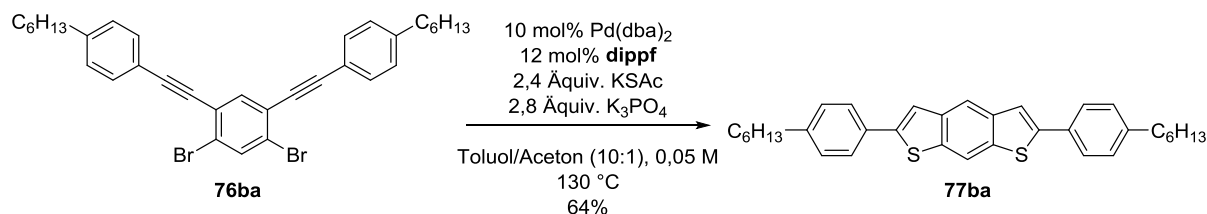
Die für die Synthese von **77aa** optimierten Bedingungen wurden anschließend in der Synthese der regioisomeren BDT-Derivate **77ba** und **77ca** eingesetzt. Da die oxidative Addition von Brombenzolen an Palladium(0)-Komplexe energetisch günstiger sein sollte als die oxidative Addition von 3-Bromthiophenen,^[121] wurden die Reaktionen zunächst bei 110 °C durchgeführt. Das *anti*-BDT-Derivat **77ca** konnte in einer guten Ausbeute von 62% isoliert werden. Das regioisomere *syn*-BDT-Derivat **77ba** dagegen wurde nur in geringen Mengen isoliert. Als Hauptprodukt dieser Reaktion wurde das einfach zyklisierte Zwischenprodukt **90b** identifiziert. Das regioisomere Zwischenprodukt **91** wurde nicht gefunden (Schema 40).



Schema 40: Erste Versuche zur Synthese der BDT-Derivate **77ba** und **77ca**.

Dies deutet darauf hin, dass die oxidative Addition von 5-Brombenzothiophenen an Palladium(0)-Komplexe im Vergleich zur analogen Reaktion von 6-Brombenzothiophenen gehemmt ist. Um die Reaktion trotzdem zu ermöglichen wurde in einem ersten Versuch die Reaktionstemperatur auf 130 °C erhöht und die Reaktionsdauer auf vier Tage verlängert. Die

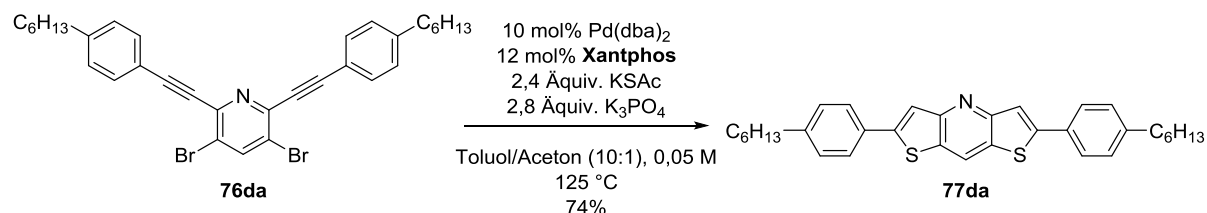
isolierte Ausbeute an **77ba** konnte so auf 37% gesteigert werden. Eine elegantere Möglichkeit zur Erleichterung der oxidativen Addition an Palladium(0)-Zentren ist die Steigerung der Elektronendichte durch elektronenschiebende Liganden.^[122] Der Phenyl-substituierte und somit nicht sonderlich stark elektronenschiebende Ligand Xantphos wurde deswegen durch den stärkeren Donorliganden dippf ersetzt. Die Ausbeute konnte so, bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden, auf 64% gesteigert werden (Schema 41).



Schema 41: Synthese von **77ba** mit dippf als Ligand.

Dithienopyridin

Aufgrund des Stickstoffatoms sind Pyridine bzw. Thienopyridine elektronenärmer als die entsprechenden Benzole bzw. Benzothiophene.^[123] Die oxidative Addition von Brompyridinen bzw. Bromthienopyridinen verläuft somit i.d.R. unter mildereren Bedingungen als an den entsprechenden Brombenzolen bzw. Brombenzothiophenen. Das Bisalkinylpyridin **76da** ist das strukturelle Analogon zum Benzolderivat **76ba**, von dem sich das wenig reaktive Zwischenprodukt **90b** ableitet. Aus diesem Grund wurde **76da** in einem ersten Versuch unter relativ harschen Reaktionsbedingungen, allerdings unter Verwendung des Liganden Xantphos, zu **77da** umgesetzt (Schema 42).

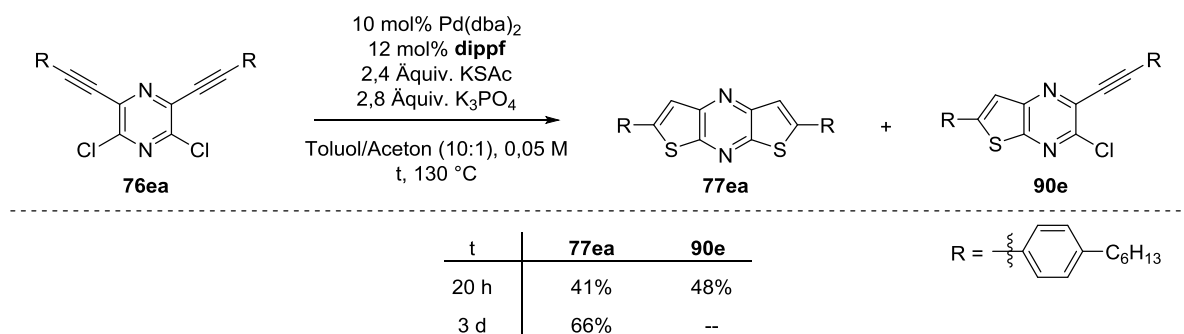


Schema 42: Synthese von **77da**.

Es wurde eine sehr gute Ausbeute von 74% erreicht, auf eine weitere Optimierung wurde verzichtet.

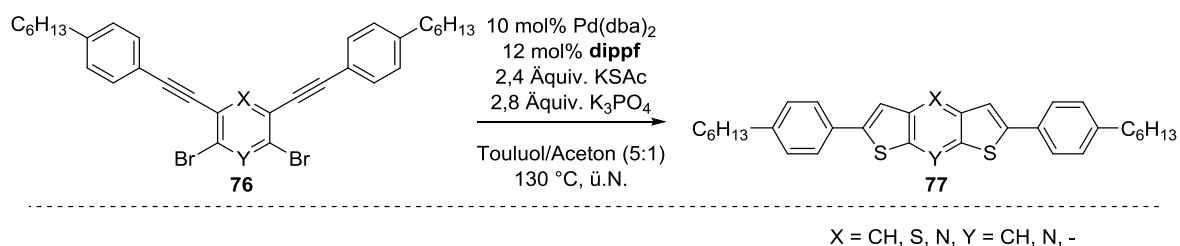
Dithienopyrazin

Die Synthese der Dithienopyrazine erfolgt, im Gegensatz zu den Synthesen der anderen Dithienoaromaten, ausgehend von den Dichloriden anstelle der Dibromide. In einem ersten Versuch wurde deswegen das Bisalkin **76ea** mit dem aktivsten bis dahin verwendeten Katalysator (Pd(dba)_2 und dippf) bei 130 °C für 20 Stunden umgesetzt. Hierbei konnten sowohl das Produkt als auch das einfach zyklisierte Nebenprodukt **90e** per Säulenchromatographie isoliert werden (Schema 43). Aufgrund der relativ guten Ausbeute (41%) nach 20 Stunden wurde die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die Reaktionszeit wurde auf drei Tage verlängert. **77ea** konnte so in einer Ausbeute von 66% isoliert werden.

Schema 43: Synthese von **77ea** mit auftretendem Zwischenprodukt **90e**.

Vereinheitlichung der Reaktionsbedingungen

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von Dithienoaromaten durch Aufbau der peripheren Thiophenringe wurde, ausgehend von den optimierten Reaktionsbedingungen für die Synthese von DTTs durch Aufbau des zentralen Thiophenrings, für jeden 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoaromaten einzeln durchgeführt. Die fünf Zyklisierungsvorläufer lassen sich bzgl. ihrer Reaktivität bzw. der Reaktivität der einfach zyklisierten Zwischenprodukte in zwei Gruppen einteilen: Die eine Gruppe bilden die wenig anspruchsvollen Substrate **76aa**, **76ca** und **76da**, die unter Einsatz von Xantphos in die entsprechenden Dithienoaromaten überführt werden konnten. Auf der anderen Seite steht die Gruppe der anspruchsvolleren Substrate **76ba** und vor allem **76ea**, für deren Zyklisierung der stärkere Elektronendonorigand dippf notwendig war. Im Hinblick auf eine möglichst einheitliche Reaktionsführung wurden die Umsetzungen der weniger anspruchsvollen Substrate **76aa**, **76ca** und **76da** mit den Reaktionsbedingungen für die Synthese des anspruchsvolleren Substrates **77ba** wiederholt (Schema 44). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.



Schema 44: Verallgemeinerte Reaktionsbedingungen für die Synthese von Dithienoaromaten.

Eintrag	#	Struktur	Ausbeute [%]
1	77aa		55 (62)
2	77ca		65 (62)
3	77da		68 (74)

Tabelle 7: Zusammenfassung Synthese mit verallgemeinerten Reaktionsbedingungen. In Klammern: Ausbeuten mit Xantphos als Ligand.

77aa, **77ca** und **77da** konnten in annähernd gleichen Ausbeuten wie unter Anwendung des weniger reaktiven Katalysatorsystems erhalten werden. Im Folgenden wurden die Substituenten variiert, wodurch die elektronischen Eigenschaften der Zyklisierungsvorläufer moduliert wurden. Für diese Synthesen wurden die verallgemeinerten Reaktionsbedingungen angewandt, da diese alle Kernstrukturen zugänglich machten.

Variation der Substituenten

Diese verallgemeinerten Reaktionsbedingungen wurden zur Zyklisierung der Diphenylaminophenyl- und Pyrazinyl-substituierten Bisalkine angewandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

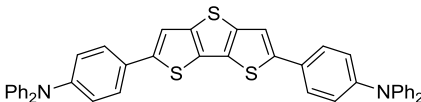
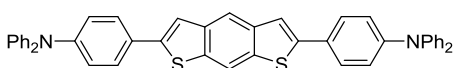
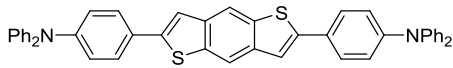
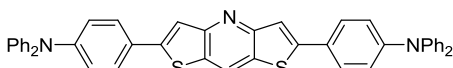
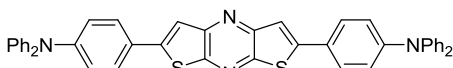
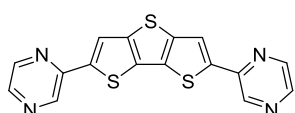
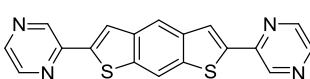
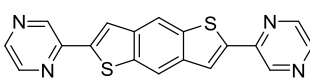
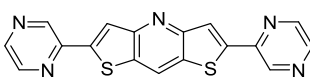
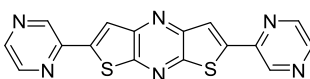
Eintrag	#	Struktur	Ausbeute [%]
1	77ab		59
2	77bb		0[a]
3	77cb		73
4	77db		81
5	77eb		0[a]
6	77ac		0
7	77bc		44
8	77cc		57
9	77dc		54
10	77ec		43

Tabelle 8: Zusammenfassung der Synthesen der substituierten Dithienoaromaten **77**.

[a]: Bildung der einfach zyklisierten Derivate **90**.

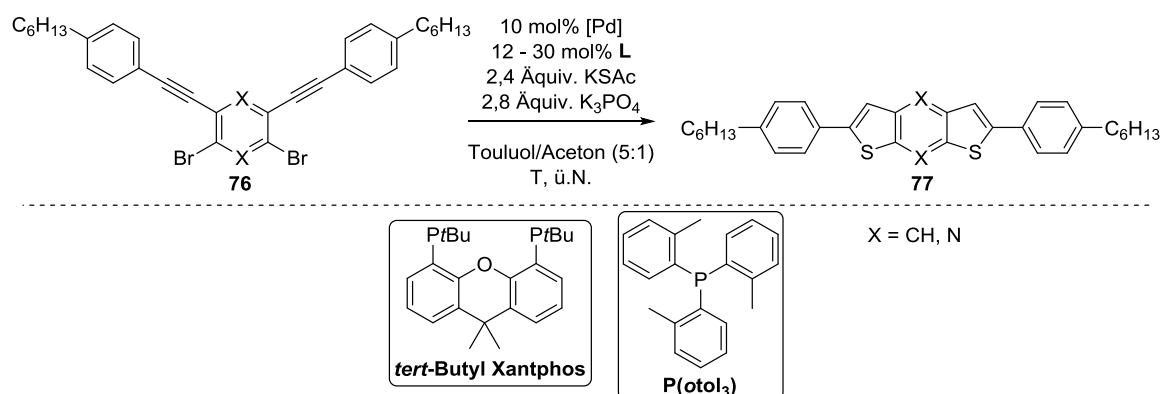
Wie aus Tabelle 8 hervor geht, konnten die Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoaromaten **77ab**, **77cb** und **77db** nach den verallgemeinerten Reaktionsbedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Einträge 1, 3 & 4). Bei den Synthesen von

77bb und **77eb** konnten dagegen nur die einfach zyklisierten Zwischenprodukte **90** isoliert werden (Einträge 2 & 5). Die Pyrazinyl-substituierten Dithienoaromaten **77bc** – **77ec** (Einträge 7-10) konnten in moderaten Ausbeuten erhalten werden. Das Pyrazinyl-substituierte DTT-Derivat **77ac** dagegen konnte, ebenso wenig wie das entsprechende einfach zyklisierte Zwischenprodukt, isoliert werden (Eintrag 6).

Die Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoaromaten bestätigen das Reaktivitätsmuster, das zuvor für die unterschiedlichen Kernstrukturen ausgearbeitet wurde (*vide supra*). Das Ausbleiben einer zweiten Zyklisierung im Fall von **77bb** und **77eb** kann mit einer weiteren Verminderung der Reaktivität bzgl. der oxidativen Addition durch den stark elektronenschiebenden Charakter der Diphenylaminophenyl-Gruppen erklärt werden. Im Gegensatz dazu konnten die analogen Pyrazinyl-substituierten Dithienoaromaten **77bc** und **77ec** isoliert werden, was mit einer Erleichterung der oxidativen Addition durch die elektronenziehende Natur der Pyrazinyl-Substituenten erklärt werden kann.

Beim Vergleich der Synthesen von Substanzen mit gleicher Kernstruktur fällt auf, dass mit abnehmender Elektronendonorstärke der Substituenten die Ausbeute der jeweiligen Produkte vermindert wird. Besonders drastisch drückt sich dieser Trend bei den Dithienothiophenen aus. Das Pyrazinyl-substituierte Dithienothiophen konnte nicht isoliert werden. Die Verringerung der Ausbeuten schien das Resultat einer Nebenreaktion oder der Zersetzung der Produkte unter den Reaktionsbedingungen zu sein. Die Produkte der mutmaßlichen Nebenreaktion bzw. Zersetzung wurden hier nicht isoliert und charakterisiert. Eine mutmaßlich analoge Nebenreaktion bzw. Zersetzung wurde auch später, bei der Synthese von größeren Thienoacenen beobachtet. Im Zuge der Besprechung dieser Synthesen wird auch auf die Identität und die Entstehung des Nebenprodukts näher eingegangen (*vide infra*).

Um eine Synthese der mit den o.g. Reaktionsbedingungen nicht erschlossenen Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoaromaten **77bb** und **77eb** zu erreichen, wurden die Reaktionsbedingungen nochmals variiert. Einerseits wurde der Ligand dippf durch *tert*-Butyl-Xantphos ersetzt, andererseits wurde die Palladium(0)quelle variiert (Schema 45). Es wurden Palladium(II)acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) und Bis(tris(2-tolyl)phosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{P}(\text{otol})_3)_2$) eingesetzt. Diese bilden mit entsprechenden Phosphinliganden sehr reaktive transiente Palladium(0)-Komplexe.^[77] Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

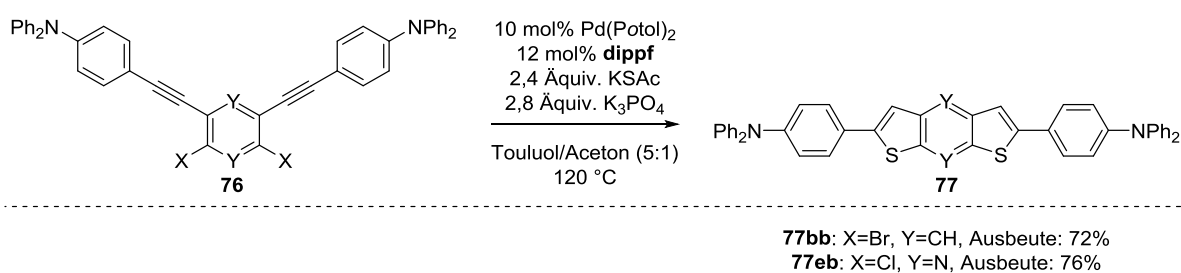


Schema 45: Reaktionsoptimierung für die Umsetzung der unreaktivsten Zyklisierungsvorläufer **76bb** und **76eb**.

Eintrag	#	Pd(0)-Quelle	Ligand	T [°C]	Ausbeute [%]
1	77eb	Pd(dba) ₂	<i>t</i> Bu-Xantphos	130 ^[a]	0 ^[b]
2	77eb	Pd(dba) ₂	<i>t</i> Bu-Xantphos	150 ^[a]	62
3	77bb	Pd(dba) ₂	<i>t</i> Bu-Xantphos	130	0 ^[c]
4	77eb	Pd(OAc) ₂	dippf	130 ^[a]	11
5	77eb	Pd(P(<i>o</i> tol) ₃) ₂	dippf	120	76
6	77bb	Pd((<i>P</i> otol) ₃) ₂	dippf	120	72

Tabelle 9: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Zyklisierung der anspruchsvollsten Substrate **76bb** und **76eb**. [a] Reaktionszeit > 1d; [b] nur einfach zyklisiertes Zwischenprodukt **90** gefunden; [c] Katalysatorzersetzung.

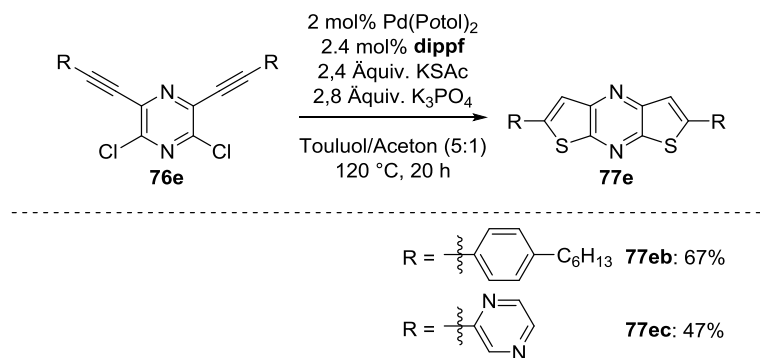
Ein Ersatz von dippf durch *tert*-Butyl-Xantphos ermöglichte die Synthese von **77eb** in einer guten Ausbeute, allerdings erst bei einer sehr hohen Temperatur von 150 °C und einer Reaktionszeit von drei Tagen (Eintrag 2). Während eine Reaktion bei 130 °C bei der Synthese von **77eb** ausschließlich zur Bildung des einfach zyklisierten Zwischenprodukts **90** führte (Eintrag 1), konnte unter gleichen Bedingungen kein Umsatz von **76bb**, dem Zyklisierungsvorläufer von **77bb** festgestellt werden (Eintrag 3). Die Bildung von Palladiumschwarz deutete auf eine Zersetzung des Katalysators hin. Durch Einsatz von reduziertem Pd(OAc)₂ als Palladium(0)-Quelle konnte **77eb** bei 130 °C in einer geringen Ausbeute von 11% erhalten werden (Eintrag 4). Im Gegensatz dazu führte die Verwendung von Pd(P(*o*tol)₃)₂ als Palladium(0)-Quelle zu einer Bildung von **77eb** in einer sehr guten Ausbeute von 76%. Die Temperatur konnte auf 120 °C gesenkt werden, die Reaktionszeit betrug lediglich 16 Stunden. **77bb** konnte unter gleichen Bedingungen und einer verkürzten Reaktionszeit von 8 Stunden in einer ebenfalls sehr guten Ausbeute von 72% erhalten werden (Schema 46).



Schema 46: Synthesen von **77bb** und **77eb**.

Diese Reaktionsbedingungen wurden anschließend auch in den Synthesen der Dithienopyrazine **77ea** und **77ec** angewandt. In beiden Fällen entsprachen die Ausbeuten den unter Einsatz von Pd(dba)₂ erhaltenen, die Reaktionszeit konnte allerdings drastisch verkürzt werden. **77ea** konnte bereits nach 4 Stunden in einer Ausbeute von 67% und **77ec** nach 16 Stunden in einer Ausbeute von 47% isoliert werden (Schema 47). Die Stabilität des Katalysators wurde anschließend anhand der Synthese von **77ea** überprüft: Die Katalysatorbeladung wurde auf 2 mol% verringert, gleichzeitig wurde die Reaktionszeit auf 20 Stunden verlängert. Bei gleichbleibender Aktivität des Katalysators (charakterisiert durch Umsatz pro Zeit, TOF (*turnover frequency*)) sollte somit die gleiche Ausbeute erreicht werden wie mit einer Katalysatorbeladung von 10 mol% in 4 Stunden. Dies wurde mit einer Ausbeute von 64%

annähernd erreicht. Das lässt den Schluss zu, dass sich der Katalysator unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gar nicht oder nur sehr langsam zersetzt.



Schema 47: Synthese von **77ea** und **77ec**.

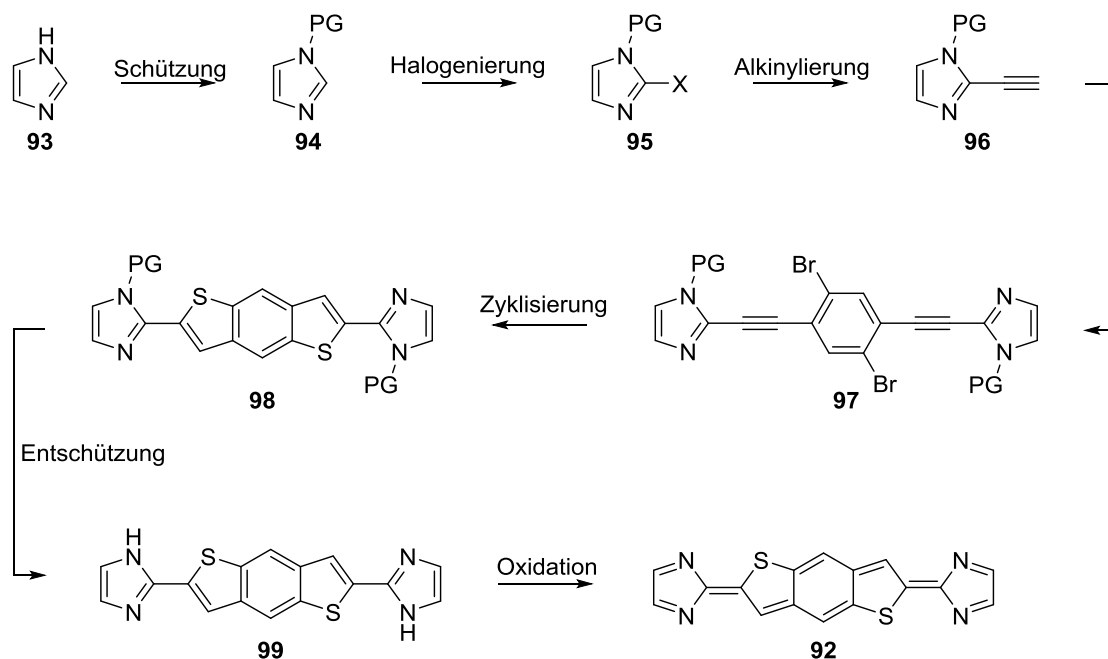
Fazit: Mit der Kombination von SONOGASHIRA-Kupplung und C-S-Kupplung mit anschließender 5-*endo*-dig-Zyklisierung wurde eine effiziente und einheitliche Methode zur Synthese von substituierten Dithienoaromaten entwickelt. Elektronenschiebende und elektronisch neutrale Substituenten wurden in allen Fällen sehr gut toleriert, elektronenziehende Substituenten wurden in den meisten Fällen gut toleriert. Der Schlüsselschritt, die zweifache C-S-Kupplung mit anschließender Zyklisierung konnte in den meisten Fällen unter Anwendung des Katalysatorsystems Pd(dba)₂/dippf durchgeführt werden. Nichtsdestotrotz zeigten sich deutliche Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Zyklisierungsvorläufer, was zu unterschiedlichen Ansprüchen an den jeweiligen verwendeten Katalysator führte. Die Reaktivität der Zyklisierungsvorläufer hängt primär von deren Kernstruktur und nur sekundär von der Elektronendonator- bzw. -akzeptorfähigkeit der Substituenten ab. Mit Pd(P(otol)₃)₂/dippf wurde schließlich ein sehr reaktives und gleichzeitig stabiles Katalysatorsystem für die Umsetzung der anspruchsvollsten Zyklisierungsvorläufer zu den jeweiligen Dithienoaromaten gefunden. Letzteres Katalysatorsystem erlaubte eine sehr geringe Katalysatorbelastung von 2 mol% (1 mol% pro elektrophiler Position). Insgesamt wurden 14, auf 5 unterschiedlichen Grundkörpern basierende, dreigliedrige Thienoacene dargestellt.

3.2.5 Eine Anwendung der Synthesemethode

Chinoide Imidazoliden-substituierte 2,6-Dihydrobenzodithiophenderivate

Thienochinoide Strukturen sind in den letzten Jahren aufgrund ihrer elektronenleitenden^[124-126] und optischen^[127] Eigenschaften in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Mit stark elektronenziehenden Substituenten wie Dicyanomethylen oder Alkoxy-carbonylcyanomethylen können energetisch tief liegende LUMOs ($< 3,9$ eV vs. Vakuum) erzeugt werden, was Voraussetzung für die Stabilität von organische Elektronenleitern gegenüber Luftsauerstoff ist.^[128] Eine große Bandbreite an mono- und oligomeren sowie kondensierten Dicyanomethylen- und Alkoxy-carbonylcyanomethylen-substituierten thienochinoiden Strukturen wurde synthetisiert und charakterisiert.^[125, 126, 129-131] Eine weitere, weit weniger intensiv untersuchte Substanzklasse stellen 2-Imidazoliden-substituierte (thieno)chinoide Strukturen dar. Diese besitzen energetisch ähnlich tief liegende LUMOs wie die zuvor genannten Verbindungen,^[132] bieten aber, aufgrund der Funktionalisierbarkeit der Imidazoliden-Substituenten in 4- und 5-Position, zusätzliche Möglichkeiten der elektronischen Modifikation. Auch dem, in der organischen Elektronik häufigen, Problem der geringen Löslichkeit kann durch eine entsprechende Substitution begegnet werden. Erste Beispiele von monomeren, 2-Imidazol-substituierten heterochinoiden Substanzen wurden bereits als Donoren in organischen Solarzellen eingesetzt.^[133] Die im vorigen Abschnitt vorgestellte Synthesemethode von 2,6-disubstituierten Dithienoaromaten ermöglicht einen einfachen Zugang zu 2-Imidazol-substituierten Dithienoaromaten. Diese sollten anschließend zu den entsprechenden chinoiden Systemen oxidierbar sein.

Als erstes Beispiel für derartige Substanzen sollte das nicht modifizierte Imidazoliden-substituierte 2,6-Dihydrobenzodithiophen **92** synthetisch erschlossen werden. Die angedachte Syntheseroute ist in Schema 48 gezeigt.

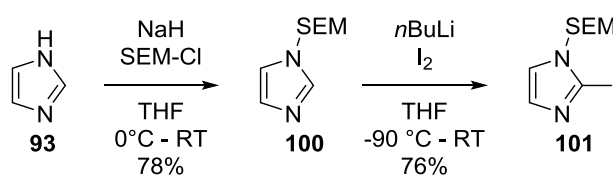


Schema 48: Geplante Syntheseroute zur thienochinoiden Substanz **92**.

Imidazol (**93**) wird zunächst am Stickstoffatom geschützt (zu **94**) und kann anschließend in das Halogenid **95** überführt werden. Dieses wird *per* SONOGASHIRA-Kupplung mit einem

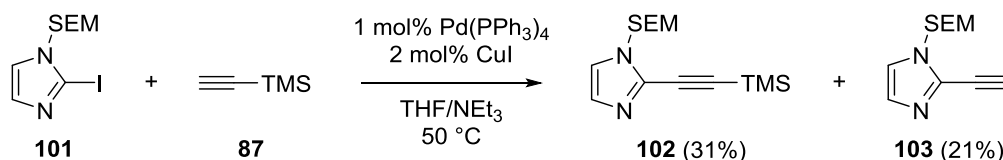
Acetylenäquivalent und anschließender Entschützung zum terminalen Alkin **96** umgesetzt. Dann wird mit einem tetrahalogenierten Aromaten (z.B. **75c**) das entsprechenden Bisalkin **97** dargestellt. Dieses kann *per* C-S-Kupplung zu **98** zyklisiert, entschützt (zu **99**) und anschließend zu **92** oxidiert werden.

Eine Schutzgruppe für Stickstoffatome an Imidazolen, die sowohl gegen starke Basen stabil ist, als auch an C2 eine Funktionalisierung zulässt, ist die β -(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe (SEM).^[134, 135] Zu ihrer Einführung wurde Imidazol (**93**) nach einer Vorschrift von LIPSHUTZ *et al.* mit Natriumhydrid deprotoniert und diese Spezies anschließend mit SEM-Chlorid umgesetzt.^[135] Das SEM-geschützte Imidazol (**100**) konnte so in einer Ausbeute von 78% erhalten werden. Anschließend wurde **100** nach einer Vorschrift von KNAPP *et al.* durch Umsetzung mit *n*Butyllithium und Iod in THF in **101** überführt (76%).^[136] Die beiden Reaktionen sind in Schema 49 zusammengefasst.



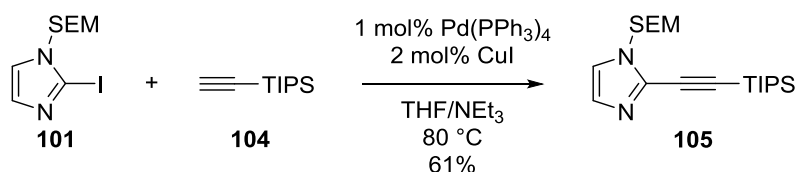
Schema 49: Synthese des geschützten und iodierten Imidazols **101** nach LIPSHUTZ und KNAPP.^[135, 136]

Im nächsten Schritt der Synthese sollte **101** in ein geschütztes Acetylen überführt werden. In einem ersten Versuch wurde **101** in einer SONOGASHIRA-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen (**87**) umgesetzt. Dabei konnte das geschützte Acetylderivat **102** nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 31% neben dem entschützten Acetylderivat **103** (21%) isoliert werden (Schema 50).



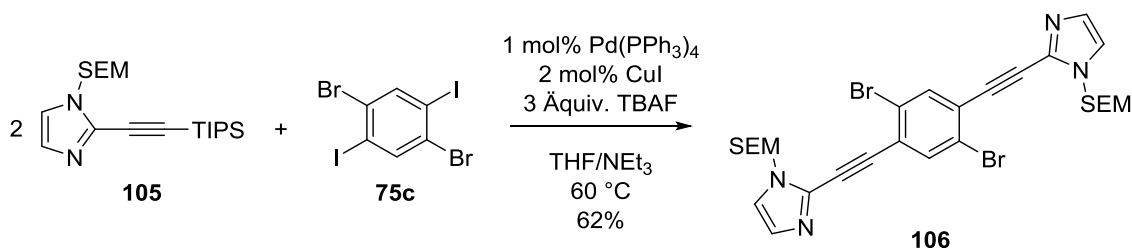
Schema 50: Versuch der Synthese des geschützten Acetylderivats **102**.

103 färbte sich unter aeroben Bedingungen schnell braun, was auf eine Zersetzung hindeutete. Aufgrund der schlechten Ausbeute und der Weiterreaktion von **102** zu **103** mit anschließender teilweiser Zersetzung wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Als stabilere Alternative zur Trimethylsilyl-Schutzgruppe für Acetylene bietet sich die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (TIPS) an. **101** wurde mit TIPS-Acetylen (**104**) in einer SONOGASHIRA-Reaktion umgesetzt (Schema 51). Das Produkt **105** konnte nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 61% erhalten werden. Eine Entschützung oder Zersetzung des Produkts unter aeroben Bedingungen wurde nicht beobachtet.



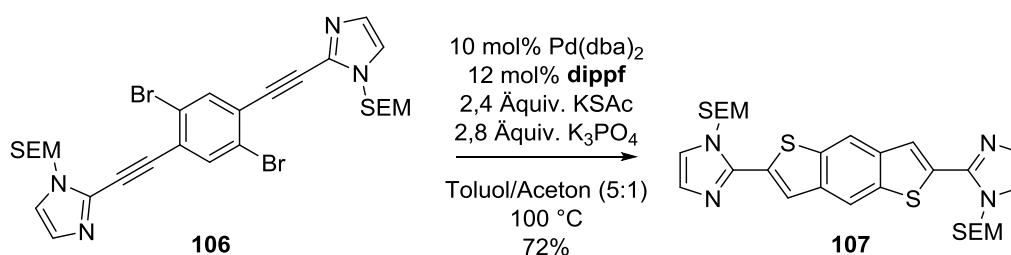
Schema 51: Synthese des TIPS-geschützten Acetylderivats **105**.

Die Methode der Wahl zur Entschützung von TIPS-geschützten Acetylenen ist die Umsetzung mit Fluoridsalzen, z.B. Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF).^[119] Diese haben auf SONOGASHIRA-Kupplungen i.A. keine negativen Auswirkungen, was erlaubte, die Isolation des ungeschützten, empfindlichen Acetylderivats **103** durch eine Entschützung *in situ* in der folgenden SONOGASHIRA-Kupplung zur Darstellung von **106** zu umgehen (Schema 52).



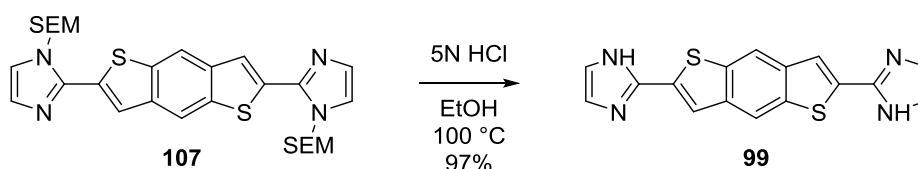
Schema 52: Synthese des Bisalkins **107** durch SONOGASHIRA-Kupplung mit Entschützung *in situ*.

106 konnte in einer guten Ausbeute von 62% erhalten und anschließend *per* zweifacher C-S-Kupplung mit anschließender 5-*endo*-dig-Zyklisierung zum Benzodithiophen **107** umgesetzt werden. **107** besitzt eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und konnte säulenchromatographisch gereinigt werden. Ein möglicher Grund hierfür ist die Position der flexiblen und sterisch anspruchsvollen SEM-Gruppe, die näherungsweise senkrecht zur Molekülachse steht und somit eine Aggregation der Moleküle erschwert. Die Reaktion wurde im Gegensatz zu den allgemeinen Reaktionsbedingungen bei 100 °C durchgeführt. Das Produkt **107** konnte in einer sehr guten Ausbeute von 72% erhalten werden (Schema 53).



Schema 53: Synthese des Imidazolyl-substituierten *anti*-BDTs **107**.

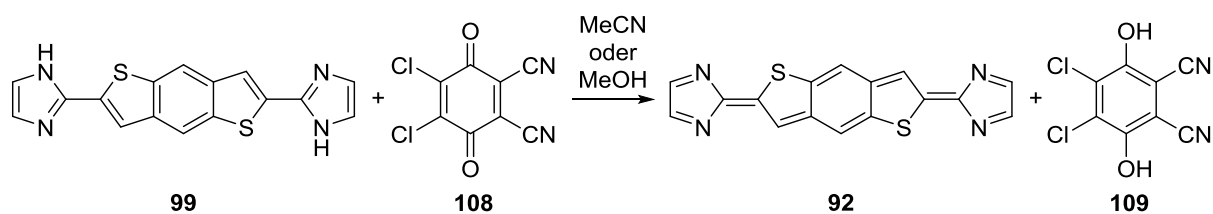
Im nächsten Schritt wurde **107** sauren Bedingungen^[134] in das ungeschützte Bisimidazol **99** überführt (Schema 54). Dieses zeigte, aufgrund der Abwesenheit von jeglichen flexiblen oder sterisch anspruchsvollen Substituenten eine stark verringerte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Eine Reinigung war jedoch durch Fällen aus Ethanol möglich. **99** wurde in einer exzellenten Ausbeute von 97% erhalten.



Schema 54: Entschützung des Imidazolyl-substituierten *anti*-BDTs **107**.

99 sollte anschließend zum chinoiden Zielmolekül **92** oxidiert werden. In der Literatur sind für die Oxidation ähnlicher Verbindungen mehrere Methoden bekannt. Mögliche Oxidationsmittel sind rotes Blutlaugensalz (K₃[Fe(CN)₆]),^[132, 133, 137] Bromwasser,^[126] DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-benzochinon) (**108**)^[124] oder auch Luftsauerstoff.^[125]

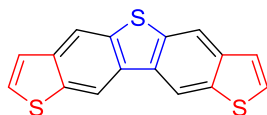
In einem ersten Versuch wurde **99** in Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur Luft durch die Lösung geleitet. Es konnte kein Umsatz festgestellt werden. In weitere Versuche wurde **99** mit rotem Blutlaugensalz als Oxidationsmittel in diversen polaren organischen Lösungsmitteln umgesetzt. Auch hier konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Es sei hier jedoch angemerkt, dass diese Reaktion häufig in einem zweiphasigen System, bestehend aus einer Lösung des zu oxidierenden Startmaterials in Benzol o.ä. und einer basischen, wässrigen Lösung des roten Blutlaugensalzes durchgeführt wird. Dies war, aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von **99** in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, nicht möglich. Als drittes mögliches Oxidationsmittel wurde DDQ in den polaren organischen Lösungsmitteln Methanol und Acetonitril eingesetzt. Hier konnte *per* ^1H NMR-Spektroskopie eine Umsetzung von **99** nachgewiesen werden. Die Lage und Multiplizität der zu beobachtenden Signale und die jeweiligen Integrale deuten auf eine Bildung von **92** hin. Das Nebenprodukt der Oxidation mit DDQ, das Diol **109** konnte von **92** nicht abgetrennt werden (Schema 55). Aus diesem Grund war eine Isolation und eindeutige Charakterisierung von **92** nicht möglich.



Schema 55: Umsetzung von **99** mit DDQ (**108**).

3.3 Teil 3: Synthese von höheren Thienoacenen durch simultanen Aufbau von internen und peripheren Thiopheneinheiten

3.3.1 Allgemeines



Die in Teil 1 & 2 vorgestellten Synthesemethoden für dreigliedrige Thienoacene beinhalten als gemeinsamen Schlüsselschritt die C-S-Kupplung von Kaliumthioacetat. Die dabei, nach Entschützung, erhaltenen Thiole reagieren anschließend, in Abhängigkeit von ihrer Umgebung im Molekül, auf unterschiedliche Art und Weise zu Thiophenringen weiter. Beim Aufbau der zentralen Thiopheneinheit reagiert das intermediär gebildete Thiol in einer zweiten C-S-Kupplung unter Ringschluss bzw. Thioetherbildung (Abbildung 8, oben). Beim Aufbau der peripheren Thiophenringe werden diese durch eine intramolekulare Addition des Thiols an eine *ortho*-ständige Dreifachbindung erhalten (Abbildung 8, mitte). Diese beiden Reaktionen sollten prinzipiell innerhalb eines Moleküls kombinierbar sein, was den simultanen Aufbau von Thiophenringen an beiden Positionen ermöglichen sollte (Abbildung 8, unten).

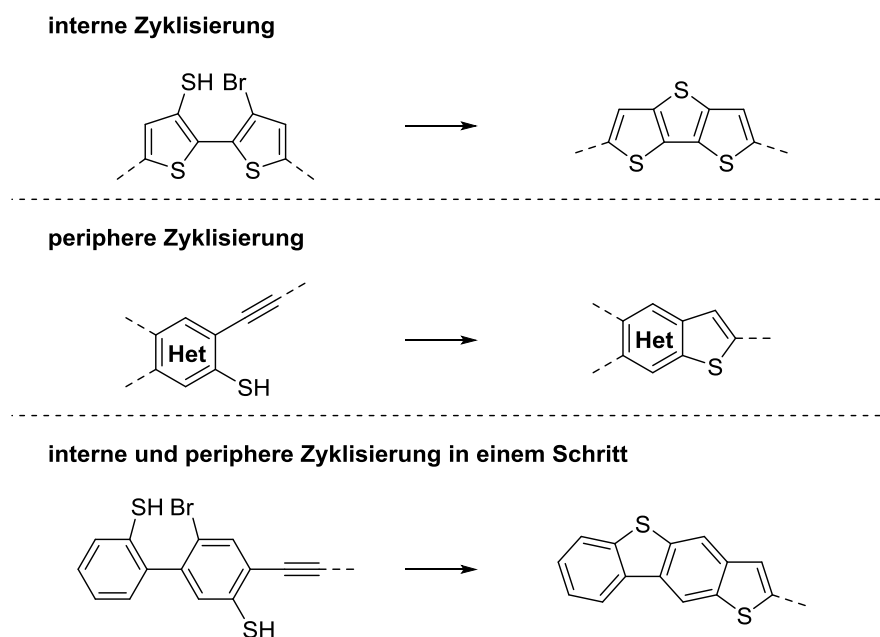
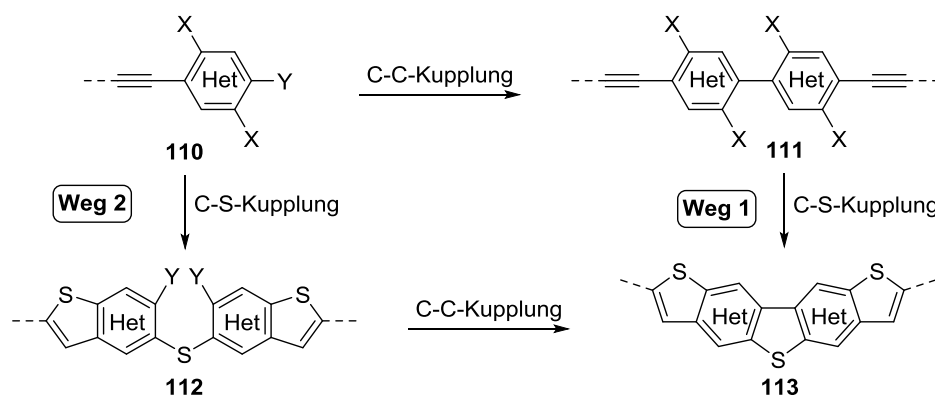


Abbildung 8: Aufbau von internen und peripheren Thiophenringen und Kombination beider Reaktionen.

Die beiden unterschiedlichen Thiopheneinheiten können in einem Molekül mehrfach vorkommen. Ein lineares Thienoacene kann maximal zwei periphere aber beliebig viele interne Thiopheneinheiten beinhalten. Falls diese simultan aufgebaut werden können, sollten, in Abhängigkeit von der Zugänglichkeit der entsprechenden Zyklisierungsvorläufer, theoretisch beliebig viele Thiophenringe in einem Schritt aufgebaut werden können.

Analog zum Aufbau des zentralen Thiophenrings (siehe Teil 1) sind auch hier prinzipiell zwei verschiedene Reaktionsabfolgen denkbar (Schema 56).



Schema 56: Unterschiedliche Reaktionsabfolgen zum Aufbau höheren Thienoacenen in zwei Schritten.

Beide Wege beinhalten, analog zur in Teil 1 dieser Arbeit vorgestellten Synthese von DTT-Derivaten, einen C-C- (**110** zu **111** und **112** zu **113**) und einen C-S- (**110** zu **112** und **111** zu **113**) Kupplungsschritt. Die C-C-Kupplung kann hierbei als oxidative Kupplung oder als Kreuzkupplung durchgeführt werden. Für eine oxidative Kupplung müssen entweder C-H-Bindungen aktiviert werden ($Y = H$, z.B. an Thiophenen) oder Arylhalogenide *per* Halogen-Metall-Austausch in die entsprechenden Nucleophile überführt werden ($Y = \text{Halogen}$). Die in Kreuzkupplungen eingesetzten Nucleophile leiten sich ebenfalls von den entsprechenden Arylhalogeniden ($Y = \text{Halogen}$) oder hinreichend C-H-aciden Verbindungen ($Y = H$) ab. Ausgangspunkt der zweistufigen Reaktionssequenz sind somit zwei- ($X = \text{Halogen}$, $Y = H$) oder dreifach ($X, Y = \text{Halogen}$) halogenierte, monoalkinylierte Aromaten (Abbildung 9). Im Fall der zweifach halogenierten Aromaten **116** und **117** dienen die halogenierten Positionen als elektrophile Zentren für die C-S-Kupplung, das Substitutionsmuster am Aromat muss lediglich eine regioselektive C-S-Kupplung erlauben. Im Fall der dreifach halogenierten Aromaten **114** und **115** jedoch finden sowohl die C-C-Kupplung als auch die C-S-Kupplung an diesen elektrophilen Zentren statt. Um Regioselektivität in den folgenden Kupplungsreaktionen zu generieren, muss bei der Wahl des Substitutionsmusters neben der Regioselektivität auch die Abfolge der einzelnen Kupplungsschritte beachtet werden. Für eine Reaktionsführung nach Weg 1 (Schema 56) muss das Monoalkin eine reaktivere (Y) und zwei weniger reaktive (X) Positionen aufweisen, eine Umkehrung der Sequenz (Weg 2, Schema 56) wird durch das Vorhandensein von zwei reaktiven (X) und einer weniger reaktiven Position (Y) ermöglicht.

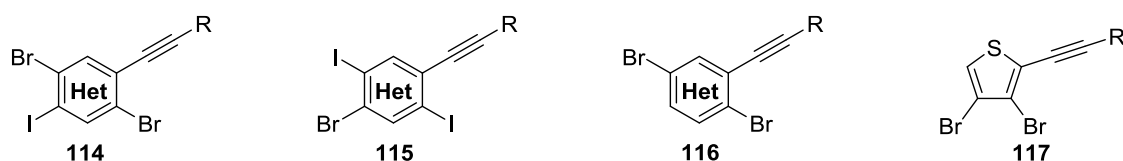


Abbildung 9: Mögliche Ausgangsverbindungen.

114 eignet sich für eine Synthese nach Weg 1 während der gegensätzlich halogenierte Vorläufer **115** für eine Synthese nach Weg 2 geeignet ist. Die beiden zweifach halogenierten Vorläuferverbindungen **116** und **117** eignen sich prinzipiell für beide Wege. In dieser Arbeit wurden nur Verbindungen mit den Substitutionsmustern von **114** und **117** synthetisiert und eingesetzt. Die Verwendung von **115** wurde aufgrund einer langwierigen Synthese eines Vorläufers mit diesem Substitutionsmuster nicht in Betracht gezogen. Auch die Verwendung von **116** wurde, aufgrund von erwarteten Problemen bzgl. der Regioselektivität der oxidativen C-C-

Kupplung am Benzolring,^[138-141] selbst bei einer Reaktionsführung nach Weg 2, nicht in Betracht gezogen.

3.3.2 Synthese der halogenierten Vorläuferverbindungen

Als Ausgangssubstanzen für die Synthesen der höheren Thienoacene wurden die drei verschiedenen halogenierten Vorläuferverbindungen (**117a**, **114a** und **114b**) dargestellt (Abbildung 10). Die jeweiligen Substituenten wurden gewählt, um eine möglichst gute Löslichkeit der resultierenden Acene zu gewährleisten.

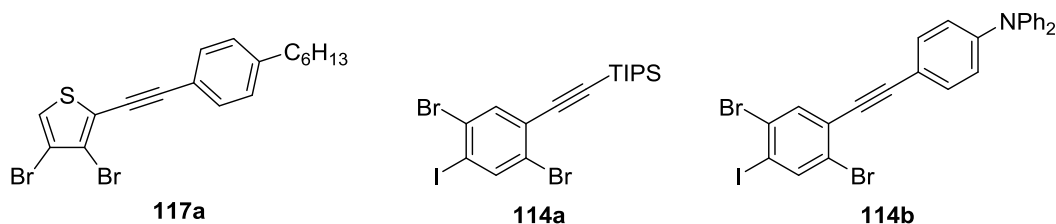
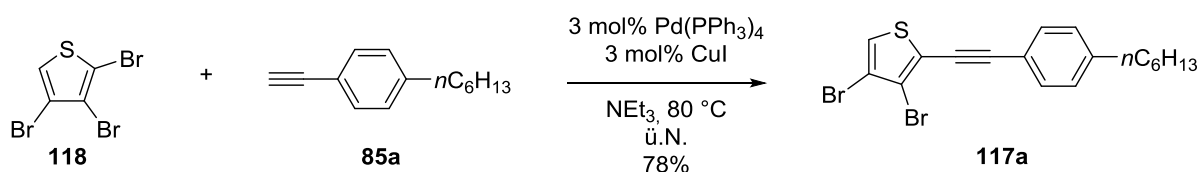


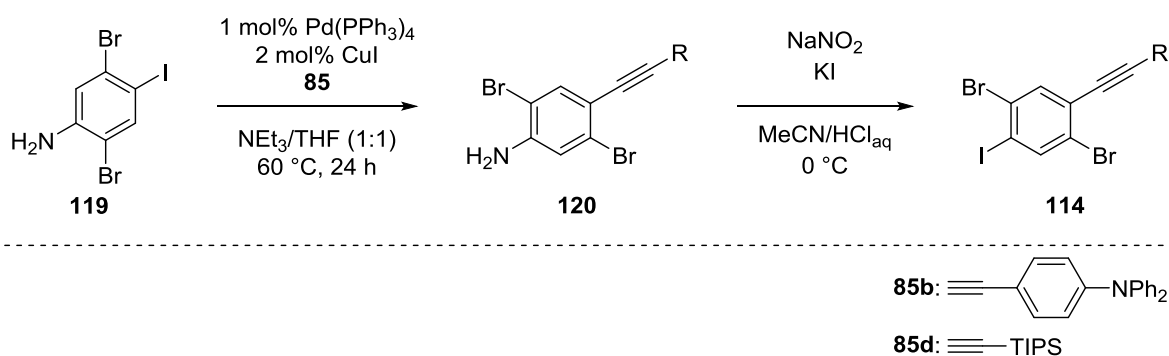
Abbildung 10: Synthetisierte Ausgangsverbindungen **117a**, **114a** und **114b**.

117a wurde aus 2,3,4-Tribromthiophen (**118**) und dem Alkin **85a** in äquimolaren Mengen *per* SONOGASHIRA-Kupplung dargestellt (Schema 57). Die Reaktion verlief regioselektiv bzgl. der 2-Position, **117a** konnte in einer Ausbeute von 78% isoliert werden.



Schema 57: Synthese von **117a**.

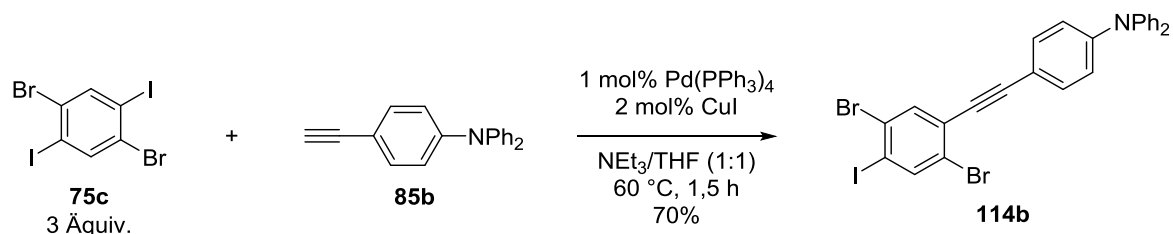
Auch **114a** und **114b** können *per* SONOGASHIRA-Kupplung dargestellt werden. Bei Auswahl des Elektrophils und der Reaktionsbedingungen ist zu beachten, dass in den Produktmolekülen eine sehr reaktive iodierte Position vorhanden ist. Diese darf in der SONOGASHIRA-Kupplung nicht zur Reaktion gebracht werden. Dies lässt sich einerseits verhindern, indem ein Diioddibrombenzol in großem Überschuss eingesetzt wird; eine zweifache Alkinylierung wird so aus statistischen Gründen zurückgedrängt. Andererseits kann der Iod-Substituent auch erst nach der Alkinylierung in das Molekül eingeführt werden. Hierfür wird die SONOGASHIRA-Kupplung an einem halogenierten Anilin-Derivat **119** durchgeführt und das Anilin-Derivat anschließend *per* SANDMEYER-Reaktion in das entsprechende Iodid überführt (**120** zu **114**). Letztere Strategie wurde in einem ersten Versuch zur Synthese der beiden Monoalkine **114a** und **114b** angewandt. Die Ergebnisse sind in Schema 58 und Tabelle 10 zusammengefasst.


 Schema 58: Synthese der dreifach halogenierten Monoalkine *via* SONOGASHIRA-Kupplung und SANDMEYER-Reaktion.

Eintrag	R	SONOGASHIRA-Kupplung	SANDMEYER-Reaktion
1	TIPS	#: 120a Ausbeute: 93%	#: 114a Ausbeute: 76% ^[a]
2		#: 120b Ausbeute: 88%	#: 114b Ausbeute: 35%

 Tabelle 10: Zusammenfassung der Synthese von **114a** und **114b** *via* SONOGASHIRA-Kupplung und SANDMEYER-Reaktion.
 [a]: Verunreinigt.

Das TIPS substituierte Monoalkin **114a** konnte auf diese Weise in einer guten Gesamtausbeute von 71%, allerdings leicht verunreinigt dargestellt werden. Als problematisch erwies sich hier die geringe Polarität und die für TIPS-substituierte Acetylene typische Nichtkristallinität von **114a**, was eine vollständige Abtrennung von unpolaren Verunreinigungen *per* Säulenchromatographie und Kristallisation unmöglich machte. **114b** dagegen konnte, bedingt durch die geringe Ausbeute in der zweiten Stufe, nur in einer Gesamtausbeute von 31% erhalten werden. Andererseits konnten hier alle unpolaren Nebenprodukte abgetrennt werden. Dies jedoch ermöglichte eine Darstellung von **114b** durch Umsetzung des Alkins **85b** mit einem Überschuss an Dibromdiiodbenzol (**75c**). Mit drei Äquivalenten an Elektrophil wurde eine zufriedenstellende Ausbeute von 70% erreicht (Schema 59). Nicht umgesetzte Reste von **75c** konnten *per* Säulenchromatographie zurück gewonnen werden (64%). Auf eine Synthese von **114a** auf diese Weise wurde aus o.g. Gründen verzichtet.

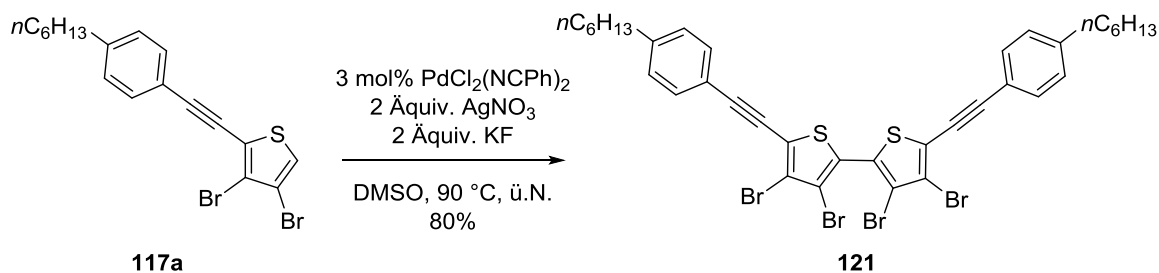

 Schema 59: Synthese von **114b** durch SONOGASHIRA-Kupplung mit Überschuss an **75c**.

3.3.3 Reaktionsführung nach Weg 1

Im ersten Schritt der Reaktionssequenz nach Weg 1 wurden die halogenierten Monoalkine zu den entsprechenden Biaryllylen dimerisiert.

Oxidative Dimerisierung von 117a

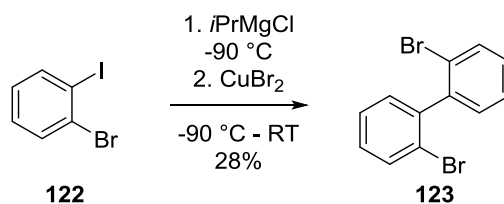
117a wurde, analog zu den in Teil 1 dieser Arbeit vorgestellten Bithiophenen, nach einer modifizierten Methode von MORI *et al.*^[99] zu **121** umgesetzt (Schema 60). Wie schon bei den vorherigen Beispielen wurde mit dieser Methode eine sehr gute Ausbeute erreicht (80%).



Schema 60: Dimerisierung von **117a** zu **121** nach MORI *et al.*^[99].

Dimerisierung der dreifach halogenierten Monoalkine

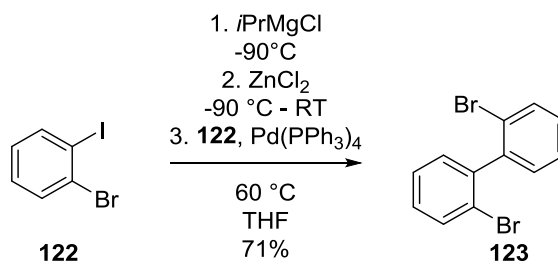
Eine Dimerisierung der o.g. dreifach halogenierten Monoalkine ist sowohl *per* oxidativer Kupplung als auch *per* Kreuzkupplung denkbar. Hierzu muss das halogenierte Monoalkin zunächst (bei Kreuzkupplungen teilweise) in die entsprechende metallierte Spezies überführt werden. Die Metallierung ist dabei an der Position des Iod-Substituenten zu erwarten. Es entstehen *ortho*-bromierte Arylmetallverbindungen. Derartige Verbindungen, insbesondere Lithiumverbindungen neigen zur Eliminierung von Lithiumbromid unter der Bildung von Arinen, an welche wiederum Nukleophile, z.B. Arylmetallverbindungen addieren können.^[142-145] Es entstehen Biphenyle, allerdings ist die Addition an das Arin nicht regioselektiv.^[143] Dies macht derartige Reaktionen für die Synthese der hier benötigten Zyklisierungsvorläufer nicht brauchbar. Aus diesem Grund galt es, die Entstehung von Arinen durch geeignete Reaktionsbedingungen zu verhindern. In der Literatur sind Synthesen von dibromierten Biphenylen nach dem Arin-Mechanismus durch die Umsetzung von *ortho*-Dibrombenzolen mit Lithiumorganylen in THF bekannt.^[142-144] Es sollten Bedingungen gefunden werden, unter denen die Bildung von Arinen unterdrückt wird. Die Optimierung wurde anhand der Umsetzung von 1-Brom-2-iodbenzol **122** durchgeführt. Zunächst wurde der Einfluss des Lösungsmittels untersucht. **122** wurde mit unterschiedlichen Lithiumorganylen in Diethylether umgesetzt. Durch Zugabe von Kupfer(II)chlorid sollte anschließend eine Oxidation der metallierten Spezies zu 2,2'-Dibrombiphenyl **123** bewirkt werden. **123** konnte auch diese Weise nur stark verunreinigt mit 2-Brom-2'-iodbiphenyl, dem Produkt der Arinkupplung,^[143] erhalten werden. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Als alternative Nukleophile wurden GRIGNARD-Verbindungen in Betracht gezogen. Die Metallierung von **122** mit Isopropylmagnesiumchlorid in THF und anschließende oxidative Kupplung mit Kupfer(II)bromid^[146] erlaubte die selektive Synthese von **123**. Es wurde in einer Ausbeute von 28% isoliert, 2-Brom-2'-iodbiphenyl wurde nicht nachgewiesen (Schema 61). Dies deutet darauf hin, dass unter diesen Bedingungen keine Arine entstehen.



Schema 61: Dimerisierung von **122** per oxidativer Kupplung mit Kupfer(II).

Als nächstes wurde, aufgrund der geringen Ausbeute von 28%, auf die Kupplungsreaktion näher eingegangen. Eine Alternative zu oxidativen Kupplungen von Metallorganen stellen Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen dar. Hierbei wird im Fall einer Homokupplung ein Äquivalent der Ausgangsverbindung in das entsprechende Nucleophil überführt und anschließend unter Palladium(0)-Katalyse mit einem zweiten Äquivalent der Ausgangsverbindung umgesetzt. Als Nucleophile liegen in diesem Fall die zwangsweise intermediär vorhandenen Grignardverbindungen (KUMADA-Kupplung) bzw. Zinkorganyle (NEGISHI-Kupplung), die durch Umsetzung der Grignardverbindungen mit Zinkchlorid erhalten werden können, nahe. Beide Reaktionen vermeiden eine Isolation der Nucleophile und verzichten auf teure oder giftige Reagenzien. Sie sind also sowohl aus ökonomischen als auch aus ökologischen Gründen den alternativen SUZUKI- und STILLE-Kupplungen vorzuziehen.

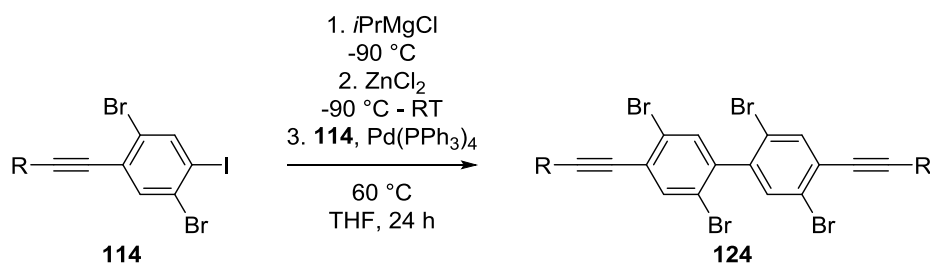
Die Reaktionen wurden zunächst unter NEGISHI-Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurde ein Äquivalent **122** in THF vorgelegt und mit Isopropylmagnesiumchlorid bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ metalliert. Anschließend wurde Zinkchlorid und, nach Auftauen auf Raumtemperatur, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und ein zweites Äquivalent **122** zugesetzt. Nach Rühren bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht konnte das Biphenyl **123** in einer guten Ausbeute von 71% isoliert werden (Schema 62).



Schema 62: Dimerisierung von **122** durch NEGISHI-Kupplung.

Die Ausbeute der Reaktion konnte somit, im Vergleich zur oxidativen Kupplung mit Kupfer(II)bromid, von 28% auf 71% gesteigert werden. Die Möglichkeit einer Reaktionsführung nach KUMADA wurde erst später bei der Umsetzung von **114a** evaluiert. Da unter diesen Bedingungen keine Produktbildung beobachtet werden konnte, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Neben der gesteigerten Ausbeute gegenüber der oxidativen Kupplung ist ein weiterer Vorteil der NEGISHI-Kupplung, dass diese nicht nur Homodimerisierungen, sondern auch Kreuzkupplungen zum Aufbau von unsymmetrischen Biphenylen oder größeren Oligophenylen ermöglicht (*vide infra*).

Die anhand der Synthese der Modellspezies **123** optimierte Methode zur Dimerisierung von *ortho*-bromierten Phenylbromiden wurde anschließend auf die Dimerisierung der dreifach halogenierten Monoalkine **114a** und **114b** übertragen. Es stellte sich heraus, dass eine leichte Erhöhung der Temperatur auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ in der eigentlichen Kupplungsreaktion nötig war um gute Ausbeuten zu erzielen (Schema 63, Tabelle 11).

Schema 63: Synthese der Biphenyle **124**.

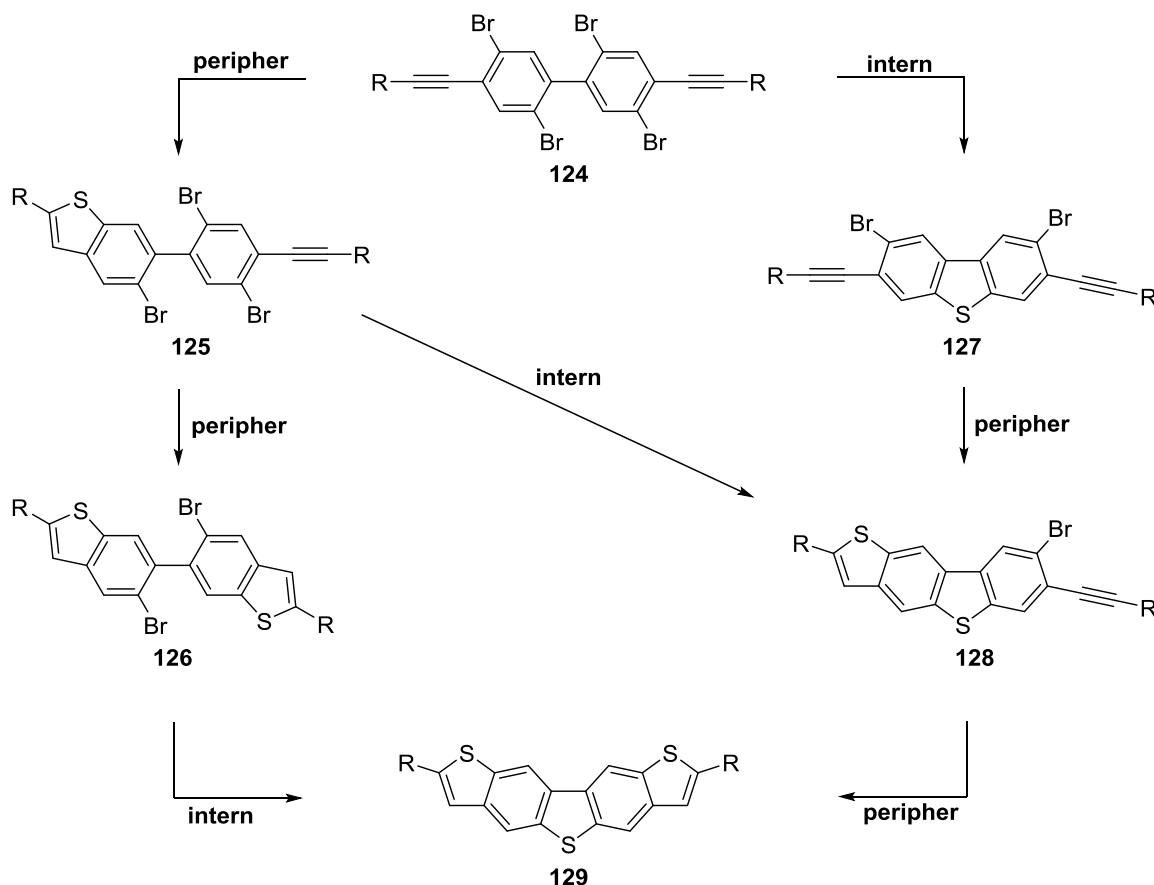
Eintrag	#	Struktur	Ausbeute
1	124a		nicht bestimmt
2	124b		90

Tabelle 11: Zusammenfassung der Synthesen der Biphenyle **124**.

124b konnte in einer exzellenten Ausbeute von 90% erhalten werden. Verunreinigungen wie diiodiertes bzw. nicht umgesetztes Startmaterial konnten *per* Säulenchromatographie abgetrennt werden. Dies war bei der Synthese von **124a** aufgrund der geringen Polarität des Produkts und einiger Verunreinigungen nicht möglich. Aus dem nach der Säulenchromatographie erhaltenen Produktgemisch wurden die leichter flüchtigen Bestandteile *per* Kugelrohrdestillation abgetrennt. **124a** verblieb im Sumpf, konnte allerdings nicht von allen Verunreinigungen befreit werden. Aus diesem Grund wurde keine Ausbeute bestimmt. Es wurden keine weiteren Versuche zur Synthese von **124a** unternommen. Verunreinigtes **124a** wurde allerdings in ersten Testreaktionen zur Synthese von höheren Acenen durch dreifache Zyklisierung eingesetzt.

Dreifache Zyklisierung durch vierfache C-S-Kupplung

Der finale Schritt der Synthese von höheren Thienoacenen nach Weg 1 ist der dreifache Ringschluss, jeweils initiiert durch Kupplung der Biphenyle mit Kaliumthioacetat. In einem Schritt werden vier C-Br-Bindungen in C-S-Bindungen umgewandelt. Die C-S-Kupplungen finden, je nach Reaktionsablauf, in unterschiedlichen Umgebungen statt. Der verwendete Katalysator muss, im Zusammenspiel mit den restlichen Reaktionsbedingungen, eine C-S-Kupplung in jeder einzelnen auftretenden Umgebung ermöglichen. In Schema 64 sind drei denkbare Reaktionsabfolgen inkl. der jeweiligen Schlüsselintermediate gezeigt.

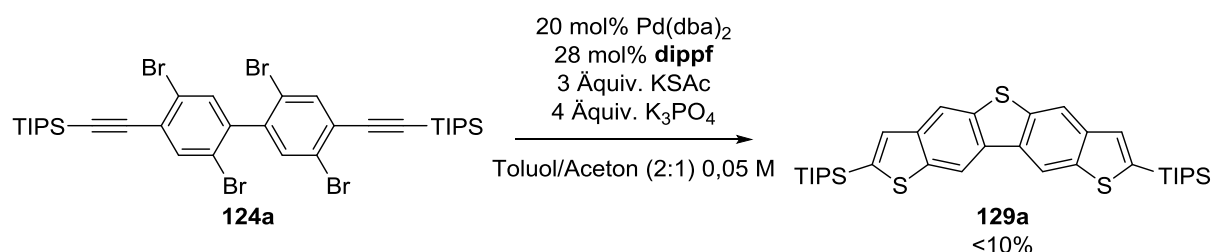


Schema 64: Mögliche Reaktionssequenzen zur dreifachen Zyklisierung.

Die Reaktionsabläufe unterscheiden sich bzgl. der Position an der die C-S-Kupplung bzw. deren erster Schritt, die oxidative Addition, bevorzugt abläuft. Bei einer starken Bevorzugung einer Reaktion in *alpha*-Position zur Dreifachbindung sollte die Reaktion über die Intermediate **125** und **126** (Schema 64, links) ablaufen. Bei geschickter Reaktionsführung sollte sogar eine Isolation und anschließende weitere Umsetzung des zweifach zyklisierten Intermediates **126** möglich sein. Analoges könnte bei einer ausreichend starken Bevorzugung der internen Zyklisierung der Fall sein. Hier sollte sich zunächst das Intermediat **127** bilden, welches entweder über **128** zum Produkt der dreifachen Zyklisierung **129** weiterreagiert oder isoliert wird und somit in weiteren Reaktionen umgesetzt werden kann (Schema 64, rechts). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Reaktion an keiner der beiden Position bevorzugt abläuft und somit beide Reaktionsabfolgen, inklusive einer Abfolge periphere Zyklisierung – interne Zyklisierung – periphere Zyklisierung, gleichzeitig ablaufen. Insgesamt treten in den denkbaren Reaktionsabfolgen vier unterschiedliche Intermediate auf. Im Fall der Reaktionsabfolge mit bevorzugter peripherer Zyklisierung findet in den ersten beiden Schritten

jeweils eine Reaktion an einem nicht kondensierten Phenylring statt, die dritte, interne, Zyklisierung wird durch eine oxidative Addition an einem 5-Brombenzothiophen-Fragment (in diesem Beispiel) initiiert. Dahingegen findet im Fall einer Reaktionsabfolge mit bevorzugter interner Zyklisierung zunächst eine Reaktion am nicht kondensierten Phenylring (**124**), anschließende am entstandenen Dibenzothiophen **127** und schließlich am Benzothienobenzothiophenderivat **128** statt. Der Katalysator muss also in der Lage sein, die C-S-Kupplung an zwei bzw. an drei elektronisch sowie sterisch unterschiedlichen Positionen zu katalysieren.

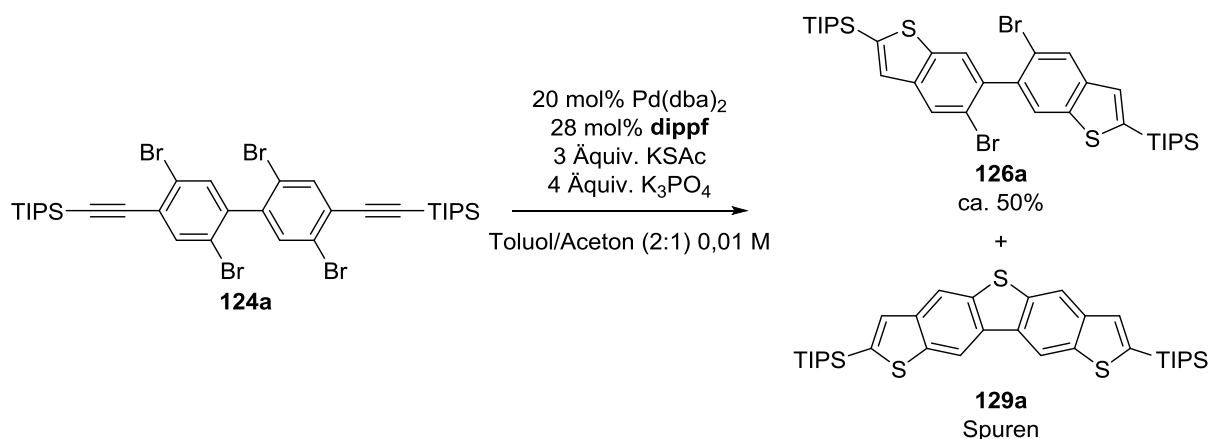
In einem ersten Versuch wurde das TIPS-substituierte Bisalkin **124a**, analog zur Synthese der Dithienoaromaten *per* zweifacher C-S-Kupplung/5-*endo*-dig-Zyklisierung, mit Pd(dba)₂ und dippf bei 130 °C umgesetzt. Aufgrund der doppelten Anzahl an C-S-Kupplungen pro Molekül, wurde die Katalysatorbeladung auf 20 mol% verdoppelt (5 mol% pro C-Br-Bindung). **129a** konnte nach säulenchromatographischer Isolation in geringer Ausbeute (< 10%), allerdings verunreinigt erhalten werden (Schema 65). Zwischenprodukte wurden zunächst nicht identifiziert.



Schema 65: Erster Versuch der dreifachen Zyklisierung am Beispiel von **129a**.

Das Hauptprodukt der Reaktion stellte ein orangener Feststoff dar, der ebenfalls isoliert, aber nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Im ¹H NMR-Spektrum dieser Substanz waren zwei sehr breite Signale im Bereich von $\delta = 9 - 6$ ppm und $\delta = 2 - 1$ ppm mit einem Integralverhältnis von ca. 1:7 zu beobachten. Das Spektrum ähnelt damit in gewisser Weise dem von **129a**, in welchem zwei Signalgruppen vorhanden sind: Einerseits die Signale der Protonen am aromatischen Kern (δ [ppm]= 8,71 (s, 1 H, H_{Ar}), 8,25 (s, 1 H, H_{Ar}), 7,59 (s, 1 H, H_{Ar})) und andererseits die Signale der Protonen der peripheren TIPS-Gruppen (δ [ppm]= 1,47 (sept, $J = 7,4$ Hz, 3 H, H_{SiCH}), 1,19 (d, $J = 7,4$ Hz, 18 H, H_{Me})). Das Verhältnis der Anzahl von Protonen am Kern zu Protonen an den TIPS-Gruppen beträgt ebenfalls 1:7. Die chemische Verschiebung und die Integralverhältnisse legen nahe, dass die unbekannte Substanz ähnliche Struktur motive wie das Edukt **124a** bzw. das Produkt **129a** besitzt, sich also von diesen ableitet. Diese bzw. analoge Substanzen traten in den folgenden Synthesen häufig als Nebenprodukte auf. Aufgrund der Signalform wurde vermutet, dass es sich bei den Substanzen um größere Aggregate oder Polymere handelt. Untersuchungen zu ihrer Entstehung und Identität wurden erst später durchgeführt und werden dem entsprechend erst im weiteren Verlauf der Arbeit besprochen.

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktion unter analogen Bedingungen, allerdings mit verminderter Konzentration (0,01 M statt 0,05 M) durchgeführt. So sollte eine eventuelle Polymerisation unterbunden werden. Nach 24 Stunden wurde das zweifach peripher zyklisierte Zwischenprodukt **126a**, neben kleinen Mengen an **129a**, als Hauptprodukt gefunden (Ausbeute ca. 50%) (Schema 66). Andere Zwischenprodukte wie ausschließlich intern zyklisiertes Zwischenprodukt **127** wurden nicht gefunden.

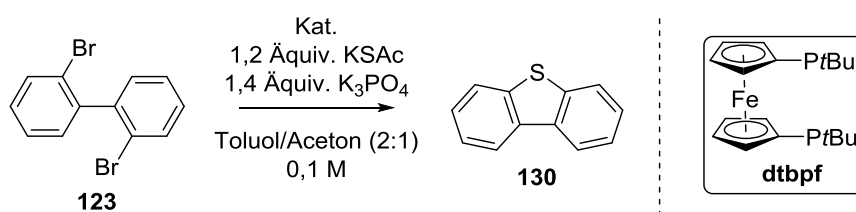


Schema 66: Versuch der Synthese von **129a** bei niedriger Konzentration.

Der Versuch wurde in der Folge wiederholt, allerdings wurde die Reaktionszeit auf drei Tage verlängert. Auch hierbei konnte ebenfalls eine Mischung aus **126a** und **129a** isoliert werden. Eine ¹H NMR-spektroskopische Analyse ergab ein Produktverhältnis von 1,35:1 (**126:129a**).

129a konnte in diesen Ansätzen nur verunreinigt und in geringen Ausbeuten erhalten werden. Als problematisch erwies sich hier oftmals die geringe Polarität von Produkt und Nebenprodukten. Bei den Ansätzen mit sehr kleiner Konzentration bildete sich das Produkt **129a** nur sehr langsam, was die Isolation des Zwischenprodukts **126a** erlaubte. Die Bildung dieses Zwischenprodukts in größeren Mengen deutet auf eine Bevorzugung der peripheren gegenüber der internen Zyklisierung hin.

Auf den Einfluss von verschiedenen Katalysatorsystemen auf die periphere Zyklisierung war bereits in Teil 2 dieser Arbeit näher eingegangen worden. Die Auswirkungen von unterschiedlichen Palladium(0)-Quellen-Ligand-Kombinationen auf die zentrale Zyklisierung dagegen war im entsprechenden Abschnitt in Teil 1 nicht näher betrachtet worden. Dies wurde an dieser Stelle nachgeholt. Als Beispielreaktion diente die Darstellung von Dibenzothiophen **130** ausgehend vom 2,2'-dibromierten Biphenyl **123** (Schema 67).



Schema 67: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die interne Zyklisierung und dtbpf.

Aufgrund der guten Löslichkeit konnten, nach Beendigung der Reaktion, das Produkt und nicht umgesetztes Edukt *per* Filtration durch eine Schicht Kieselgel von Katalysator und sonstigen Reaktanden abgetrennt werden. Dies erlaubte die Analyse der erhaltenen Gemische *per* ¹H NMR-Spektroskopie. Wie erwähnt wurde besonderer Wert auf den verwendeten Katalysator, d.h. die Palladium(0)-Quelle und den Liganden, gelegt. Als Palladium(0)-Quellen wurden Pd(dba)₂, Pd(P(*o*tol)₃)₂ und Pd(OAc)₂ verwendet, letzteres wurde mit zwei Äquivalenten Phosphin und Wasser aktiviert. Als Liganden wurden die von Ferrocen abgeleiteten, in ihrer Elektronendonorstärke unterschiedlichen Liganden dppf, dippf und dtbpf eingesetzt. Die Katalysatorbeladung betrug 10 mol% (d.h. 5 mol% pro elektrophiler Position). Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Eintrag	Pd(0)-Quelle (mol%)	Ligand (mol%)	T [°C]/ t [h]	Verhältnis 130/123
1	Pd(dba) ₂ (10)	dppf (12)	130/ 21	1/0,86
2	Pd(dba) ₂ (10)	dippf (12)	130/ 21	1/0,47
3	Pd(dba) ₂ (10)	dtbpf (12)	130/ 21	1/0,92
4	Pd(P(otol) ₃) ₂ (10)	dppf (12)	120/ 19	1/1,67
5	Pd(P(otol) ₃) ₂ (10)	dppf (20)	120/ 19	1/0,83
6	Pd(P(otol) ₃) ₂ (10)	dippf (20)	120/ 19	1/1,22
7	Pd(P(otol) ₃) ₂ (10)	dtbpf (20)	120/ 19	1/1,39
8	Pd(OAc) ₂ (10)	dppf (40)	120/ 19	1/0,09
9	Pd(OAc) ₂ (10)	dippf (40) ^[a]	120/ 19	1/0,94
10	Pd(OAc) ₂ (10)	dtbpf (40) ^[a]	120/ 19	1/0
11	Pd(OAc) ₂ (10)	dtbpf (30)	120/ 19	1/0
12	Pd(OAc) ₂ (10)	dtbpf (20) ^[b]	120/ 19	1/0,14
13	Pd(OAc) ₂ (10)	dtbpf (10) ^[b]	120/ 19	1/1,12
14	Pd(OAc) ₂ (5)	dtbpf (15)	120/ 72	1/1,12

Tabelle 12: Zusammenfassung der Optimierung der Reaktionsbedingungen für die interne Zyklisierung.
[a]: Katalysatorzersetzung, [b]: keine separate Aktivierung des Katalysators.

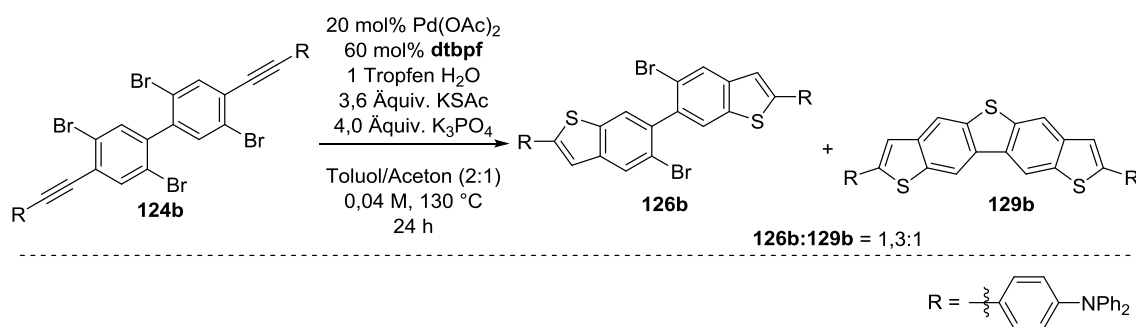
Die in Tabelle 12 zusammengefassten Daten legen nahe, dass sowohl die Palladium(0)-Quelle als auch die verwendete Ligand großen Einfluss auf den Ausgang der Reaktion haben. Unter Verwendung von Pd(dba)₂ als Palladium(0)-Quelle konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein vollständiger Umsatz des Startmaterials **123** beobachtet werden. Mit dippf als Ligand wurde das beste Verhältnis von Produkt zu Edukt beobachtet (Eintrag 2), unter Verwendung von dppf und dtbpf wurden sehr ähnliche Produkt-zu-Edukt-Verhältnisse erhalten (Einträge 1 & 3). Mit Pd(P(otol)₃)₂ als Palladium(0)-Quelle wurden etwas reaktivere Katalysatoren erhalten; bei einer um 10 °C verringerten Reaktionstemperatur wurden ähnliche Verhältnisse von Edukt zu Produkt gefunden. (Einträge 4 - 8). Hohe Umsätze an Edukt konnten dagegen unter der Verwendung von aktiviertem Pd(OAc)₂ als Palladium(0)-Quelle erhalten werden. Mit dppf als Ligand wurde ein Verhältnis von **130** zu **123** von 1 zu 0,09 gefunden (Eintrag 8). Quantitativer Umsatz des Edukts wurde unter der Verwendung von dtbpf als Ligand erhalten (Eintrag 10). Mit dippf konnte nur ein geringerer Umsatz an Edukt festgestellt werden (Eintrag 9). Ein möglicher Grund hierfür ist, dass in diesem Fall sich der aktive Katalysator schnell zersetzte, worauf das Ausfallen eines schwarzen Feststoffs, mutmaßlich Palladiumschwarz, hindeutete. Dieser trat auch bei der Verwendung von dtbpf auf, hier war die Reaktion aber vermutlich schnell genug um vor der vollständigen Zersetzung des Katalysators abzulaufen.

Im Folgenden wurde versucht durch Reduzieren der Palladium- und Liganden-Menge die Ökonomie der Reaktion zu verbessern. Es zeigte sich, dass ein Verhältnis von Pd(OAc)₂ zu dtbpf von 1 zu 3 (entspricht nach Aktivierung des Palladiums mit zwei Äquivalenten Phosphin einem Verhältnis von 1 zu 1) ausreicht um **123** vollständig umzusetzen (Eintrag 11). Eine weitere Reduktion der Ligandenmenge auf zwei bzw. ein Äquivalent bzgl. der Menge an Palladium und ein gleichzeitiger Verzicht auf Aktivierung des Katalysators führte wiederum zu unvollständigem Umsatz (Einträge 12 & 13). Die Reduktion der Katalysatorbeladung auf 5 mol% Palladium (Palladium: Ligand = 1:3) bewirkte ebenfalls, trotz einer Reaktionszeit von 3 Tagen unvollständigen Umsatz (Eintrag 14). Der Grund hierfür könnte die schon erwähnte langsame Zersetzung des Katalysators sein.

Somit stellte sich das Katalysatorsystem mit Pd(OAc)₂ als Palladium(0)-Quelle und dtbpf als Ligand für diese zentrale Zyklisierung als am besten geeignet heraus. Aus ökonomischen Gründen wurde im Folgenden immer mit einem Palladium-zu-Ligand-Verhältnis von 1:3 gearbeitet. Auf Pd(P(otol)₃)₂ basierende Systeme zeigten ähnliche Aktivitäten wie die auf Pd(dba)₂ basierenden und wurden deswegen zunächst nicht eingesetzt.

Mit diesen Erkenntnissen wurde die Optimierung der Synthese von größeren Thienoacenen durch dreifachen Ringschluss wieder aufgenommen. An dieser Stelle wurde allerdings das betrachtete System gewechselt. Statt dem TIPS-substituierten Bisalkin **124a** wurde das Diphenylaminophenyl-substituierte Bisalkin **124b** als Zyklisierungsvorläufer eingesetzt. Dieses konnte im Gegensatz zu **124a** als Reinsubstanz isoliert werden und eignete sich deswegen besser für eine genauere Betrachtung der Reaktion.

In einem ersten Versuch wurde **124b** mit 20 mol% Pd(OAc)₂ und 60 mol% dtbpf als Katalysator bei 130 °C für 24 Stunden umgesetzt (5 mol% Palladium pro Kupplung, Schema 68). Die erhaltenen Reaktionsprodukte konnten, aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, säulenchromatographisch gereinigt und *per* ¹H NMR Spektroskopie identifiziert werden. Es stellte sich heraus, dass bei der Reaktion sowohl das dreifach zyklisierte Produkt **129b** als auch das zweifach zyklisierte Zwischenprodukt **126b** erhalten wurde, eine säulenchromatographische Trennung dieser beiden Spezies war, wohl aufgrund der sehr ähnlichen Struktur, nicht möglich. Das Verhältnis der Mengen von **129b** zu **126b** wurde durch Integration der Signale der Protonen der Benzothieno- bzw. der Thieno-bis-benzothiopheneinheit zu 1 zu 1,3 bestimmt. Die Gesamtausbeute der Reaktion wurde, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Massen von **126b** und **129b** und der Integralverhältnisse auf ca. 50% abgeschätzt. Neben **129b** und **126b** konnte auch wieder ein durch breite Signale charakterisiertes Nebenprodukt erhalten werden.



Schema 68: Versuch der Synthese von **129b** mit Pd(OAc)₂/dtbpf als Katalysator.

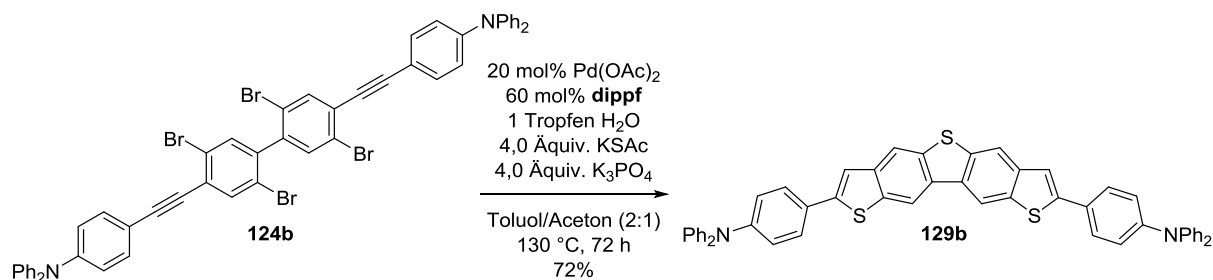
Im Vergleich zu der analogen Reaktion mit dem TIPS-substituierten Zyklisierungsvorläufer **124a** (erster Ansatz) konnte die Ausbeute an dreifach zyklisiertem Produkt gesteigert werden, allerdings konnte dieses auch in diesem Ansatz nicht frei von **126b** erhalten werden. Aus diesem Grund wurde in einem zweiten Ansatz die Reaktionszeit auf 48 Stunden verdoppelt. Im ^1H NMR-Spektrum der isolierten Produktmischung konnten **129b** und **126b** in einem Verhältnis von ca. 1 zu 1 nachgewiesen werden. Ein ausgefallener schwarzer Feststoff deutete auf Zersetzung des Katalysators hin, wodurch die Reaktion wahrscheinlich vorzeitig abgebrochen wurde. Aufgrund der Instabilität des Katalysators wurde dieser Ansatz verworfen und nach einem stabileren, aber gleichzeitig reaktiven Katalysator gesucht.

In der Abfolge der Reaktivität bzgl. des zentralen Ringschlusses folgte das analoge System mit dppf als Ligand (Tabelle 12). Dieses wurde, ebenso wie das analoge System mit dippf, als nächstes auf seine Brauchbarkeit in dieser Reaktion überprüft. Die Reaktionsprodukte wurden analog zur obigen Reaktion *per* Säulenchromatographie isoliert und die Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches *per* ^1H NMR-Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Eintrag	Ligand	T [°C]	t [h]	Verhältnis 129b/126b	weitere Nebenprodukte
1	dppf	130	21	0/1	wenig
2	dippf	130	20	1/1,25	nicht vorhanden
3	dippf	130	72	1/0	nicht vorhanden

Tabelle 13: Einfluss des Liganden auf die dreifache Zyklisierung mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Palladium-Quelle.

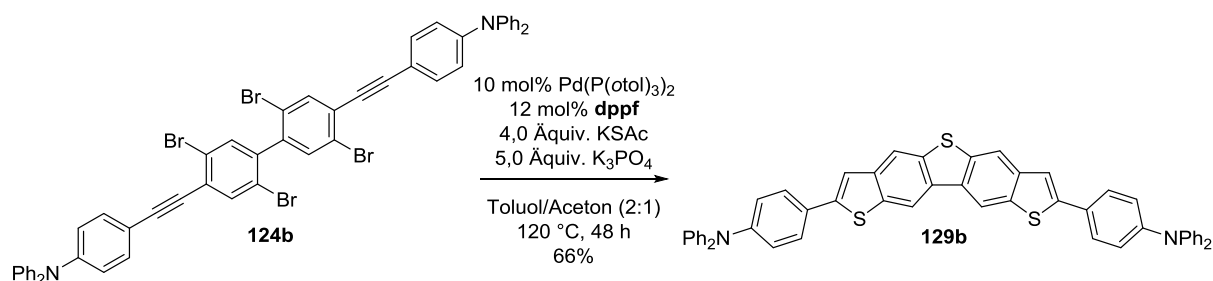
Das Ersetzen von dtbpf durch dppf bewirkte ein Ausbleiben der Produktbildung. Im ^1H NMR Spektrum konnten neben den Signalen von **126b** diverse, allerdings nur wenig intensive Singulets zwischen 7,7 und 8,6 ppm beobachtet werden (Eintrag 1). Deren Identität wurde nicht geklärt. Im Gegensatz dazu konnte mit dippf als Ligand **129b**, nach 20 Stunden Reaktionszeit, gemischt mit **126b** erhalten werden. Weitere Signale zwischen 7,7 und 8,6 ppm wurden nicht beobachtet (Eintrag 2). Die Reaktion wurde anschließend nochmals, allerdings mit verlängerter Reaktionszeit (72 Stunden) durchgeführt. Hierbei konnte **126b** komplett umgesetzt und **129b** als Reinsubstanz in einer Ausbeute von 72% erhalten werden (Schema 69). Auch hier deutete die Bildung eines schwarzen Feststoffes auf eine Zersetzung des Katalysators hin. Diese schien aber langsam genug zu sein um eine komplette Umsetzung von **124b** zu **129b** zu erlauben.



Schema 69: Synthese von **129b** mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dippf}$.

Für eine ökonomischere Reaktionsführung ist eine deutliche Reduktion der Katalysatorbeladung notwendig. Hierfür erwies sich das Pd(OAc)₂/dippf Katalysatorsystem jedoch als zu instabil. Unter Einsatz von 10 mol% Palladium und 30 mol% dippf konnte **129b** nur als Gemisch mit **126b** isoliert werden, ein ausgefallener schwarzer Feststoff deutete auch die Zersetzung des Katalysators hin.

Alle auf Pd(OAc)₂ basierenden Katalysatorsysteme erwiesen sich somit für die Synthese von **129b** als nicht oder nur bedingt geeignet. Die Instabilität des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen bewirkte unvollständige Umsätze, gleichzeitig waren hohe Katalysatorbeladungen notwendig. Auch der, zur Reduktion des Palladiums eingesetzte Überschuss an Ligand macht diese Reaktionsbedingungen unattraktiv. Als Alternative wurde die Verwendung von Pd(P(otol)₃)₂ in Erwägung gezogen. Bei der Synthese der schwer zugänglichen Dithienopyrazine hatte ein Katalysator, bestehend aus Pd(P(otol)₃)₂ und dippf große Reaktivität und gleichzeitig Stabilität gezeigt (*vide supra*). Diese Stabilität sollte eine längere Reaktionszeit und somit einen kompletten Umsatz von **126b** zu **129b** erlauben. Aus diesem Grund wurde dieses Katalysatorsystem ebenfalls in der Synthese von **129b** eingesetzt. Nach 3 Tagen Reaktionszeit mit einer Katalysatorbeladung von 10 mol% Palladium konnte **129b**, leicht verunreinigt mit **126b** (Integralverhältnis: 1 zu 0,13) erhalten werden. Auch in diesem Fall deutete sich die Zersetzung des Katalysators an. Durch eine Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 15 mol% (18 mol% Ligand) in einem weiteren Ansatz wurde **129b** schließlich nach 48 Stunden in einer Ausbeute von 56% als Reinsubstanz isoliert. Weiter verbessert werden konnte die Ausbeute an **129b** durch den Einsatz von dppf. Mit einer Katalysatorbeladung von 10 mol% Palladium (2,5 mol% pro Kupplung) und 12 mol% Ligand konnte **129b** in einer Ausbeute von 66% isoliert werden (Schema 70). Hierbei trat keine offensichtliche Zersetzung des Katalysators auf.

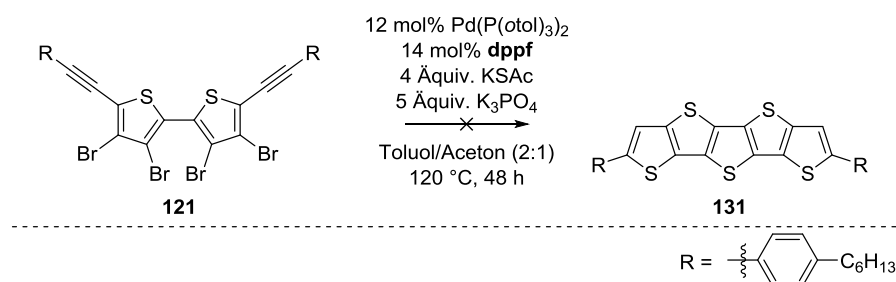


Schema 70: Synthese von **129b** mit Pd(P(otol)₃)₂/dppf.

Bei vielen Synthesen von **129b** wurde, wie bei den Syntheseversuchen von **129a**, die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet, das nicht vollständig charakterisiert und identifiziert werden konnte, aber durch breite Signale im ¹H NMR zu erkennen war. Allerdings war dessen Bildung teilweise so stark zurück gedrängt, dass **129b** in hohen Ausbeuten von bis zu 72% (20 mol% Kat.) bzw. 66% (10 mol% Kat.) erhalten werden konnte. Die Gesamtausbeute über drei Schritte betrug so bis zu 45%.

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese von **129b** wurde versucht, das Bithiophen **121** unter den o.g. Bedingungen zum Pentathienoacen **131** umzusetzen (Schema 71). Das Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden, stattdessen wurde nach 48 Stunden Reaktionszeit noch ca. 20% nicht umgesetztes **121** gefunden. Die Bedingungen für die dreifache Zyklisierung am Biphenyl **124b** ließen sich nicht ohne Weiteres auf die dreifache Zyklisierung am Bithiophen **121** -

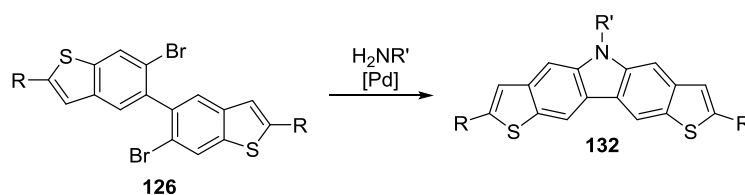
übertragen. Auf eine abermalige Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde verzichtet und der Ansatz verworfen.



Schema 71: Versuch der Synthese des Pentathienoacenderivats **131**.

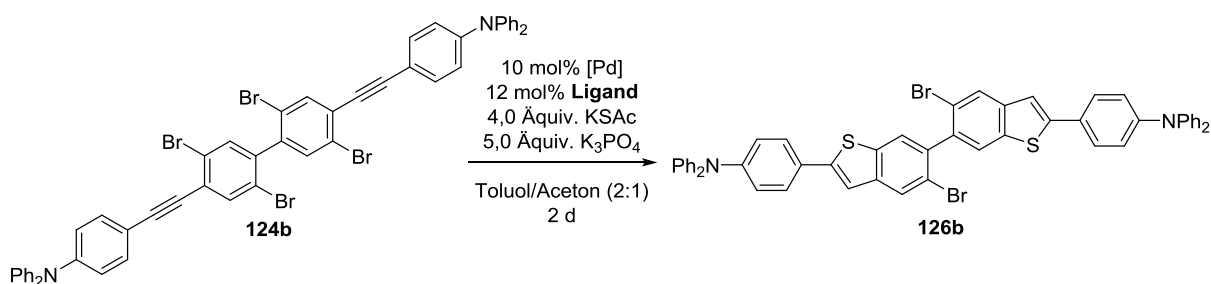
Selektive zweifache Zyklisierung – Synthese von Dithienocarbazolen

Das zweifach peripher zyklisierte Zwischenprodukt **126b** wurde bei der Synthese der Pentacen-Analoga **129b** in vielen Fällen als wichtigstes Nebenprodukt neben **129b** bzw. als Hauptprodukt erhalten (*vide supra*). **126b** beinhaltet das 2,2'-Dibrombiphenyl-Strukturmotiv und kann somit mit bifunktionalen Nucleophilen, z.B. primären Aminen, in Kupplungsreaktionen weiter umgesetzt werden (Schema 72).



Schema 72: Synthese von Dithienocarbazolen **132** ausgehend von Bibenzothiophenen **126**.

Da eine Trennung von **126b** und **129b** (*vide supra*) nicht trivial ist, mussten Reaktionsbedingungen gefunden werden, unter denen **126b** selektiv gebildet wird. Dazu muss der zentrale Ringschluss möglichst komplett unterdrückt werden. Ansatzpunkte hierfür sind einerseits der Katalysator und andererseits die Temperatur. Bzgl. des Katalysators wurden als Palladium(0)-Quelle $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und $\text{Pd}(\text{P}(\text{otol})_3)_2$ in Erwägung gezogen, da diese bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen für den zentralen Ringschluss eine geringe Aktivität gezeigt hatten (vgl. Tabelle 12). Als potentielle Liganden wurden *dppf* und *dippf* ausgewählt, da mit diesen die Bildung weiterer Nebenprodukte, im Gegensatz zu *dtbpf*, wenig ausgeprägt bzw. unterdrückt war (*vide infra*). Die Reaktionen wurden bei tieferen Temperaturen, in einem ersten Ansatz bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und in weiteren Ansätzen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, durchgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden säulenchromatographisch gereinigt und die erhaltenen Gemische *per* ^1H NMR-Spektroskopie analysiert (Schema 73, Tabelle 14).



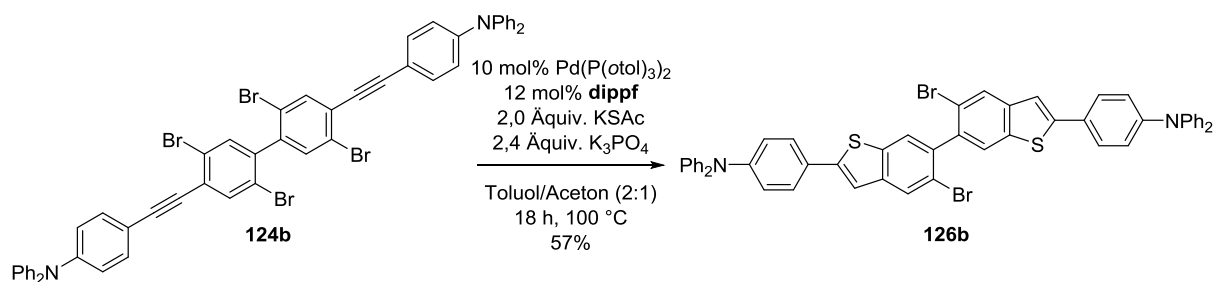
Schema 73: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die selektive zweifache Zyklisierung zu **126b**.

Eintrag	Pd(0)- Quelle	Ligand	T [°C]	Integralverhältnis 126b:129b	Ausbeute 126b [%]
1 ^[a]	Pd(dba) ₂	dppf	110	1:0,14	--
2 ^[b]	Pd(dba) ₂	dppf	80	1:0,02	75%
3	Pd(dba) ₂	dippf	80	1:0,47	--
4	Pd(P(otol) ₃) ₂	dppf	80	1:2,50	--
5	Pd(P(otol) ₃) ₂	dippf	80	1:1,09	--

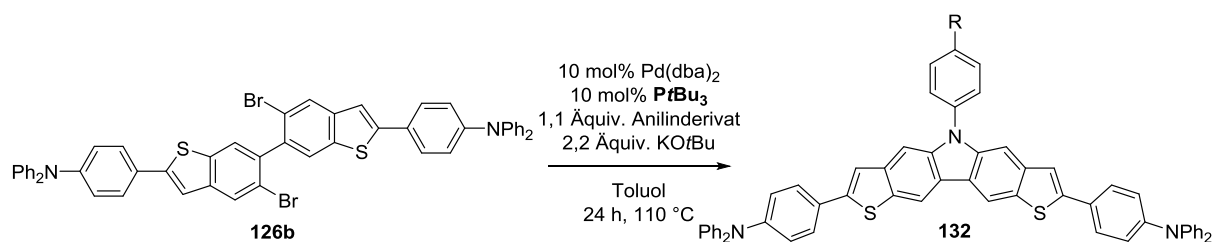
Tabelle 14: Zusammenfassung der Reaktionsoptimierung zur selektiven zweifachen Zyklisierung zu **126b**.[a]: mit 2.4 Äquivalenten KSAc, 2.8 Äquivalenten K₃PO₄, Reaktionszeit: 22 Stunden.[b]: mit 2.4 Äquivalenten KSAc, 2.8 Äquivalenten K₃PO₄, Reaktionszeit: 3 Tage.

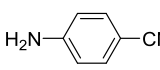
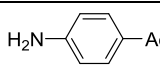
Im ersten Versuch, bei einer Temperatur von 110 °C mit Pd(dba)₂ als Palladium(0)-Quelle und dppf als Ligand konnte **126b** bereits relativ selektiv erhalten werden (Eintrag 1). Die Verminderung der Temperatur auf 80 °C ermöglichte die Isolation von fast reinem **126b** in einer Ausbeute von 75% (Eintrag 2). Mit dippf als Ligand konnte **126b** nur relativ stark verunreinigt mit **129b** erhalten werden (Eintrag 3). Beim Einsatz von Pd(P(otol)₃)₂ als Palladium(0)-Quelle wurde mit beide Liganden **129b** als Hauptprodukt erhalten (Einträge 4 und 5). Hierbei wurde beim Einsatz von dppf der größere Überschuss an **129b** erhalten. Somit konnte **126b** mit Pd(dba)₂/dppf bei 80 °C in einer Ausbeute von 75% erhalten werden, daneben wurden nur sehr kleine Mengen von **129b** gefunden.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von **126b** ist die Umsetzung von **124b** mit exakt zwei Äquivalenten Kaliumthioacetat. Der Vorteil dieser Variante ist, dass ein sehr aktiver Katalysator (Pd(P(otol)₃)₂/dippf bei 100 °C) eingesetzt werden kann, wodurch die Reaktionszeit von 3 Tagen auf 18 Stunden verringert werden konnte (Schema 74). Als nachteilig erwies sich eine deutliche Verminderung der Ausbeute (57%).

Schema 74: Synthese von **126b** mit aktiverem Katalysator bei erhöhter Temperatur.

126b wurde anschließend, nach einer Vorschrift von NOZAKI *et al.* für die Synthese von Carbazolen ausgehend von Biphenylen,^[147] mit den beiden Anilinderivaten **133a** und **133b** in einer HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung umgesetzt (Schema 75). Die beiden Dithienocarbazole **132b** und **132a** konnten in moderaten Ausbeuten isoliert werden.



R	Anilinderivat	Produkt (Ausbeute)
CN		132a 38%
Ac		132b 24 %

Schema 75: Synthesen der Dithienocarbazole **132a** und **132b** ausgehend von **126b**.

Exkurs: Über die Identität und Entstehung des unbekanntes Nebenprodukts

Wie erwähnt wurde bei den Synthesen der Pentacenanaloga **129a** und **129b** häufig die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet, das durch auffällig breite Signale im ¹H NMR-Spektrum charakterisiert war. Auch in Teil 1 und insbesondere in Teil 2 dieser Arbeit traten ähnliche Probleme auf (vgl. Syntheserversuche zu **77ac**). Die Bildung des Nebenprodukts trug teilweise, neben unvollständigen Reaktionen, maßgeblich zu einer Verminderung der Ausbeuten bei.

Die breiten Signale im ¹H NMR-Spektrum deuteten darauf hin, dass die Substanz aus größeren Aggregaten kleiner Moleküle^[148] besteht oder ein Polymer ist. Durch Verdünnen und Erhitzen von ¹H NMR-Proben konnten keine scharfen Signale erhalten werden, was gegen eine intermolekulare Aggregation spricht. In einer Untersuchung von verunreinigtem **129b** per GPC dagegen konnte das Nebenprodukt als Oligo- bzw. Polymer identifiziert werden (Abbildung 11). Die GPC-Spur zeigt eine multimodale Verteilung. Der Peak mit einem pseudo-M_p von 1500 g/mol (PDI = 1,05) wurde **129b** zugeordnet, die Form und Lage des zweiten Peaks (pseudo-M_p = 6500 g/mol, PDI = 1,17) deutet auf oligomere Spezies hin.

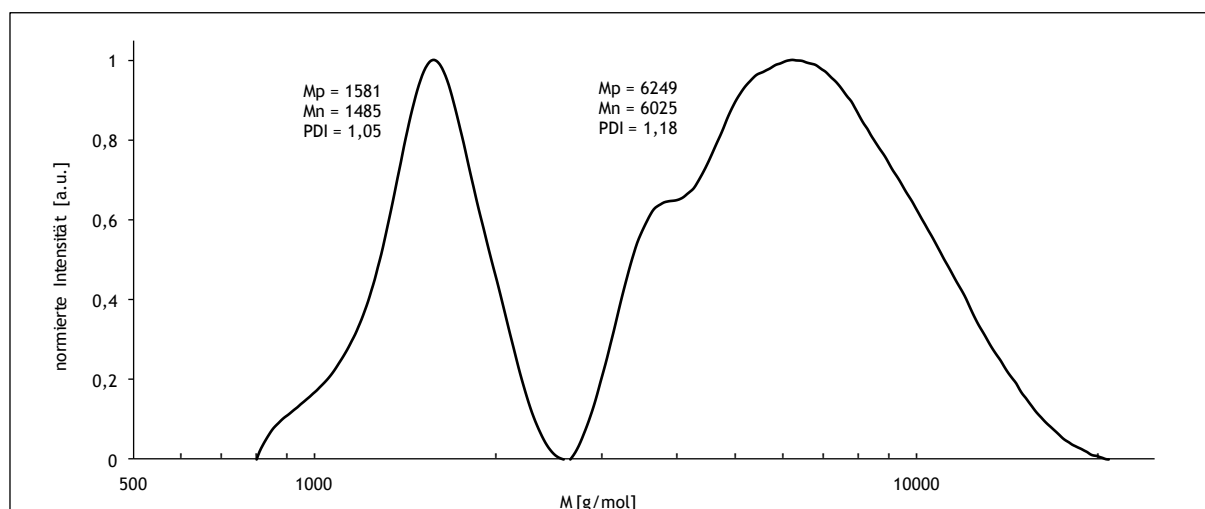


Abbildung 11: GPC Spur einer, bei der Umsetzung von **124b** zu **129b** erhaltenen Produktmischung.

Mit den erfolgreichen Synthesen der Diphenylaminophenyl-substituierten Spezies **129b** und **126b** war auch eine nähere Betrachtung der Entstehung des unbekanntes Nebenprodukts

möglich. Es wurde untersucht, in welchem Schritt der Reaktion das Nebenprodukt gebildet wird und unter welchen Bedingungen es bevorzugt entsteht bzw. seine Entstehung unterdrückt wird. Hierzu wurden **124b**, **126b** und **129b** mit unterschiedlichen Katalysatoren in C-S-Kupplungen umgesetzt. Die Reaktionen wurden ohne Isolation der Produkte *per* ^1H NMR-Spektroskopie untersucht. Als Maß für das Entstehen des Nebenprodukts wurde das Verhältnis des Integrals des Singulets bei $\delta = 8,53$ ppm (ein Proton des Acenkerns, nicht vom breiten Signal des Nebenprodukts überlagert) und dem Integral des Bereichs von $\delta = 7,05 - 6,80$ ppm verwendet. In diesem Bereich liegen außer einem Teil des breiten Signals des Nebenprodukts keine bzw. nur sehr schwache Signale (Abbildung 12).

Mit säulenchromatographisch gereinigtem **129b** wurde ein Integralverhältnis von 1:0,4 erhalten. Da die hier untersuchten Proben nicht gereinigt wurden, wurden, aufgrund des großen integrierten Bereichs und der kleinen Intensität des Signals bei 8,53 ppm, Proben mit einem Integralverhältnis von bis zu 1:1 als frei von Nebenprodukt erachtet.

Zunächst wurde überprüft, ob das dreifach zyklisierte Produkt **129b** unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Es wurde mit $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{dippf}$, Kaliumthioacetat und Kaliumphosphat bei 140°C sowie mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dtbpf}$ und Kaliumphosphat bei 120°C über Nacht umgesetzt. Bei den Ansätzen wurden Integralverhältnisse von 1:0,7 bzw. 1:0,9 gefunden. Dies legt nahe, dass **129b** unter den Reaktionsbedingungen stabil ist, die Bildung des Nebenprodukts also nicht aus der Zersetzung von **129b** resultiert.

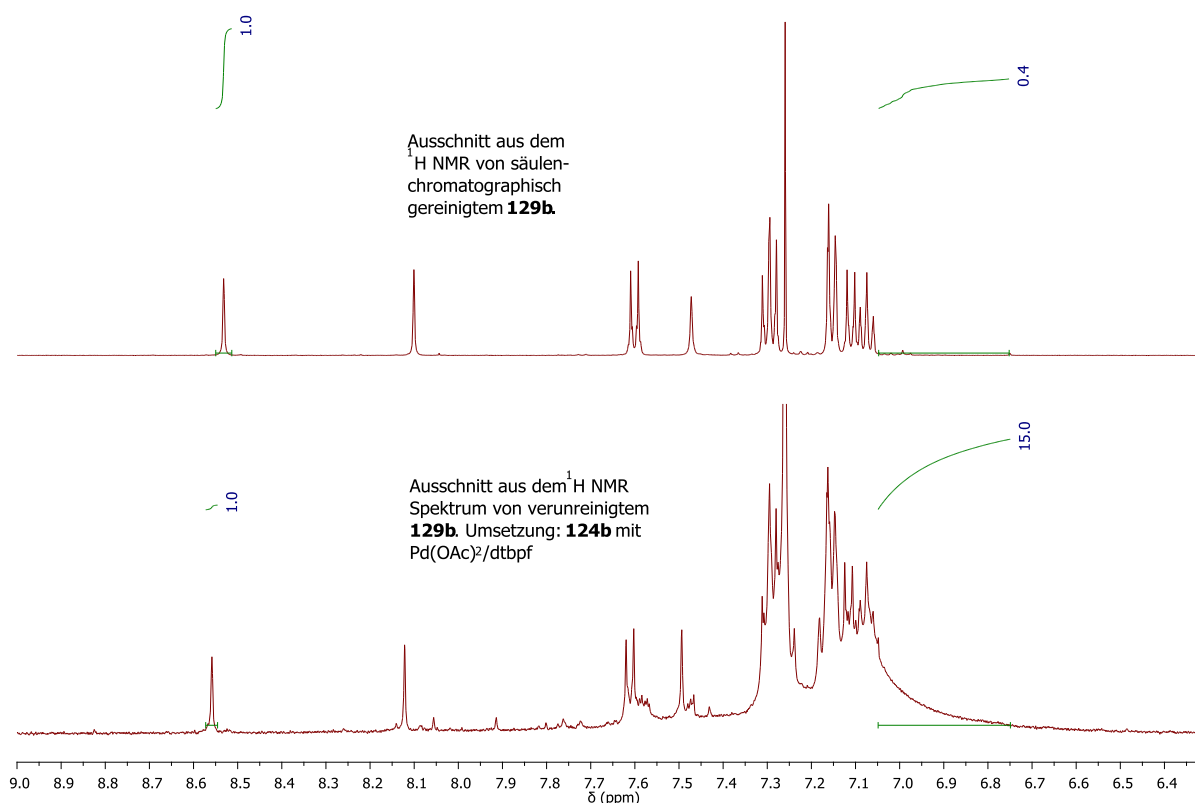


Abbildung 12: ^1H NMR-Spektren von **129b** ohne (oben) und verunreinigt mit Nebenprodukt (unten).

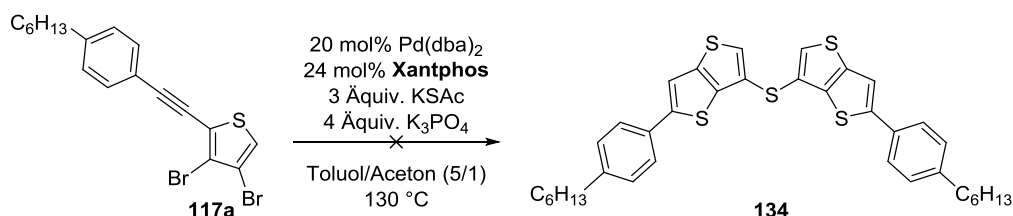
Als nächstes wurde der Schluss des zentralen Rings durch Umsetzung von **126b** zu **129b** untersucht. Hierzu wurde **126b** mit Kaliumthioacetat und Kaliumphosphat unter der Verwendung von zwei Katalysatorsystemen, $\text{Pd}(\text{P}(\text{otol})_3)_2/\text{dtbpf}$ und $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dtbpf}$,

umgesetzt. Die Reaktionen wurden über Nacht bei 120 °C durchgeführt, die Katalysatorbeladung lag jeweils bei 20 mol%. In beiden Spektren wurden Integralverhältnisse gefunden (1:1,8 bzw. 1:2,0), die auf eine Bildung des Nebenprodukts im geringen Umfang hindeuten. Ein markanter Unterschied zwischen den Katalysatoren war nicht festzustellen.

Schließlich wurde noch die Umsetzung von **124b** zu **129b** untersucht. Hierbei wurde **124b** mit Pd(P(otol)₃)₂/dtbpf, Pd(OAc)₂/dtbpf und Pd(P(otol)₃)₂/dppf für 24 Stunden bei 120 °C umgesetzt. Die Katalysatorbeladung lag jeweils bei 20 mol%. Hier konnten große Unterschiede zwischen den Ansätzen festgestellt werden. Bei der Verwendung von Pd(P(otol)₃)₂/dppf wurde die Bildung der unbekannt Substanz nur in vergleichsweise geringen Mengen beobachtet (1:3,0). Dahingegen wurde bei der Verwendung von Pd(P(otol)₃)₂/dtbpf und Pd(OAc)₂/dtbpf das Nebenprodukt in deutlich größeren Mengen nachgewiesen (1:5,8 bzw. 1:15,0). Die deutlich vermehrte Bildung des Nebenprodukts in diesen Ansätzen zeigt, dass es nicht nur bei der finalen zentralen Zyklisierung bei der Umsetzung von **126b** zu **129b**, sondern auch schon davor entsteht. Hier zeigt sich des Weiteren eine Abhängigkeit der Nebenproduktbildung vom Katalysator: Sie wird durch den Donorliganden dtbpf, v.a. in Kombination mit Pd(OAc)₂ begünstigt. Genau dieser Katalysator hatte bei der Umsetzung des Biphenyls **123** zum Dibenzothiophen **130** die größte Reaktivität gezeigt. Die Reaktivität des Katalysators scheint somit für eine erfolgreiche Synthese von höheren Acenen durch die hier betrachtete mehrfache Zyklisierung nicht das entscheidende Kriterium zu sein. Die besten Resultate wurden vielmehr mit weniger reaktiven, aber stabilen Katalysatoren (Pd(P(otol)₃)₂ mit dppf oder dippf) nach längeren Reaktionszeiten erreicht.

3.3.4 Reaktionsführung nach Weg 2

Wie in Schema 56 gezeigt, ist für die Synthese von größeren Thienoacenen auch eine umgekehrte Reihenfolge der Syntheseschritte denkbar. In der umgekehrten Sequenz wird zuerst *per* C-S-Kupplung ein zweifach (peripher) zyklisierter Thioether dargestellt und der zentrale Ring im zweiten Schritt mittels C-C-Kupplung geschlossen. Aus o.g. Gründen eignet sich diese Syntheseroute hauptsächlich zur Darstellung von Pentathienoacenen (*vide supra*). Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, das Bis(dithienothiophenyl)sulfid **134**, ausgehend vom 3,4-dibromierten Monoalkinylthiophen **117a**, *per* C-S-Kupplung mit Kaliumthioacetat zu synthetisieren. Die Reaktionsbedingungen waren dabei an die Synthese des Dithienothiophens **77aa** angelehnt. Die Entstehung des Produkts **134** konnte hierbei nicht nachgewiesen werden (Schema 76).

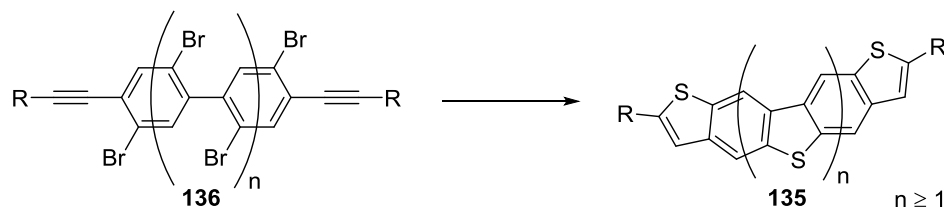


Schema 76: Syntheserversuch des Thioethers **134** ausgehend von **117a**.

Aufgrund des erfolglosen Syntheserversuchs und des geringen Produktspektrums dieser Syntheseroute (*vide supra*) wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

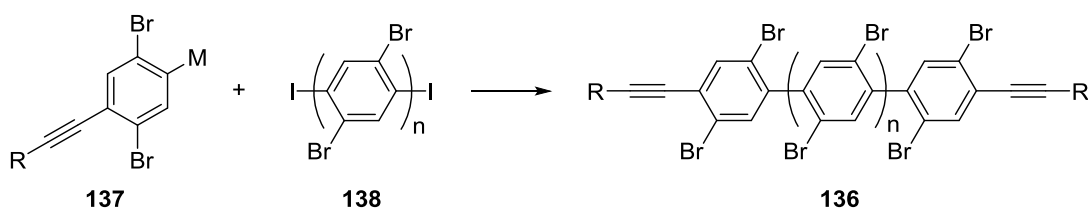
3.3.5 Höhere Thienoacene – Kombination von zwei peripheren und mehreren internen Zyklisierungen

Die in Abschnitt 3.3.3 ausgearbeitete Syntheseroute für Pentacen-Analoga erlaubt prinzipiell die Darstellung höherer Thienoacene (**135**). Diese leiten sich von hexabromierten Terphenylenen bzw. analogen höheren Oligodibromphenylen **136** ab (Schema 77).



Schema 77: Aufbau höherer Thienoacene ausgehend von Oligodibromphenylen.

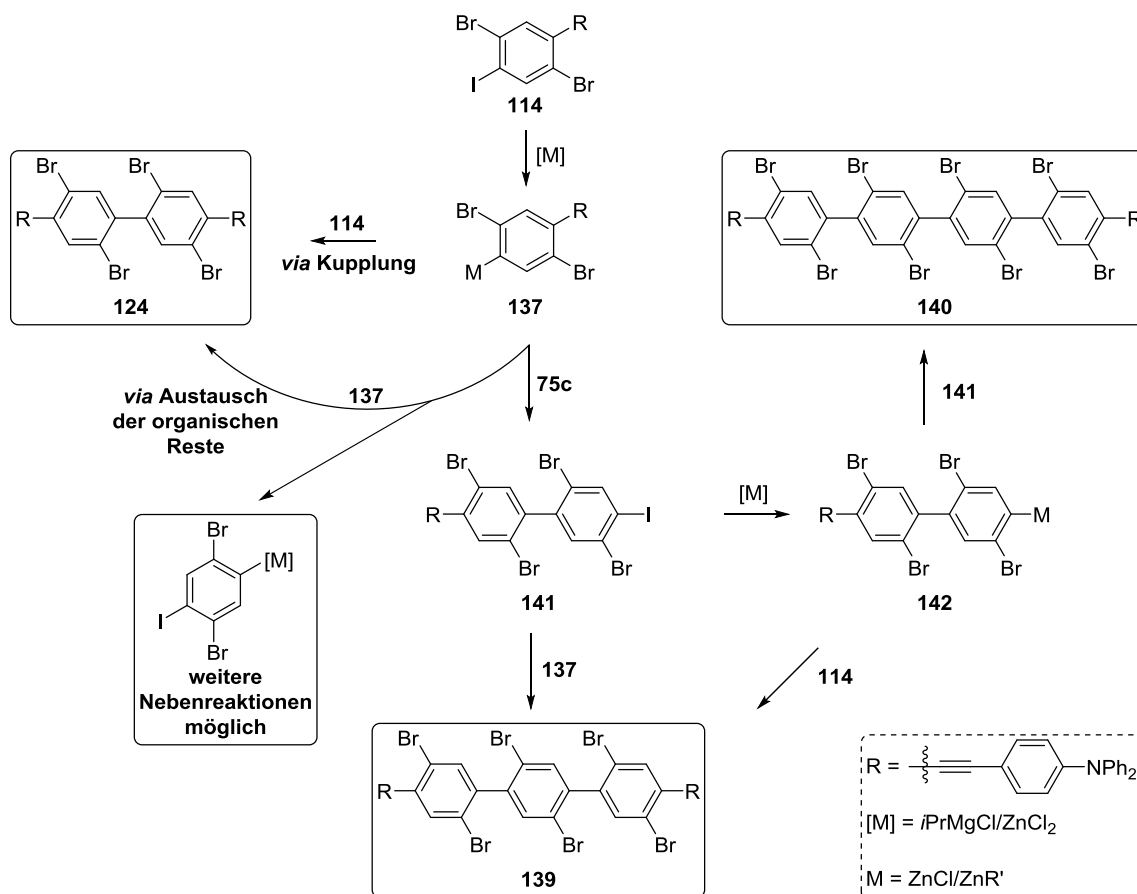
Ein möglicher Zugang zu den Oligodibromphenylen **136** ist eine Kreuzkupplung zwischen den vom entsprechenden trihalogenierten Arylalkin **114** abgeleiteten Organometallverbindungen **137** und einem passend funktionalisierten Mono- oder Oligodibromaromaten **138** (Schema 78). Dieser muss, um Regioselektivität bei den aufeinander folgenden Kupplungen zu gewährleisten, zwei unterschiedlich reaktive elektrophile Positionen aufweisen (z.B. iodidierte und bromierte).



Schema 78: Synthese von Oligodibromphenylen.

Zu den einfachsten derartigen Elektrophilen gehören die in Teil 2 dieser Arbeit zur Synthese von Dithienoaromaten verwendeten Tetrahalogenide (**75a**, **75b**, **75c**, **75d** und **75e**). Von diesen wurde **75c**, aufgrund seiner einfachen Zugänglichkeit und der vergleichsweise großen Reaktivität der abgeleiteten Dibrombisalkine (*vide infra*), ausgewählt.

Analog zur Darstellung von **124b** wurde auch hier die C-C-Bindungsknüpfung *per* NEGISHI-Kupplung durchgeführt. **114b** wurde in THF vorgelegt, auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und Isopropylmagnesiumchlorid zugetropft. Dann wurde Zinkchlorid und anschließend, nach Erwärmen auf Raumtemperatur, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und das Elektrophil **75c** zugegeben. Danach wurde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gerührt. In einem ersten Versuch, mit Isopropylmagnesiumchlorid in stöchiometrischer Menge, wurde eine Mischung aus **139** und **124b** erhalten, in späteren Versuchen mit Überschüssen an Isopropylmagnesiumchlorid konnte auch das Quaterphenyl **140** neben **139** in geringen Mengen nachgewiesen werden. Die Bildung dieser beiden Produkte kann einerseits mit unvollständiger Metallierung bzw. einem Überschuss an Metallierungsreagenz erklärt werden. Andererseits kann auch der Austausch von organischen Resten zwischen dem Zinkorganyl und der, nach der oxidativen Addition gebildeten Palladium(II)-Spezies die Bildung dieser Nebenprodukte begründen.^[149-151] Die beiden Mechanismen zur Bildung von Nebenprodukten sind in Schema 79 zusammengefasst.

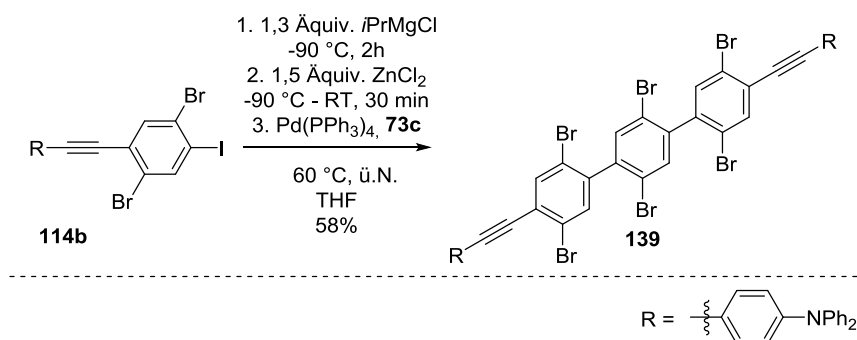
Schema 79: Mögliche Produkte der Kupplung von **114b** mit **75c**.

Metalliertes **114b** (**137**) kann, nach Zugabe von **75c** mit diesem zum iodierten Biphenyl **141** reagieren. Aus diesem entsteht, nach abermaliger Kupplung mit einem Äquivalent **137** das Terphenyl **139** (Schema 79, Mitte). Wenn nach Zugabe des Katalysators noch nicht metalliertes **114b** in der Reaktionslösung vorliegt, kann **124b** durch Reaktion von **114b** mit **137** entstehen (Schema 79, links). Das gleichzeitige Vorliegen von **114b** und **137** zum Zeitpunkt der Katalysatorzugabe kann entweder durch einen Unterschuss an Metallierungsreagenz oder eine zu kurze Reaktionszeit für die Metallierung bewirkt werden. Liegt dagegen ein Überschuss an Metallierungsreagenz vor, kann dieses mit dem intermediär gebildeten iodierten Biphenyl **141** zu **142** reagieren. Das metallierte Biphenyl **142** kann einerseits mit **114b** zum Terphenyl **139** oder mit dem Biphenyl **141** zum Quaterphenyl **140** reagieren. Des Weiteren kann der Austausch von organischen Resten zwischen dem Zinkorganyl und einer Aryl-Palladium-Komplex zur Bildung des Homokupplungsprodukts **124b** führen. Hierdurch wird die Konzentration an metallierter Spezies verringert, was die Ausbeute an Produkt vermindert. Das beim Austausch gebildete Zinkorganyl kann weitere Nebenreaktionen verursachen, darauf soll aber hier nicht eingegangen werden.

Während bei der Synthese von **124b** alle anfallenden Verunreinigungen (hauptsächlich nicht abreagiertes **114b** bzw. deiodiertes **114b**) säulenchromatographisch abgetrennt werden konnten, war eine solche Trennung der Bi-, Ter- und Quaterphenyle **124b**, **139** und **140** nicht möglich. **124b**, dessen Anteil je nach Reaktionsführung bei bis zu 30% lag, konnte im Anschluss an die Säulenchromatographie *per* Kristallisation aus Cyclohexan abgetrennt werden. **140** konnte nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden, wurde aber im ^1H NMR-Spektrum

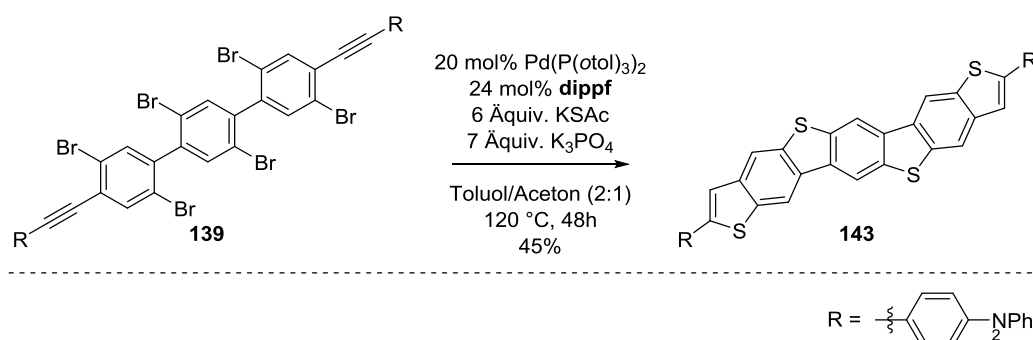
nicht eindeutig identifiziert. Andere Nebenprodukte (z.B. **141**) konnten, analog zu **114b** und deiodiertem **114b** in der Synthese von **114b** säulenchromatographisch abgetrennt werden.

Aufgrund des, durch den Abbau der metallierten Spezies durch Austausch verursachten, inhärenten Unterschusses an Nukleophil bei stöchiometrischer Zugabe von Metallierungsreagenz, wurde die Synthese von **139** schließlich mit einem Überschuss an Isopropylmagnesiumchlorid durchgeführt. Mit 1,3 Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid konnte **139**, nach zwei Stunden Metallieren bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, anschließender Transmetallierung auf Zink und Kupplung über Nacht bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, in einer Ausbeute von 58% erhalten werden (Schema 80).



Schema 80: Synthese von **139**.

Das hexabromierte Terphenyl **139** wurde anschließend, im finalen Schritt der Synthese des Heptacenanalogs **143**, unter Palladium(0)-Katalyse mit Kaliumthioacetat umgesetzt. Als Katalysator wurde $\text{Pd}(\text{P}(\text{otol})_3)_2$ (20 mol%) in Kombination mit *dippf* (24 mol%) verwendet. Auch hier wurde, neben **143**, die unbekannte Verunreinigung gefunden. Anders als **129b** konnte **143** von dieser Substanz nicht säulenchromatographisch, sondern nur *per* Kristallisation bzw. selektivem Lösen in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln abgetrennt werden. Mit einer optimierten Aufarbeitung konnte **143** in einer Ausbeute von 45% erhalten werden (Schema 81). Es wurden vier Thiophenringe bzw. 8 C-S-Bindungen in einem Schritt aufgebaut. Die durchschnittliche Ausbeute pro C-S-Bindungsknüpfung lag somit bei 91%. Das Heptacenanalogon **143** konnte in einer dreistufigen Synthese, ausgehend von kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien, in einer Gesamtausbeute von 18% erhalten werden.



Schema 81: Synthese von **143** ausgehend von **139**.

Fazit: Die Möglichkeit der Kombination der beiden Reaktionen zum Aufbau von Thiophenringen in interner und peripherer Position konnten anhand der Synthesen der Diphenylaminophenyl-substituierten fünf- bzw. siebengliedrigen Acene **129b** und **143** erfolgreich demonstriert werden. Diese Sequenz ermöglicht die Synthese dieser höheren Thienoacene in drei Stufen,

ausgehend von kommerziell erhältlichen Ausgangssubstanzen. Die Synthesen wurden durch die Bildung eines oligo- oder polymeren Nebenprodukts erschwert, die Bildung des Nebenprodukts konnte jedoch mit einem optimierten Katalysatorsystem zurückgedrängt werden. Mit einem Überschuss an Kaliumthioacetat konnte, ebenfalls unter optimierte Bedingungen, das selektiv peripher zyklisierte Bibenzothiophen **126** dargestellt werden. Dieses konnte mit primären Aminen zu den Dithienocarbazolderivaten **132a** und **132b** umgesetzt werden.

3.4 Charakterisierung der synthetisierten Thienoacene

3.4.1 Allgemeines

Hinsichtlich der verschiedenen Halbleiteranwendungen von organischen Substanzen sind deren optische und elektronische Eigenschaften sowie die Anordnung der Moleküle im Festkörper von entscheidender Bedeutung. Die optischen Eigenschaften bestimmen maßgeblich über das potentielle Anwendungsgebiet (z.B. OFET oder OPV),^[11, 152] die elektronischen Eigenschaften über die Art der transportierten Ladungsträger.^[10] Durch unterschiedliche Anordnungen der Moleküle im Festkörper kann eine elektronische Kopplung der π -Elektronensysteme erlaubt oder unterbunden werden.^[10] Die in Teil 2 und 3 dieser Arbeit vorgestellten Thienoacene wurden bzgl. ihrer optischen Eigenschaften in Lösung *per* UV/VIS-Absorptions-Spektroskopie sowie Photolumineszenz-Spektroskopie charakterisiert. Die elektronischen Eigenschaften wurden *per* Cyclovoltammetrie in Lösung untersucht. Von einigen Diphenylaminophenyl-substituierten Thienoacenen konnten Einkristalle erhalten werden, was teilweise eine Analyse der Packung im Kristall erlaubte. Die Ergebnisse sind in folgenden Abschnitten zusammengefasst. Die optischen und elektronischen Eigenschaften der in Teil 1 vorgestellten Verbindungen wurden bereits in den Vorarbeiten^[90] besprochen und sollen hier nicht wiederholt aufgeführt werden.

3.4.2 Optische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die optischen Eigenschaften der synthetisierten Thienoacene zusammengefasst. Alle Spektren wurden von Lösungen der Substanzen in THF aufgenommen, die Konzentration betrug jeweils 10^{-5} mol/L. Für eine bessere qualitative Vergleichbarkeit wurden die Spektren auf die intensivste Absorptionsbande mit $\lambda_{\max} > 280$ nm bzw. auf das Maximum der Emission normiert.

UV/VIS-Absorptions-Spektroskopie

Die Analyse der UV/VIS-Absorptionsspektren erfolgt nach Substituenten geordnet. Hierbei wird besonders die energieniedrigste Absorptionsbande betrachtet. Durch lineare Extrapolation der Absorptionskante der energieniedrigsten Bande wird die Wellenlänge des Einsetzens der Absorption λ_{ons} (*Onset*-Wellenlänge) bestimmt. Aus der *Onset*-Wellenlänge lässt sich nach folgender Formel der optische HOMO-LUMO-Abstand berechnen:

$$\Delta E_{\text{opt}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{ons}}}$$

Plancksches Wirkungsquantum $h = 4,136 \cdot 10^{-15}$ eVs
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $c = 2,998 \cdot 10^8$ m/s

Zunächst werden die Spektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Thienoacene **77xa** betrachtet. Die 4-*n*-Hexylphenyl-Substituenten sind weder stark elektronenziehend noch -schiebend und sollten somit nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Lage der FMOs (*frontier molecular orbitals*) haben. Aus diesem Grund sollten in diesen Absorptionsspektren die energieniedrigsten Absorptionsbanden durch die elektronischen Eigenschaften der Kerne am besten wiedergeben. Die Spektren sind in Abbildung 13 gezeigt und die wichtigsten Daten in Tabelle 15 zusammengefasst.

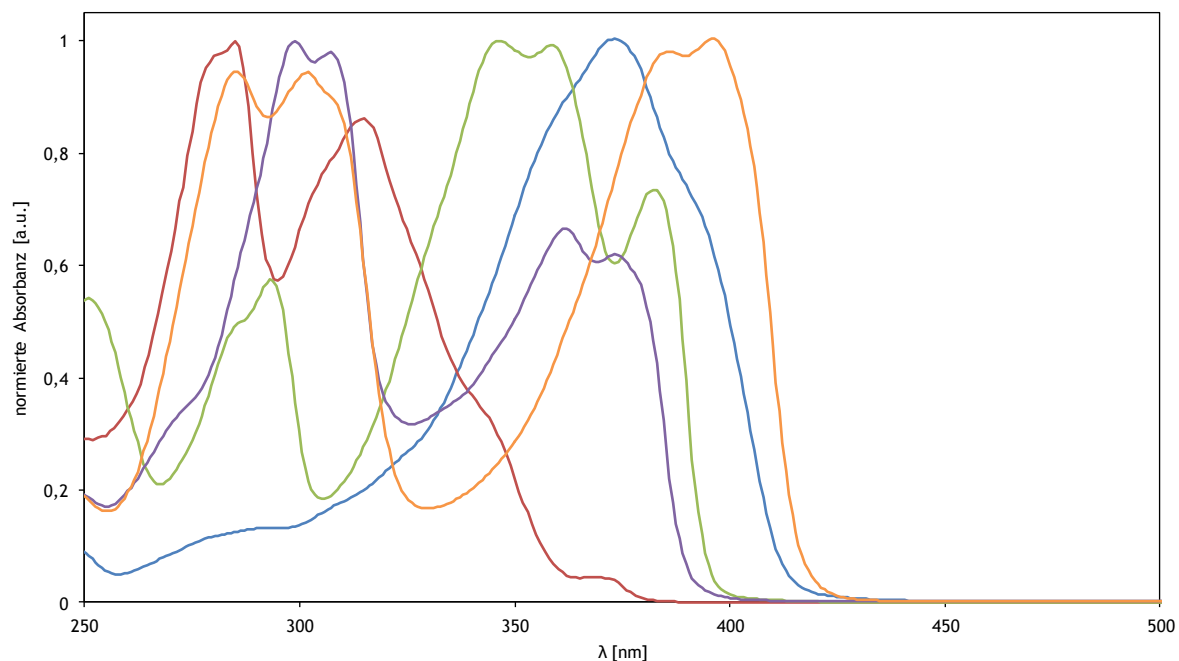


Abbildung 13: Normierte UV/VIS-Spektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Thienoacene.
Blau: **77aa**, rot: **77ba**, grün: **77ca**, lila: **77da**, gelb: **77ea**.

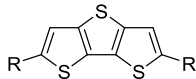
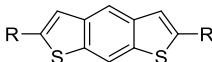
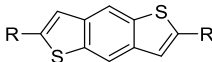
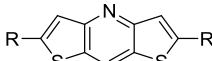
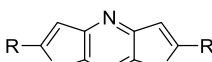
#	Kernstruktur	λ_{\max} [nm]	λ_{ons} [nm]	ΔE_{opt} [eV]
77aa		373, 390(s)	412	3,01
77ba		369	380	3,26
77ca		382	394	3,15
77da		373	389	3,18
77ea		396	416	2,98

Tabelle 15: Zusammenfassung der UV/VIS-Spektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Thienoacene (R = 4-*n*-Hexylphenyl).

Der Vergleich der Spektren und der Daten zeigt, dass kleine strukturelle Änderungen an der Struktur des Kerns einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Substanzen haben. Besonders auffällig ist der Unterschied der Absorptionsspektren der *syn*- und *anti*-BDT-Derivate **77ba** und **77ca**. Neben der unterschiedlichen Form ist hier vor allem die Lage der energieniedrigsten Bande bzw. der *Onset*-Wellenlänge zu beachten. Diese sind für **77ca** gegenüber **77ba**, trotz der isomeren Struktur, um 13 nm bzw. 14 nm rotverschoben. Außerdem bewirkt die Substitution einer CH-Einheiten durch Stickstoffatome beim Übergang vom *syn*-BDT-Derivat **77ba** über das *syn*-Dithienopyridin **77da** zum *syn*-Dithienopyrazin **77ea** eine Rotverschiebung sowohl des energieniedrigsten Absorptionsmaximums als auch der *Onset*-Wellenlänge. Diese ist im Fall von **77da** nur wenig (4 nm bzw. 9 nm gegenüber **77ba**), im Fall

von **77ea** deutlich stärker (27 nm bzw. 36 nm gegenüber **77ba**) ausgeprägt. Die Spektren besitzen sehr unterschiedliche Formen, teilweise ist eine vibronische Struktur deutlich zu erkennen. In allen Spektren außer dem des DTT-Derivats **77aa** sind mehrere ähnlich intensive Banden zu erkennen, die sich teilweise überlagern. Das Spektrum von **77ba** unterscheidet sich sehr deutlich von den restlichen, hier ist die energieniedrigste Bande nur sehr schwach ausgeprägt.

Vor einer Interpretation der Spektren sollen im Folgenden zunächst die normierten UV-VIS-Absorptionsspektren der Diphenylaminophenyl- (Abbildung 14, Tabelle 16) und Pyrazinyl-substituierten (Abbildung 15, Tabelle 17) Dithienoaromaten betrachtet werden.

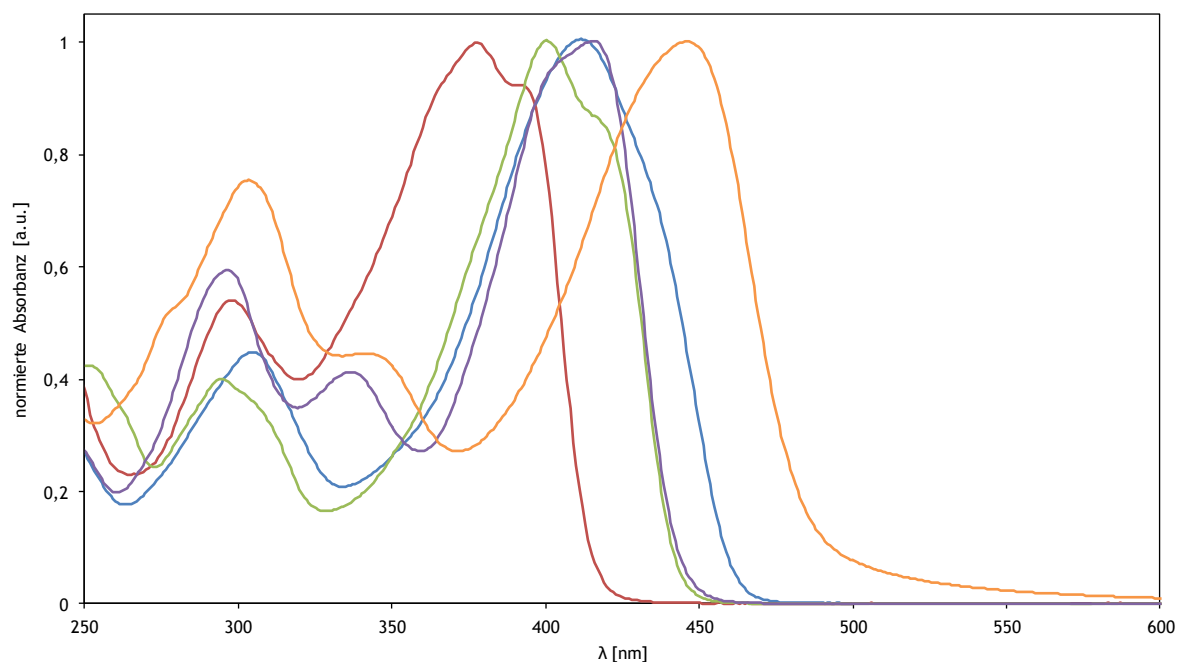


Abbildung 14: Normierte UV/VIS-Spektren der Diphenylaminophenyl-substituierten dreigliedrigen Thienoacene.
Blau: **77ab**, rot: **77bb**, grün: **77cb**, lila: **77db**, gelb: **77eb**.

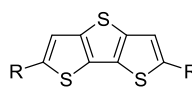
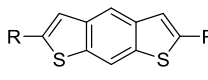
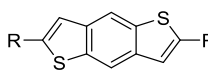
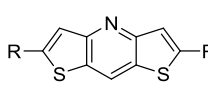
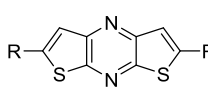
#	Kernstruktur	λ_{\max} [nm]	λ_{ons} [nm]	ΔE_{opt} [eV]
77ab		412, 431 (s)	460	2,70
77bb		378, 392 (s)	414	3,00
77cb		400, 417 (s)	442	2,81
77db		415	442	2,81
77eb		446	484	2,56

Tabelle 16: Zusammenfassung der UV/VIS-Spektren der Diphenylaminophenyl-substituierten dreigliedrigen Thienoacene (R = Diphenylaminophenyl, s = Schulter).

Die Absorptionsspektren der Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoaromaten **77xb** ähneln einander relativ stark, die energieärmste Absorptionsbande ist gleichzeitig jeweils die intensivste. Alle Absorptionskanten fallen steil ab, die vibronische Struktur der Banden ist nur wenig oder gar nicht aufgelöst. Im Vergleich zu den energieniedrigsten Absorptionsbanden der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoaromaten sind diese um 25 nm (*syn*-BDTs) bis 50 nm (Dithienopyrazine) rotverschoben, die energetische Abfolge bzgl. des Kerns bleibt jedoch gleich. Auch hier ist die energieniedrigste Absorptionsbande des *anti*-BDT-Derivats **77cb** deutlich gegenüber der energieniedrigsten Absorptionsbande des *syn*-BDT-Derivats **77cb** rotverschoben.

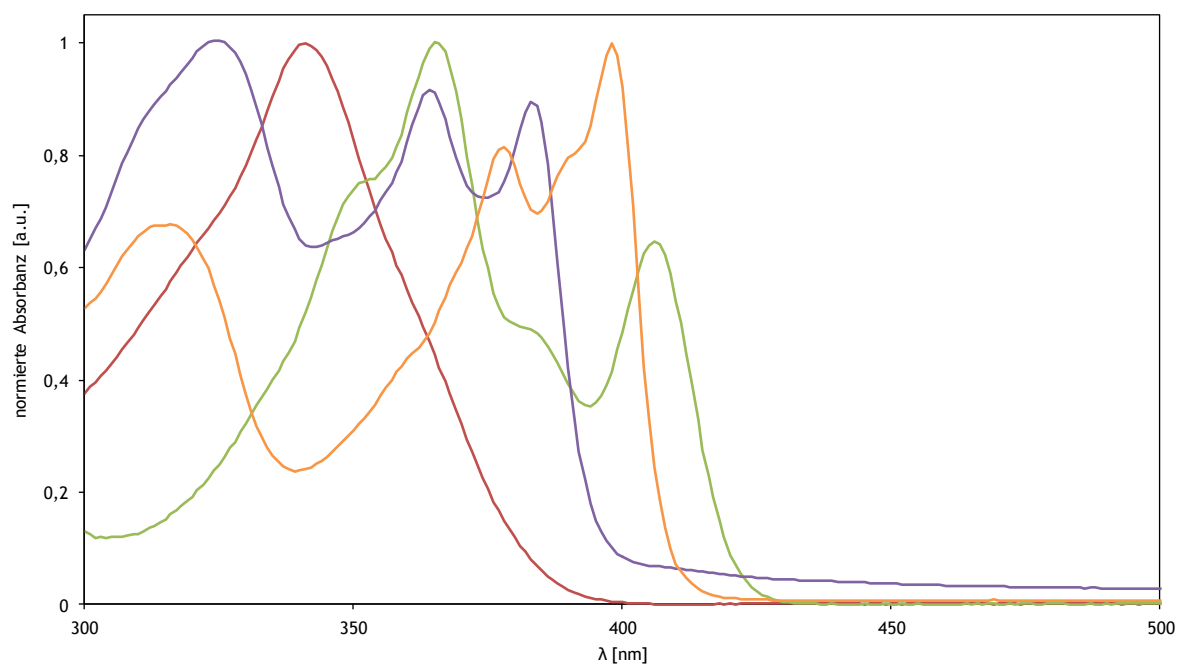


Abbildung 15: Normierte-UV/VIS Spektren der Pyrazinyl-substituierten Thienoacene.
Rot: **77bc**, grün: **77cc**, lila: **77dc**, gelb: **77ec**.

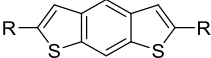
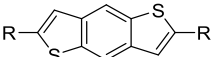
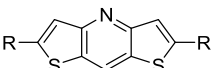
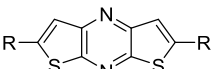
#	Kernstruktur	λ_{\max} [nm]	λ_{ons} [nm]	ΔE_{opt} [eV]
77bc		341	384	3,22
77cc		407	421	2,94
77dc		383	395	3,14
77ec		398	407	3,05

Tabelle 17: Zusammenfassung der UV/VIS Spektren der Diphenylaminophenyl-substituierten Thienoacene (R = Pyrazinyl).

Die UV/VIS Absorptionsspektren der Pyrazinyl-substituierten Dithienoacene **77xc** unterscheiden sich bzgl. ihrer Form relativ deutlich. In den Spektren von **77cc**, **77dc** und **77ec** sind mehrere Banden zu erkennen, die sich teilweise überlagern. Die vibronische Struktur der Banden ist deutlich zu erkennen. Im Gegensatz dazu besitzt **77bc** nur eine, sehr breite

Absorptionsbande mit flach abfallender Absorptionskante. Anders als bei **77ba** sind hier keine Schultern zu erkennen.

Im Vergleich zu den anderen Serien ändert sich in der Serie der Pyrazinyl-substituierten Dithienoacene die Reihenfolge der Absorptionsbanden. Nicht das Dithienopyrazinderivat **77ec**, sondern das *anti*-BDT-Derivat **77cc** besitzt die energetisch niedrigste Absorptionsbande. Die *Onset*-Wellenlänge dieser Bande ist gegenüber der *Onset*-Wellenlänge der energieniedrigsten Absorptionsbande des *syn*-Isomers **77bc** um 37 nm, und somit deutlich stärker als bei den 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Analoga rotverschoben.

Beim Vergleich der Spektren, sowohl innerhalb der Serien von Substanzen mit gleichen Substituenten als auch zwischen Substanzen mit gleichen Kernstrukturen, lassen sich folgende Trends ableiten:

1. Sämtliche *anti*-BDT-Derivate absorbieren Licht bei längeren Wellenlängen als die analogen *syn*-BDT-Derivate. Dies gilt auch für die beiden Diphenylaminophenyl-substituierten BDTs, deren Spektren eine sehr ähnliche Form besitzen.
2. Innerhalb der Serien von *syn*-Dithienoaromaten wird die energieärmste Absorptionsbande mit steigendem Stickstoffgehalt im zentralen Ring des Kerns rotverschoben.
3. Letztere Rotverschiebung wächst mit zunehmender Donorfähigkeit der Substituenten.

Die letzteren beiden Beobachtungen lassen sich mit einem zunehmenden Donor-Akzeptor-Charakter der Substanzen mit steigendem Stickstoffgehalt im zentralen Ring und steigender Donorfähigkeit der Substituenten erklären. Die Substituenten bewirken eine Anhebung der HOMO Energie, während ein steigender Stickstoffgehalt im zentralen Ring die LUMO-Energie absenkt. Die *syn*-Dithienoacene eignen sich für diesen Vergleich hervorragend, da sie sich einzig durch Substitution von CH-Einheiten durch Stickstoffatome voneinander unterscheiden. Mit der gleichen Argumentation kann auch begründet werden, dass in der Serie der Pyrazinyl-substituierten Dithienoacene nicht das Dithienopyrazinderivat **77ec** sondern das *anti*-BDT-Derivat **77cc** die energieärmste Absorptionsbande besitzt. Hier wirkt allerdings der Kern als Donor und der Substituent als Akzeptor. Eine einfache Erklärung für den Unterschied der Absorption der *syn*- und der *anti*-BDT-Derivate konnte nicht gefunden werden. Bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften *per* Cyclovoltammetrie zeigten die *anti*-BDT-Derivate jeweils eine stärkere Beeinflussung durch die Substituenten (*vide infra*). Evtl. liegt bei ihnen eine effizientere Konjugation vor, was auch die Unterschiede in den Absorptionsspektren begründen könnte.

In der Reihe **77cb** – **129b** – **143** wird das konjugierte π -System bei gleichbleibendem Verknüpfungsmuster der kondensierten Ringe und gleichbleibenden Substituenten verlängert (Abbildung 16).

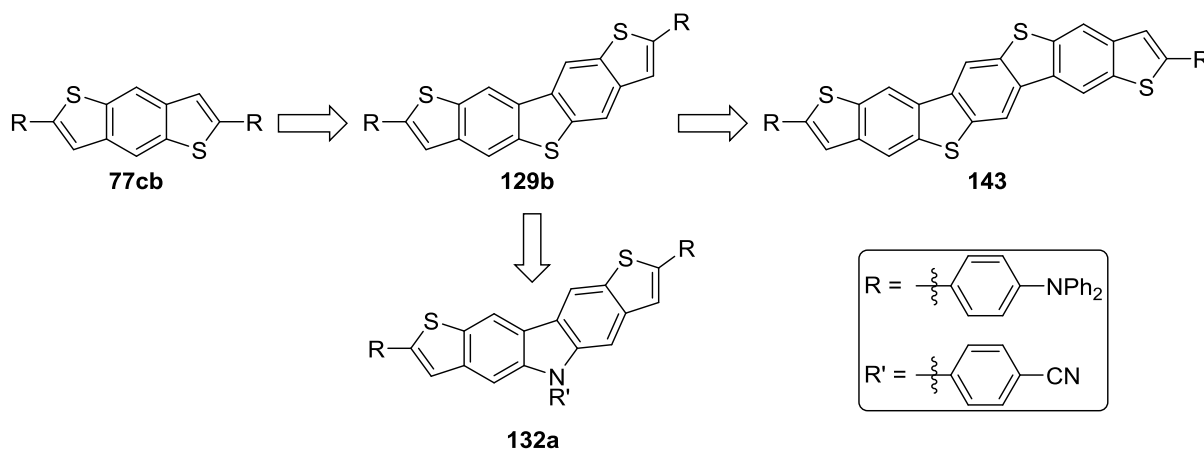


Abbildung 16: Ableitung der Strukturen von **129b/132a** und **143** von **77cb**.

Die Absorptionsspektren dieser drei Substanzen sowie des zu **129b** strukturell analogen Dithienocarbazols **132a** sind in Abbildung 17 gezeigt und die wichtigen Daten in Tabelle 18 zusammengefasst.

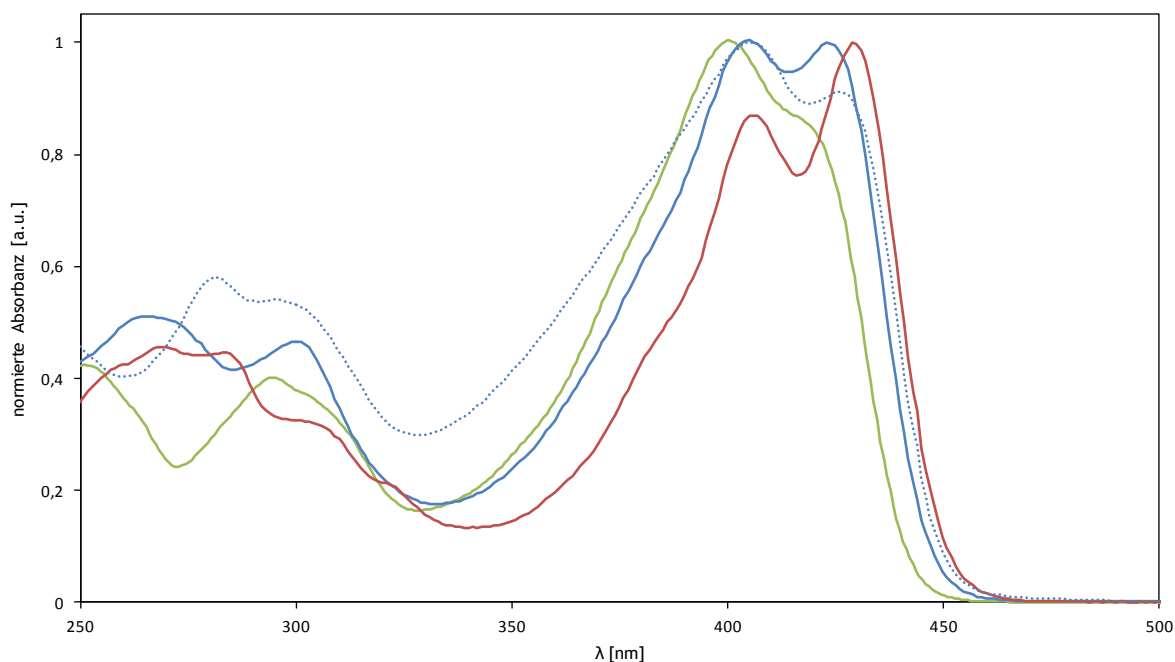


Abbildung 17 Normierte UV/VIS-Spektren der Diphenylaminophenyl-substituierten höheren Thienoacene.
 Blau: **129b** (durchgezogen), **132a** (gepunktet), rot: **143**, grün: **77cb**.

Die energieniedrigste Absorptionsbande in der Reihe **77cb** – **129b** – **143** wird mit wachsendem konjugiertem π -System zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Das quantitative Ausmaß dieses Effekts jedoch ist klein gegenüber dem Effekt der elektronischen Modifikation des Kerns durch Substitution von CH-Einheiten durch Stickstoffatome. Die energieniedrigsten Absorptionsbanden der Pentacenanaloge **129b** und **132a** unterscheiden sich nur sehr

geringfügig. Diese große Ähnlichkeit konnte auch bei den folgenden Photoluminszenzspektren beobachtet werden (*vide infra*).

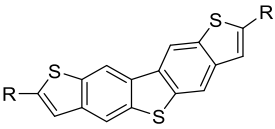
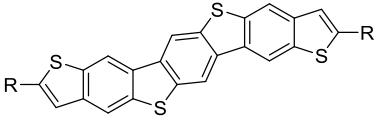
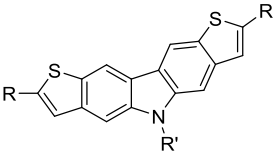
#	Kernstruktur	λ_{\max} [nm]	λ_{ons} [nm]	ΔE_{opt} [eV]
129b		423	447	2,77
143		429	450	2,75
132a		425	449	2,76

Tabelle 18: Zusammenfassung der UV/VIS-Spektren der Diphenylaminophenyl-substituierten dreigliedrigen Thienoacene (R = Diphenylaminophenyl, R' = 4-Cyanophenyl)

Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Eigenschaften der synthetisierten Substanzen wurden ebenfalls untersucht. Die Anregung erfolgte dabei jeweils mit Licht der Wellenlänge des energieärmsten Absorptionsmaximums (außer **77ba** aufgrund der geringen Intensität, hier 315 nm). Die Betrachtung erfolgt, wie schon bei den Absorptionsspektren, nach Substituenten geordnet. In der folgenden Abbildung 18 sind die Photolumineszenz-Spektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoacene dargestellt. Die senkrechte Linie zeigt die Lage des jeweiligen energieärmsten Absorptionsmaximums an.

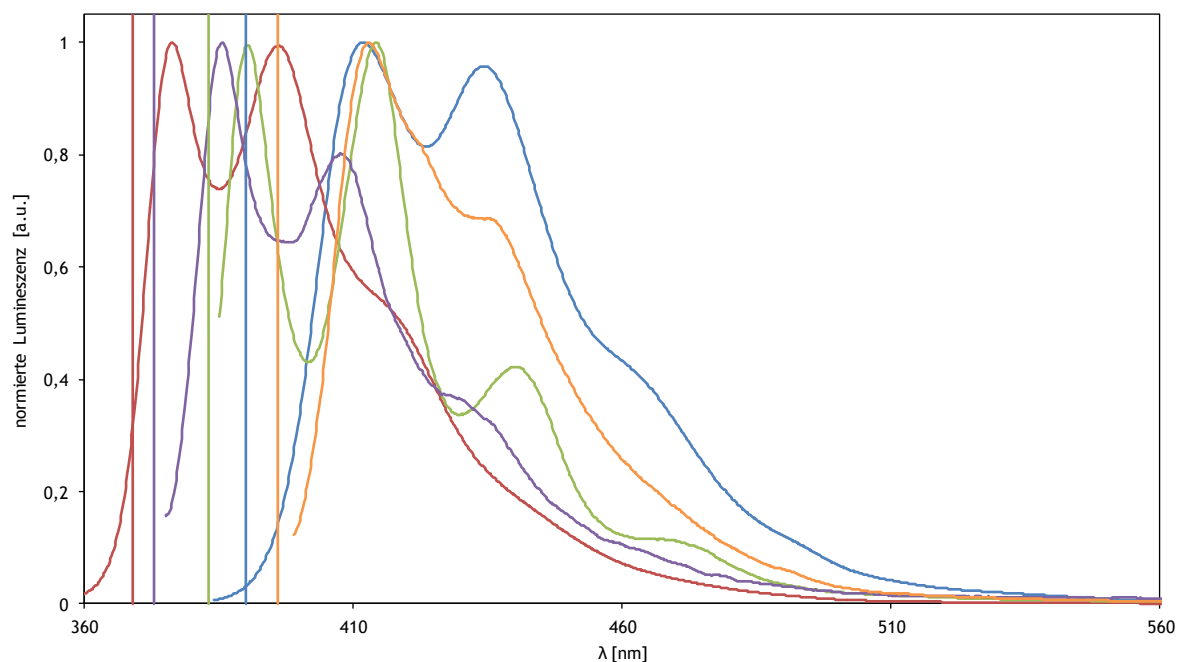


Abbildung 18: Normierte Photolumineszenz-Spektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Thienoacene.
Blau: **77aa**, rot: **77ba**, grün: **77ca**, lila: **77da**, gelb: **77ea**.

Die Photolumineszenzspektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoaromaten zeigen relativ kleine Stokes-Verschiebungen von 7 – 22 nm und eine deutlich ausgeprägte vibronische Struktur. Besonders klein sind die Stokes-Verschiebungen der BDT-Derivate **77ba** und **77ca** (7 bzw. 8 nm), der größte Wert wird für das DTT-Derivat **77aa** erreicht (22 nm). Die Emissionsbanden unterscheiden sich bzgl. ihrer Form sehr stark von den jeweiligen Absorptionsspektren. Die Spektren der BDT-Derivate **77ba** und **77ca** und des Dithienopyridins **77da** besitzen, anders als die entsprechenden Absorptionsspektren, eine sehr ähnliche Struktur. Dies deutet auf eine sehr ähnliche elektronische Struktur der Substanzen hin, was in den Absorptionsspektren durch die Überlagerung der Bande mit weiteren Übergängen verdeckt wird.

Die Photolumineszenzspektren der Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoaromaten (Abbildung 19) sind stärker zu längeren Wellenlängen verschoben als die äquivalenten Spektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten (26 – 46 nm). Die kleinsten Verschiebungen werden wieder für die BDT-Derivate (**77bb**: 30 nm, **77cb**: 26 nm) erreicht, die größte Verschiebung ist für das Dithienopyrazinderivat **77eb** zu beobachten. Die vibronische Struktur ist in dieser Serie deutlich weniger stark ausgeprägt. Die Photolumineszenzspektren dieser Substanzen verhalten sich zwar nicht genau spiegelbildlich zu den jeweiligen Absorptionsspektren, sind diesen aber sehr viel

ähnlicher als die der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten. Dies deutet darauf hin, dass der energieärmste Übergang bei diesen Substanzen sehr dominant ist und nicht bzw. nur wenig von anderen, geringfügig energiereicheren Übergängen überlagert wird.

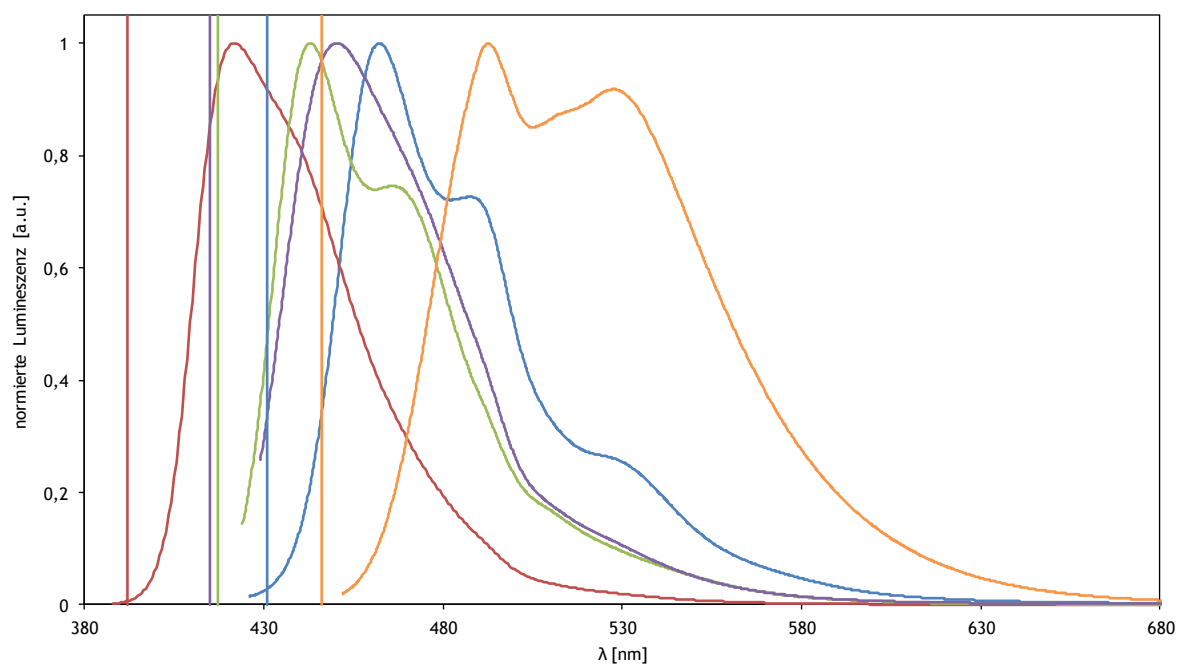


Abbildung 19: Normierte Photolumineszenz-Spektren der Diphenylaminophenyl-substituierten dreigliedrigen Thienoacene. Blau: **77ab**, rot: **77bb**, grün: **77cb**, lila: **77db**, gelb: **77eb**.

Die Photolumineszenzspektren (Abbildung 20) der Pyrazinyl-substituierten Dithienoaromaten **77cc**, **77dc** und **77ec** zeigen, analog zu den Spektren der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten, kleine Stokes-Verschiebungen von 5 – 14 nm und ausgeprägte vibronische Strukturen.

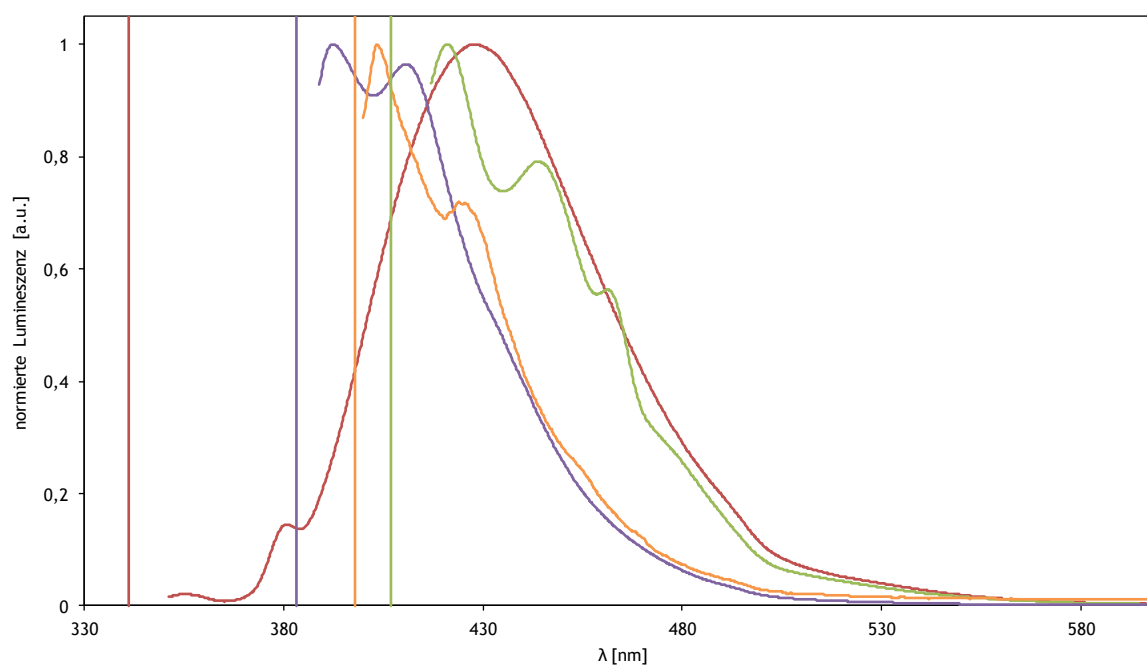


Abbildung 20: Normierte Photolumineszenz-Spektren der Pyrazinyl-substituierten Thienoacene. Rot: **77bc**, grün: **77cc**, lila: **77dc**, gelb: **77ec**.

Ebenfalls zeigen sie nur eine geringe, aber vorhandene Ähnlichkeit mit den korrespondierenden Absorptionsspektren. Im Gegensatz dazu wird das Spektrum von **77bc** von einer breiten Bande ohne aufgelöste vibronische Struktur dominiert, einzig an der energiereichen Flanke ist weiteres, vergleichsweise wenig intensives, Emissionsmaximum vorhanden. Diese breite, unstrukturierte Bande könnte auf eine Reaktion im angeregten Zustand, beispielsweise auf Exciplex- oder Excimerbildung hindeuten.^[153] Dies wurde allerdings nicht näher untersucht, weshalb es nicht weiter diskutiert werden soll.

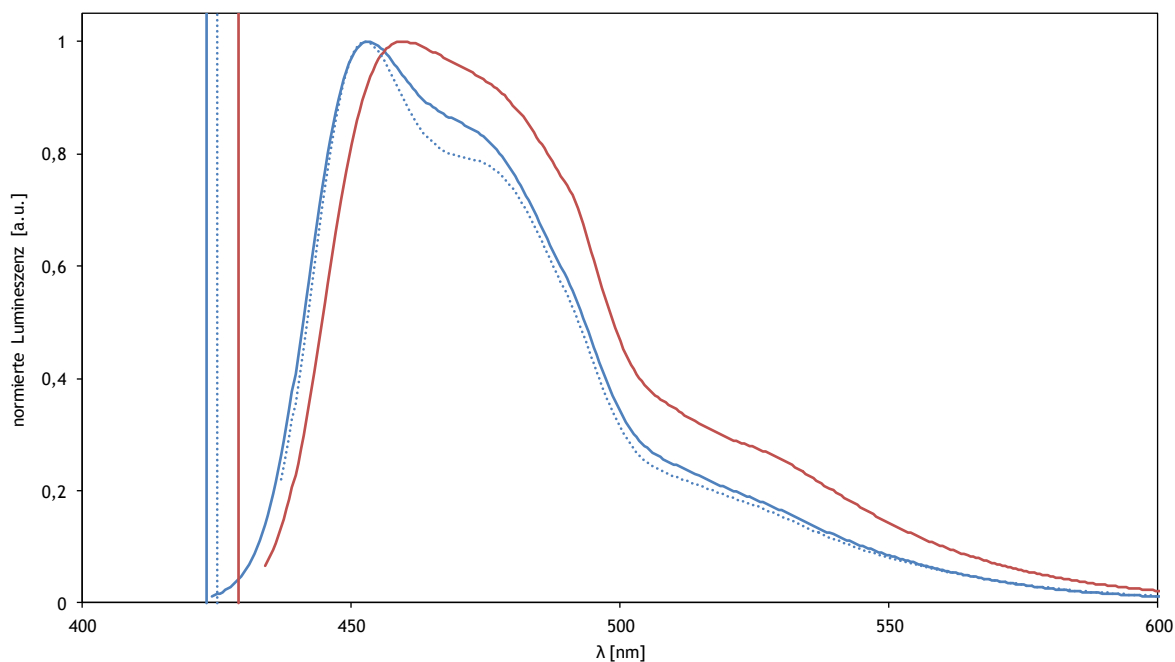


Abbildung 21: Normierte Photolumineszenz-Spektren der höheren Diphenylaminophenyl-substituierten Thienoacene.
Blau: **129b** (durchgezogen), **132a** (gepunktet), rot: **143**.

Die Photolumineszenzspektren der höheren Diphenylaminophenyl-substituierten Thienoacene **129b** und **143** sowie des Dithienocarbazols **132a** (Abbildung 21) besitzen große Ähnlichkeit zu denen der kleineren Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoacene. Die Emissionsmaxima sind gegenüber den Absorptionsmaxima um ca. 30 nm verschoben, die vibronische Struktur ist nur andeutungsweise aufgelöst. Auffällig ist die sehr große Ähnlichkeit der Emissionsbanden der beiden fünfgliedrigen Acene **129b** und **132a** nicht nur aufgrund der Lage sondern auch bzgl. der Form. Dies deutet auf eine große Ähnlichkeit der elektronischen Struktur der beiden Substanzen hin.

3.4.2 Elektronische Eigenschaften - Zyklische Voltammetrie

Das Redoxverhalten der synthetisierten Thienoacene in Lösung wurde mittels zyklischer Voltammetrie untersucht. Die Messungen wurden, je nach Löslichkeit, in Dichlormethan oder DMSO durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platin- ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) oder Glaskohlenstoffelektrode ($\varnothing = 2 \text{ mm}$), als Gegenelektrode Platindraht und als Pseudo-Referenzelektrode Silberdraht. Die Messungen wurden auf das Halbpotential der Oxidation von Ferrocen, welches als interner Standard (separate Messung oder Zugabe während Experiment) verwendet wurde, referenziert. Die Messungen wurden, falls nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt.

Aus den erhaltenen Halbpotentialen (reversible/quasi-reversible Prozesse) oder dem Einsetzen der Oxidations- bzw. Reduktionswellen (*Onset*-Potentiale, irreversible Prozesse) wurde anschließend die Lage der jeweiligen HOMO- bzw. LUMO-Energien abgeschätzt. Die aus den Messungen erhaltenen Halb- bzw. *Onset*-Potentiale wurden hierfür von der bekannte HOMO-Energie von Ferrocen ($-5,1 \text{ eV}$)^[154] subtrahiert. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei diesen Werten nur um eine grobe Schätzung handelt. Strukturelle Änderungen der Substanzen bei der Oxidation werden genauso wie Einflüsse der Solvatation ignoriert. Aus diesem Grund sind die Werte nur auf $0,1 \text{ eV}$ genau angegeben.

Analog zur Betrachtung der optischen Absorptions- und Emissionsspektren werden auch hier zunächst die zyklischen Voltammogramme der dreigliedrigen Thienoacene mit 4-*n*-Hexylphenyl-Substituenten **77xa** betrachtet. Die Messungen dieser Substanzen wurden in Dichlormethan durchgeführt, bei der Messung von **77ca** wurde die Zelle, aufgrund der geringen Löslichkeit von **77ca**, auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Die erhaltenen Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 22 dargestellt. Um eine übersichtliche Darstellung zu gewährleisten, wurden die gemessenen Stromstärken auf die Maximalstromstärke der anodischen Halbwelle normiert.

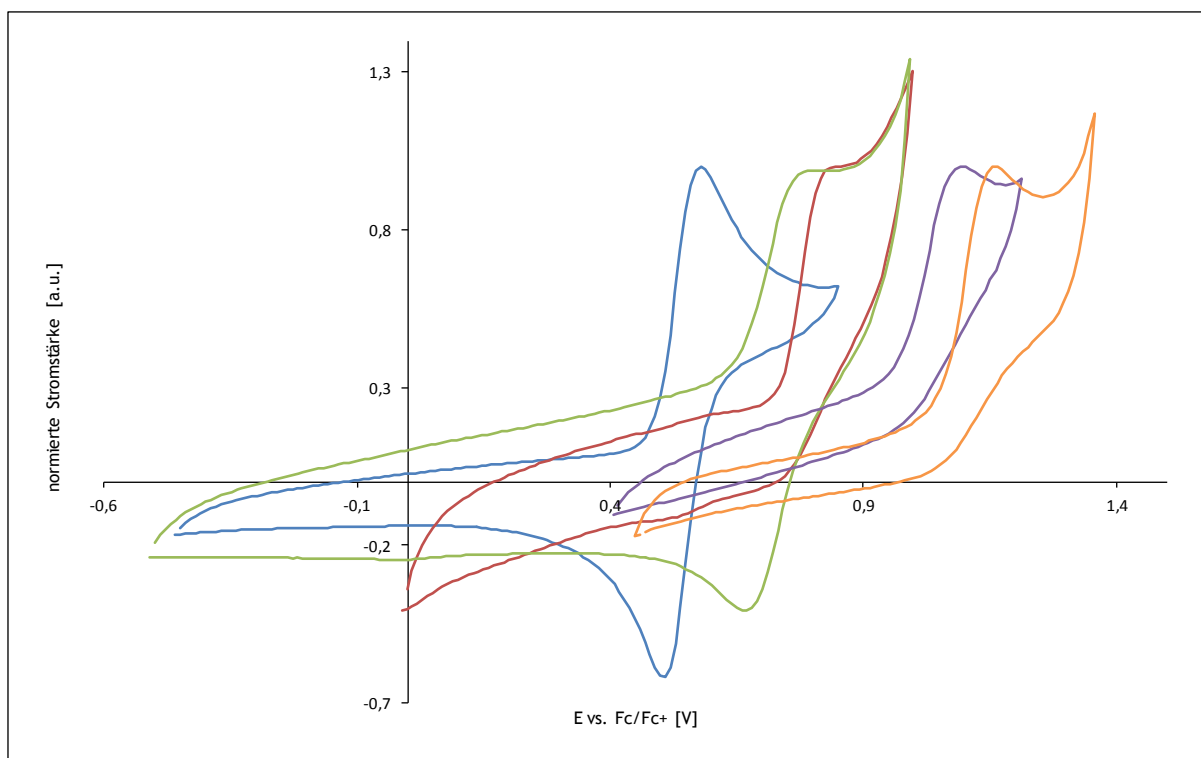


Abbildung 22: Zyklische Voltammogramme der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoacene.
Blau: **77aa**, rot: **77ba**, grün: **77ca**, lila: **77da**, gelb: **77ea**.

Von den 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Thienoacenen zeigen nur das DTT-Derivat **77aa** und das *anti*-BDT-Derivat **77ca** eine reversible Oxidation, von den anderen Substanzen konnte jeweils nur die anodische Halbwelle beobachtet werden. Im Zyklovoltammogramm des *syn*-BDT-Derivats **77ba** lässt sich eine kathodische Halbwelle erahnen. Es ist allerdings kein eindeutiges Minimum zu erkennen. Ein möglicher Grund hierfür ist die geringe Löslichkeit von **77ba**. Dieser Oxidationsprozess wurde deswegen wie ein irreversibler behandelt. Die Halb- bzw. Onset-Potentiale sowie die abgeschätzten HOMO-Energien sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

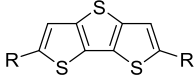
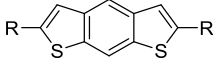
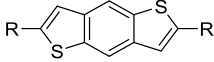
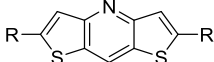
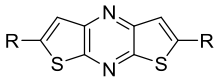
#	Kernstruktur	$E_{\text{ox vs. Fc/Fc}^+}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]
77aa		0,54	-5,6
77ba		0,74	-5,8
77ca		0,73	-5,8
77da		0,97	-6,1
77ea		1,05	-6,2

Tabelle 19: Elektrochemische Daten der 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoacene (R = 4-*n*-Hexylphenyl).

Das DTT-Derivat **77aa** besitzt das niedrigste, und das Dithienopyrazinderivat **77ea** das höchste Oxidationspotential. Dazwischen liegen die beiden BDT-Derivate **77ba** und **77ca** und das Dithienopyridinderivat **77da**. Die Oxidationspotentiale erstrecken sich über einen Bereich von ca. 0,5 eV. In der Serie der *syn*-Dithienoaromaten mit sechsgliedrigem Zentralring (**77ba**, **77da** und **77ea**) steigt das Oxidationspotential mit steigendem Stickstoffgehalt am zentralen Ring. Dies kann mit einer energetischen Absenkung der Molekülorbitale, und damit auch des HOMOs, durch die elektronegativen Stickstoffatome erklärt werden. Für die beiden BDT-Derivate **77ba** und **77ca** wurde annähernd das gleiche Oxidationspotential abgeleitet. Hier ist allerdings zu beachten, dass es sich beim einen um ein Halbpotential (**77ca**) und beim anderen (**77ba**) um ein *Onset*-Potential handelt, was die Vergleichbarkeit einschränkt. Trotzdem kann aus den Werten abgeleitet werden, dass die strukturelle Änderung von *syn*-BDT zu *anti*-BDT keinen gravierenden Einfluss auf die energetische Lage der HOMOs hat.

Das Dithienothiophengerüst unterscheidet sich relativ stark von den anderen Kernstrukturen. Das betrifft nicht nur die veränderte Größe des zentralen Rings, sondern auch die daraus resultierende geänderte Verknüpfung der Ringe. Dithienothiophen leitet sich, bei Substitution der Schwefelatome durch C_2H_2 -Einheiten, von Phenanthren ab während sich die anderen Kernstrukturen von Anthracen ableiten. Somit unterscheidet sich auch die elektronische Struktur von Dithienothiophen deutlich von der elektronischen Struktur der anderen Kernstrukturen. Aus diesem Grund ist eine einfache qualitative Erklärung des vergleichsweise kleinen Oxidationspotentials von **77aa** nicht ohne Weiteres möglich.

In Abbildung 23 sind die normierten zyklischen Voltammogramme der Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoaromaten **77xb** gezeigt. Alle Messungen wurden in Dichlormethan durchgeführt, für alle Substanzen außer dem Dithienopyridinderivat **77db** konnten quasireversible Redoxprozesse beobachtet werden. Aus dem Zykelvoltammogramm von **77db** lassen sich mehrere irreversible Oxidationsvorgänge ableiten, die anodische Halbwelle der initialen Oxidation verschwindet nach wenigen Zyklen. Dies deutet auf eine Weiterreaktion von oxidiertem **77db** hin, weswegen hier das *Onset*-Potential bestimmt wurde.

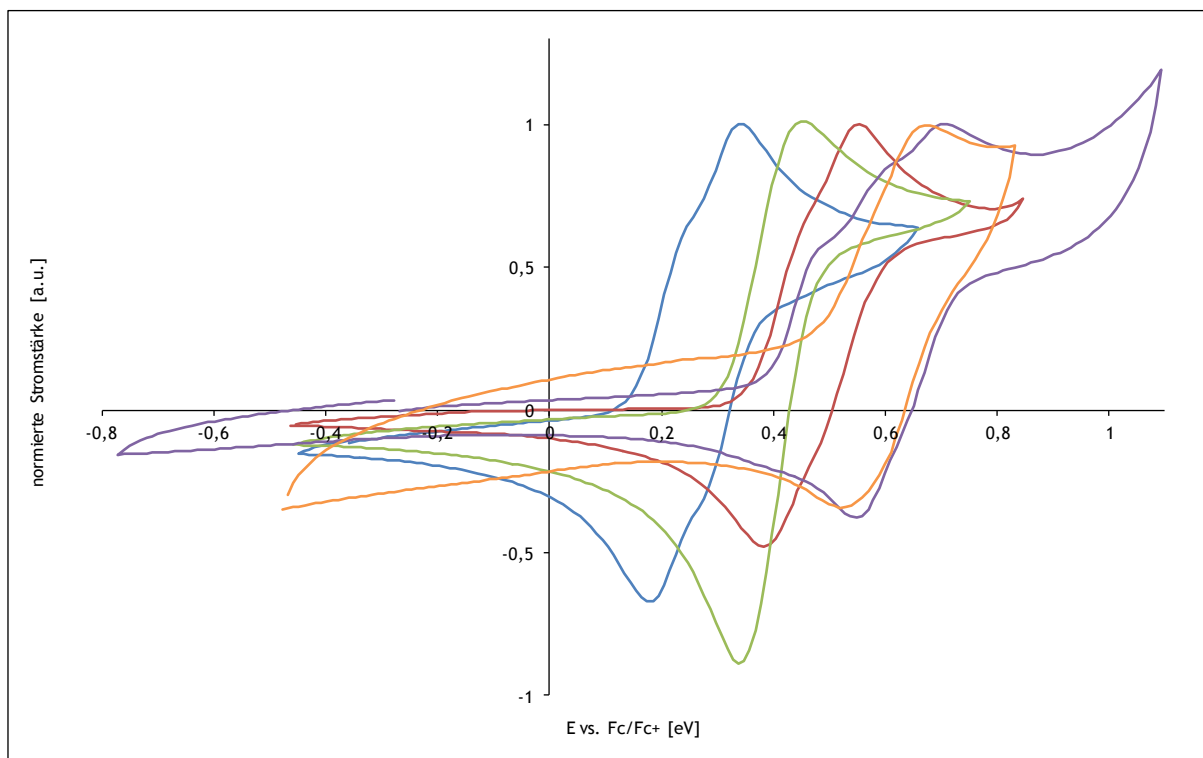


Abbildung 23: Zyklische Voltammogramme der Diphenylaminophenyl-substituierten dreigliedrigen Dithienoacene.
Blau: **77ab**, rot: **77bb**, grün: **77cb**, lila: **77db**, gelb: **77eb**.

Die Interpretation der zyklischen Voltammogramme dieser Substanzen ist in einigen Fällen durch das Vorhandensein von zwei überlappenden reversiblen Oxidationswellen erschwert. Diese treten vor allem beim DTT-Derivat **77ab** und beim *syn*-BDT-Derivat **77bb** auf und sind auch bei **77eb** andeutungsweise vorhanden. Während in den ersteren beiden Fällen eine Trennung der Wellen möglich war, wurde letztere Welle so ausgewertet, als ob nur eine einzige Oxidationswelle vorhanden wäre. Die gemessenen Oxidationspotentiale und die daraus abgeschätzten HOMO-Energien sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

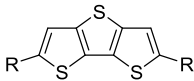
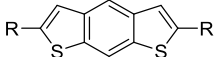
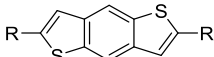
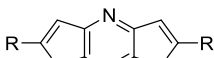
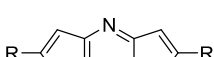
#	Kernstruktur	$E_{\text{ox vs. Fc/Fc}^+}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]
77ab		0,22	-5,3
77bb		0,43	-5,5
77cb		0,39	-5,5
77db		0,40	-5,5
77eb		0,60	-5,7

Tabelle 20: Elektrochemische Daten der dreigliedrigen Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoacene (R = Diphenylaminophenyl).

Die bestimmten Oxidationspotentiale der Diphenylaminophenyl-substituierten Dithienoacene sind deutlich kleiner als die der entsprechenden 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten. Hierbei ist die Verschiebung für die elektronenärmeren Dithienopyridin- und -pyrazinderivate stärker ausgeprägt (ca. -0,5 eV) als für die elektronenreicheren (ca. -0,3 eV). Die Anhebung der HOMO-Energie durch die Diphenylaminophenyl-Substituenten zeigt sich hier deutlich. Die Oxidationspotentiale folgen innerhalb der Serie im Großen und Ganzen dem gleichen Trend wie bei den 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoacenen. Eine Ausnahme stellt das Dithienopyridinderivat **77db** dar, dessen Oxidationspotential im Bereich der BDT-Derivate **77bb** und **77cb** liegt. Es ist allerdings zu beachten, dass es sich beim Oxidationspotential von **77db**, wie erwähnt, um ein *Onset*- und nicht um ein Halbpotential handelt. Das analoge *Onset*-Potential von **77bb** liegt bei 0,36 eV, also deutlich niedriger als das Halbpotential (0,43 eV). Somit ist **77db**, beim Vergleich der *Onset*-Potentiale, als etwas weniger elektronenreich als die BDT-Derivate zu betrachten.

Durch die stärkere Verschiebung der Oxidationspotentiale der elektronenarmen Dithienoaromaten liegen die Oxidationspotentiale der Diphenylaminophenyl-substituierten *syn*-Dithienoaromaten enger zusammen als die Oxidationspotentiale der analogen 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der Beitrag der Diphenylaminophenyl-Substituenten zum jeweiligen HOMO deutlich größer ist als der Beitrag der 4-*n*-Hexylphenyl-Substituenten zum HOMO der analogen Verbindungen. Dies ist in Einklang mit der ursprünglich gemachte Annahme, dass in den 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienothiophene die elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Kerne am deutlichsten wiedergespiegelt werden.

Die zyklischen Voltammogramme der Pyrazinyl-substituierten Dithienoaromaten (Abbildung 24) wurden, aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanzen in Dichlormethan, in DMSO aufgenommen. Hierbei konnten keine Oxidationspotentiale bestimmt werden. Die Stabilität von DMSO gegenüber reduktiven Bedingungen und die vergleichsweise wenig negativen (gegen Ferrocen) Reduktionspotentiale der Substanzen erlaubten jedoch eine Untersuchung der Reduktion.

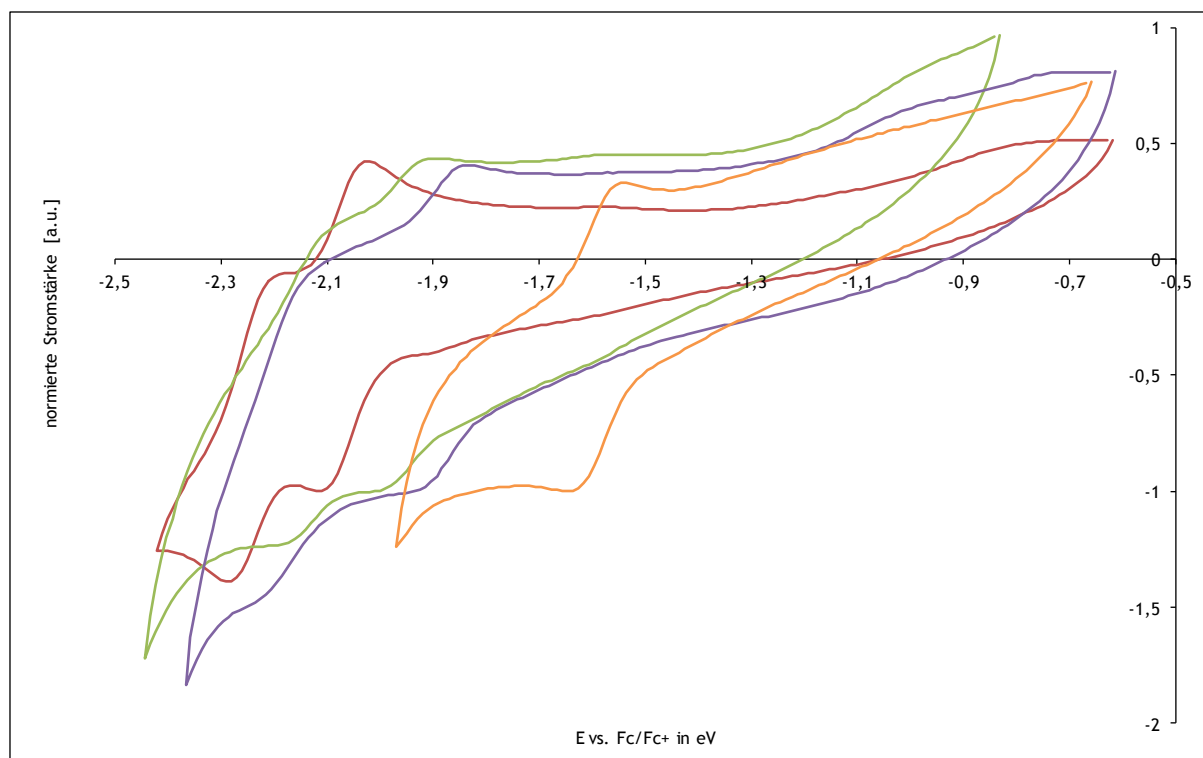


Abbildung 24: Zyklische Voltammogramme der Pyrazinyl-substituierten Dithienoacene.
Rot: **77bc**, grün: **77cc**, lila: **77dc**, gelb: **77ec**.

Alle vier Verbindungen, v.a. **77cc** und **77dc** zeigen relativ schwach ausgeprägte Reduktionswellen, was auf ihre geringe Löslichkeit in DMSO zurückzuführen ist. In den zyklischen Voltammogrammen von **77bc**, **77cc** und **77dc** sind jeweils zwei deutlich getrennte Reduktionswellen zu beobachten während im Voltammogramm von **77ec** nur eine Reduktionswelle zu erkennen ist. In Tabelle 21 sind die Halbpotentiale der jeweils ersten Reduktionswelle und die damit abgeschätzten Energien der jeweiligen LUMOs zusammengefasst.

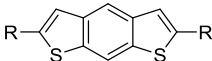
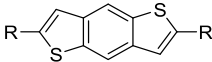
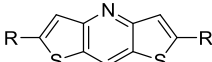
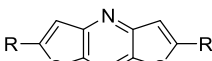
#	Kernstruktur	$E_{\text{red vs. Fc/Fc}^+}$ [eV]	E_{LUMO} [eV]
77bc		-2,07	-3,0
77cc		-1,96	-3,1
77dc		-1,89	-3,2
77ec		-1,59	-3,5

Tabelle 21: Elektrochemische Daten der Pyrazinyl-substituierten Dithienoacene (R = Pyrazinyl).

Die Reduktionspotentiale der Pyrazinyl-substituierten Dithienoaromaten erstrecken sich über einen Bereich von knapp 0,5 eV, wobei zu beachten ist, dass in der Serie das DTT-Derivat **77ac** nicht beinhaltet ist. Auffällig ist außerdem der relativ große Unterschied zwischen den Reduktionspotentialen der *syn*- und *anti*-BDT-Derivate **77bc** und **77cc** und die sehr große

Abweichung des Reduktionspotentials des Dithienopyrazinderivats **77ec** von den restlichen Potentialen. In der Serie der *syn*-Dithienoacene spiegelt sich der oben beschriebene Trend, nach dem mit steigender Anzahl an Stickstoffatomen im zentralen Ring die Molekülorbitalenergien abgesenkt werden, deutlich wieder.

Die LUMO-Energien sind mit den HOMO-Energien über den HOMO-LUMO-Abstand verknüpft. Dieser wurde bereits bei der Betrachtung der UV-VIS-Absorptionsspektren angegeben. Um einen Vergleich zwischen den Pyrazinyl-substituierten und den Diphenylaminophenyl- bzw. 4-*n*-Hexylphenyl-substituierten Dithienoacenen ziehen zu können wurden die jeweils fehlenden FMO-Energien aus den abgeschätzten HOMO- bzw. LUMO-Energien und den abgeleiteten HOMO-LUMO-Abständen berechnet. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 22 zusammengefasst und in Abbildung 25 graphisch dargestellt.

#	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
77aa	-5,6	-2,6
77ba	-5,8	-2,5
77ca	-5,8	-2,6
77da	-6,1	-2,9
77ea	-6,2	-3,2
77ab	-5,3	-2,6
77bb	-5,5	-2,5
77cb	-5,5	-2,7
77db	-5,5	-2,7
77eb	-5,7	-3,1
77bc	-6,2	-3,0
77cc	-6,0	-3,1
77dc	-6,3	-3,2
77ec	-6,6	-3,5

Tabelle 22: Zusammenfassung der HOMO- und LUMO-Energien.

Wie aus Tabelle 22 und Abbildung 25 hervor geht, beeinflusst die Substitution von *n*-Hexyl- durch Diphenylamino-Substituenten die energetische Lage der LUMOs nur wenig. Dies deutet darauf hin, dass sich die LUMOs der jeweiligen Verbindungen relativ stark ähneln und somit hauptsächlich auf dem Kern und/oder dem an den Kern anschließenden Phenylring lokalisiert sind. Der Beitrag der Diphenylamino-Substituenten zum HOMO dagegen ist deutlich größer. Die Pyrazinyl-Substituenten dagegen bewirken in jedem Fall eine deutliche Absenkung der HOMO- und LUMO-Energien um einen ähnlichen Betrag. Dies deutet darauf hin, dass der Pyrazinyl-Substituent sowohl zum HOMO als auch zum LUMO in ähnlichen Maßen beiträgt.

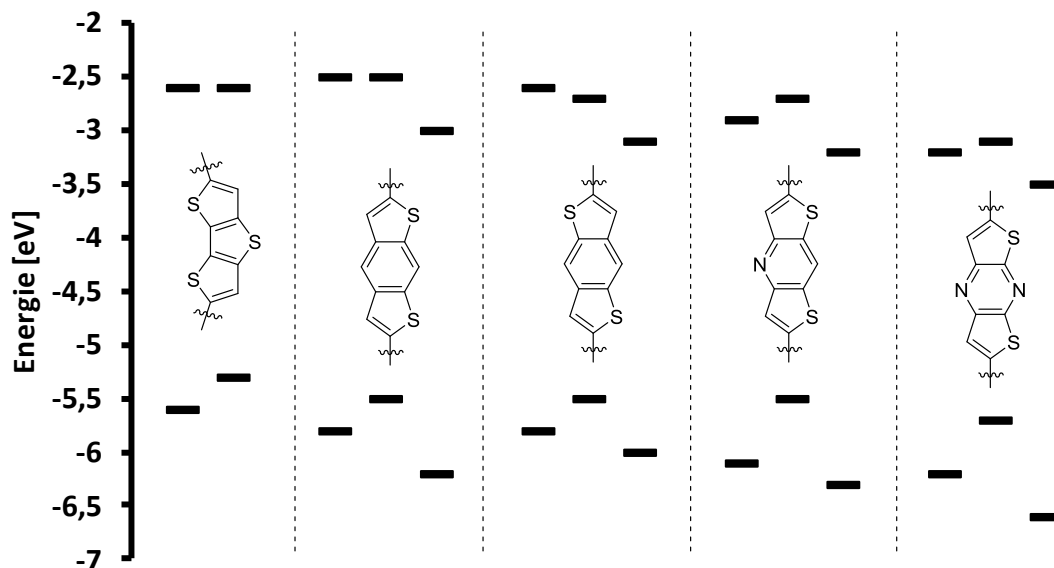


Abbildung 25: Zusammenfassung der HOMO- und LUMO-Energien.

Die Vergrößerung des π -System des Kerns beim Übergang vom dreigliedrigen, Diphenylaminophenyl-substituierten *anti*-BDT-Derivat **77cb** zu den analogen fünf- bzw. siebengliedrigen Verbindungen **129b** und **143** wurde ebenfalls untersucht (Abbildung 26).

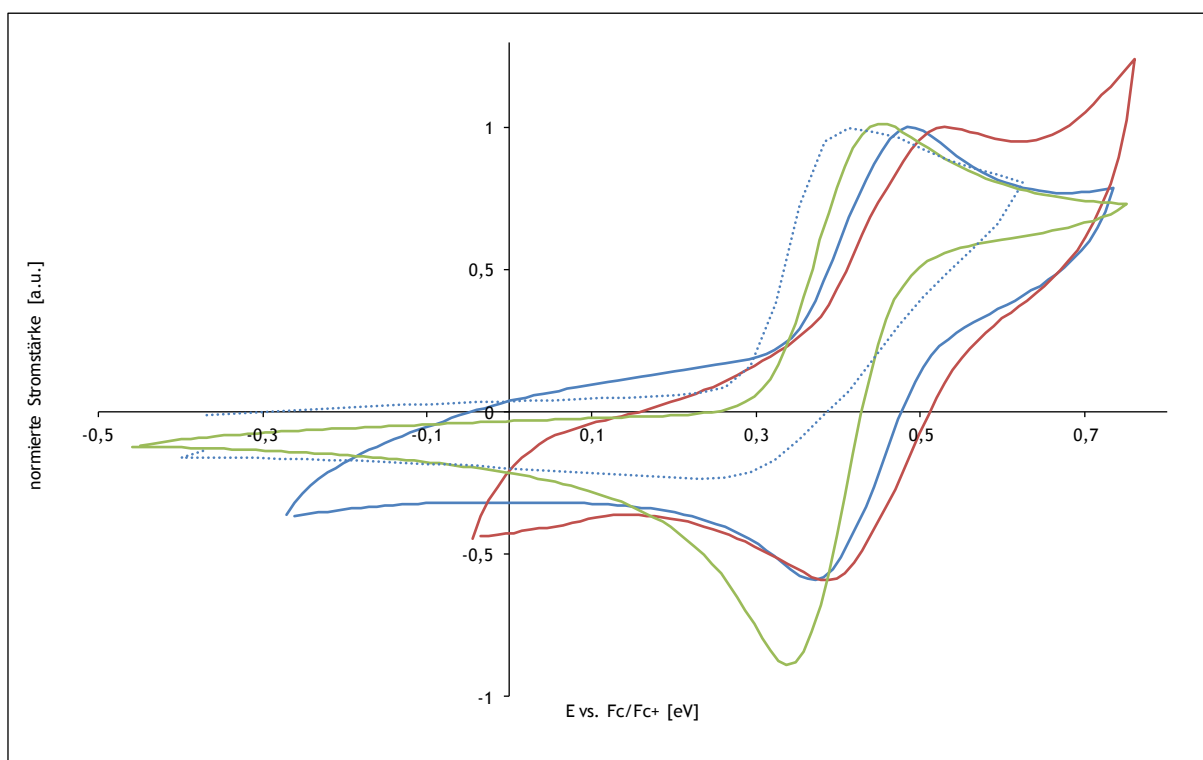


Abbildung 26: Zyklische Voltammogramme der höheren Diphenylaminophenyl-substituierten Heterocene.
Blau: **129b** (durchgezogen), **132a** (gepunktet), rot: **143**, grün: **77cb**.

Die in Abbildung 26 gezeigten zyklischen Voltammogramme zeigen keine erhebliche Verschiebung des Oxidationspotentials beim Übergang von **77cb** zu **129b** und **143**. Tendenziell sind die Halbpotentiale mit steigender Ringanzahl zu größeren Werten verschoben (**77cb**: 0,39 eV, **129b**: 0,43 eV, **143**: 0,45 eV), was bedeutet, dass mit einer Vergrößerung der Ringsysteme die Energie des HOMOs leicht abfällt. Aufgrund der Vergrößerung des konjugierten

π -Systems wäre hier ein Anstieg der HOMO-Energien zu erwarten. Ein möglicher Grund für die entgegengesetzte Tendenz ist, dass sich durch die gewinkelten Strukturen von **129b** und **143** die elektronische Struktur von Verbindung zu Verbindung stark ändert. Auch die Substitution des zentralen Thiophenrings in **129b** durch einen *N*-4-Cyanophenyl-substituierten Pyrrolring (**132a**) bewirkt nur eine relativ geringe Verschiebung des Oxidationspotentials von 0,13 eV (**132a**: $E_{\text{ons}} = 0,30$ eV). Die Charakterisierung von **132a** mittels zyklischer Voltammetrie wurde, analog zur Charakterisierung von **77db**, durch dessen Zersetzung im oxidierten Zustand erschwert. Es konnte keine kathodische Halbwelle beobachtet und somit auch kein Halbpotential bestimmt werden.

Aus den ermittelten Oxidationspotentialen und den optischen HOMO-LUMO-Abständen wurden auch hier HOMO- und LUMO-Energien abgeschätzt. Sie sind in Tabelle 23 zusammengefasst:

#	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
129b	-5,5	-2,7
143	-5,6	-2,8
132a	-5,4	-2,6

Tabelle 23: HOMO- und LUMO-Energien der höheren Thienoacene.

Fazit: Durch die verschiedenen Kombinationen aus Dithienoaryl-Kernen und elektronisch unterschiedlichen Substituenten konnten Verbindungen mit stark variierenden optischen und elektronischen Eigenschaften dargestellt werden. Die abgeschätzten HOMO- bzw. LUMO-Energien variieren um 1,3 eV bzw. 1,0 eV, die HOMO-LUMO-Abstände betragen zwischen 2,6 eV und 3,3 eV. Sowohl durch die Variation von Substituenten an gleichen Kernen ($\Delta E_{\text{HOMO}} = 0,5$ eV - 0,9 eV, $\Delta E_{\text{HOMO}} = 0,4$ eV - 0,5 eV) als durch Variation von Kernen mit gleichen Substituenten ($\Delta E_{\text{LUMO}} = 0,4$ eV - 0,6 eV, $\Delta E_{\text{LUMO}} = 0,5$ eV - 0,7 eV) konnten die Energien der FMOs in ähnlichem Umfang variiert werden. Die unterschiedlich großen Diphenylaminophenyl-substituierten, alternierend aus Thiophen- und Phenylringen aufgebauten Thienoacene sowie ein analog aufgebautes Dithienocarbazolderivat zeigen dagegen sehr ähnliche optische und elektronische Eigenschaften.

3.4.3 Einkristallstrukturanalysen

Für die Halbleitereigenschaften von monomeren organischen Materialien ist die Interaktion der konjugierten π -Systeme im Festkörper von entscheidender Bedeutung. Diese Interaktion wird durch die Anordnung der Moleküle im Festkörper entscheidend beeinflusst.^[10] Aus diesem Grund sind die Kristallstrukturen dieser Substanzen von größtem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit konnten von mehreren Diphenylaminophenyl-substituierten dreigliedrigen Dithienoacenen (**77ab**, **77bb**, **77cb** und **77db**) und dem fünfgliedrigen, ebenfalls Diphenylaminophenyl-substituierten Thienoacene **129b** Einkristalle in ausreichender Qualität, Größe und Beschaffenheit für eine Strukturanalyse *per* Röntgendiffraktion erhalten werden.

Die Identität der Substanzen konnte auf diese Weise zweifelsfrei bestätigt werden. Dies war insbesondere für das DTT-Derivat **77ab** und das Dithienopyridinderivat **77db** von Interesse, da die Regioselektivität der Synthese der Zyklisierungsvorläufer **76ba** und **76db** nicht überprüft wurde. Alle Substanzen besitzen einen –nahezu– planaren Kern, die benachbarten Phenylringe sind jeweils nur geringfügig aus der Ebene gedreht (Torsionswinkel: $10^\circ - 25^\circ$). Die Substanzen sind in der Kernebene unterschiedlich stark gewinkelt. Als Maß dafür wurde der Winkel verwendet, den die beiden Substituenten tragenden C-Atome und der Schwerpunkt des zentralen Rings einschließen. Dieser beträgt 143° (**129b**) bzw. 145° (**77ab**) für die stärker gewinkelten, Thiophen-zentrierten Acene, 167° (**77db**) für das weniger stark gewinkelte Dithienopyridin und 172° (**77bb**) bzw. 180° (**77cb**) für die –relativ– linearen BDT-Derivate. Alle Kristalle enthielten Lösungsmittelmoleküle, die unterschiedlich stark fehlgeordnet waren. Außerdem waren die Moleküle im Kristall von **77ab** selbst, über zwei Positionen, fehlgeordnet. Der besseren Übersicht wegen wird in Abbildung 27 nur ein Molekül gezeigt.

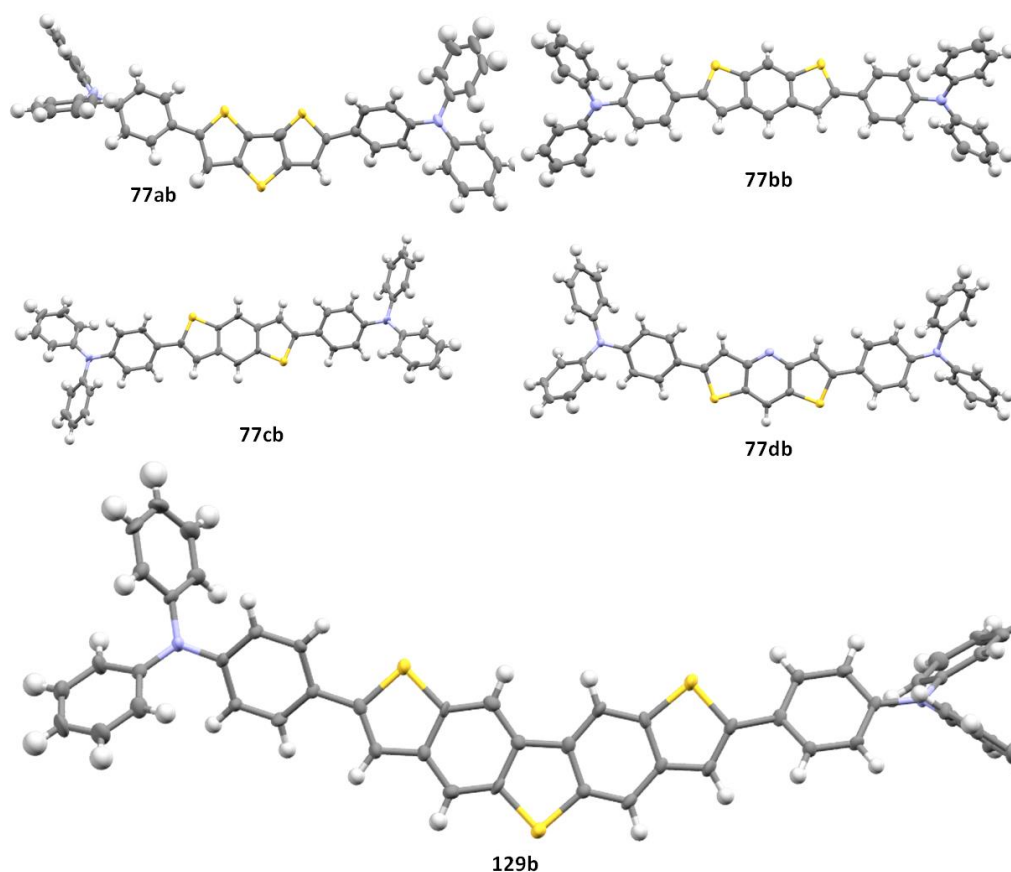


Abbildung 27: Kristallstrukturen einiger synthetisierter Diphenylaminophenyl-substituierten Thienoacene.

Die Packungen der Diphenylaminophenyl-substituierten Acene sind maßgeblich durch das Vorhandensein der sperrigen Substituenten bestimmt. Anders als viele unsubstituierte Acene und Heteroacene kristallisieren diese Substanzen nicht in den typischen Fischgräten- oder Backsteinmauermustern.^[10] Trotzdem haben auch die unterschiedlichen Acenkerne einen Einfluss auf die Packung. In einigen Fällen konnten Anordnungen beobachtet werden, die eine Interaktion der konjugierten π -Systeme erlauben. Dies soll im Folgenden besprochen werden.

Stark gewinkelte Strukturen – 129b

Das stark gewinkelte fünfgliedrige Thienoacen **129b** ist im Kristall paarweise angeordnet wobei die Acenkerne in parallelen Ebenen zu liegen kommen (Abbildung 28). Die Kerne sind jeweils um 180° um die Längsachse des Moleküls gedreht. Dies führt zu einer Anordnung, in der eine Interaktion der Diphenylaminophenyl-Substituenten innerhalb der Paare minimiert ist. Die Paare sind in Stapeln angeordnet, wobei alle Acenkerne parallel ausgerichtet sind. Die Paare sind gegeneinander entlang der Längsachse der Moleküle so verschoben, dass die Diphenylamino-Gruppen auf Höhe des benachbarten Acenkerns zu liegen kommen. Auf diese Weise wird die Interaktion zwischen Diphenylaminophenyl-Gruppen benachbarter Paare minimiert.

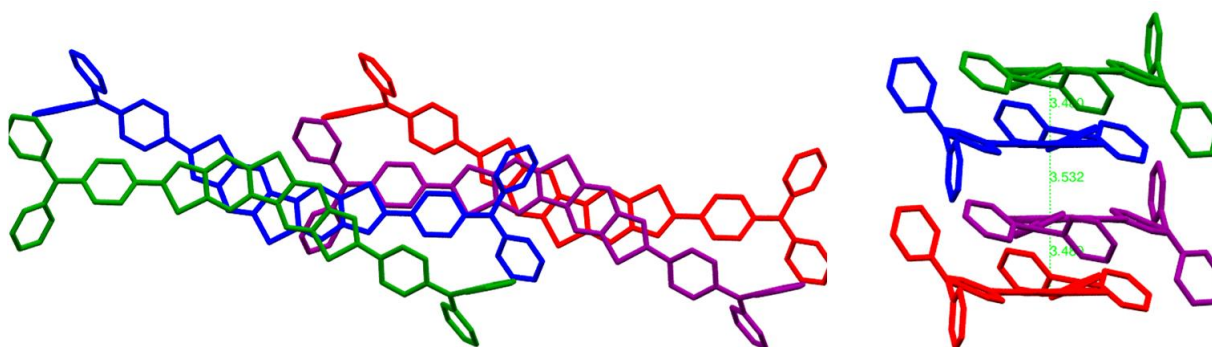


Abbildung 28: Anordnung des Pentacen-Analogons **129b** im Kristall (links: senkrecht zum Acen-Körper, rechts: parallel)

Diese Anordnung erlaubt eine Überlappung der konjugierten π -Systeme innerhalb der Paare im Bereich des Acenkerns und im Bereich der peripheren Thiophen-Ringe und dem Phenylring der Diphenylamino-Gruppe zwischen den Paaren. Die Abstände der Ebenen in denen die Acenkerne liegen betragen ca. $3,5 \text{ \AA}$. Die Abstände liegen damit sehr nah am doppelten Van-der-Waals Radius von Kohlenstoff ($3,4 \text{ \AA}$).^[155] Dies deutet darauf hin, dass hier, günstige Orbitalkoeffizienten vorausgesetzt, ein signifikantes Überlappungsintegral vorhanden sein könnte, was einen effizienten Transport von Ladungsträgern ermöglichen sollte.

Eine ziegelsteinmauerartige Anordnung der Moleküle ist bei **129b** nicht vorhanden. Ein möglicher Grund hierfür ist die zu kleine Ausdehnung des Acenkerns. Es können nicht zwei Diphenylaminophenyl-Gruppen auf der Länge des Kerns einschließlich der beiden anschließenden Phenylringe angeordnet werden. Die Lücken, die sich oberhalb bzw. unterhalb der Paare ergeben, sind mit Lösungsmittelmolekülen besetzt. Auf eine Interpretation der Packung des ebenfalls stark gewinkelten **77ba** wird hier, aufgrund der starken Fehlordnung, verzichtet. Allerdings ist in dessen Packung ebenfalls eine parallele Ausrichtung der DTT-Kerne und die Bildung von Paaren zu erkennen.

Weniger stark gewinkelte Struktur – Dithienopyridin

Analog zum stark gewinkelten Acen **129b** kommen auch im Kristall des Dithienopyridins **77db** die Acenkerne in paralleler Ausrichtung zu liegen (Abbildung 29). Allerdings sind im Fall von **77db** keine Paare vorhanden, die Moleküle sind regelmäßig, entlang der Längsachse um ca. 0,3 bis 0,4 Moleküllängen verschoben und parallel zu dieser leicht versetzt, angeordnet.

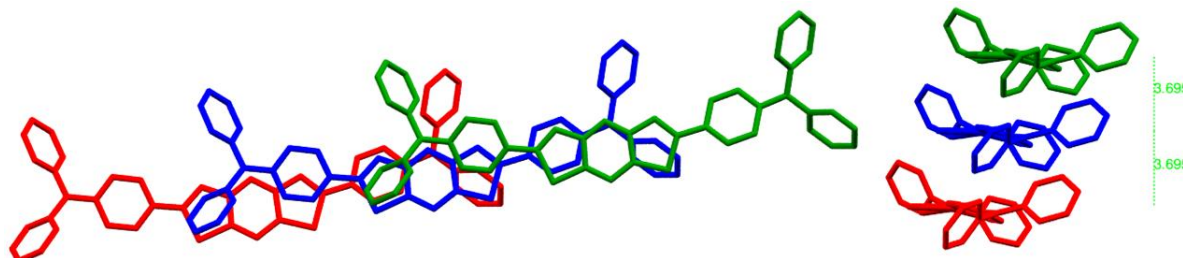


Abbildung 29: Anordnung des Dithienopyridinderivats **77db** im Kristall (links: senkrecht zum Acen-Körper, rechts: parallel)

Beide Diphenylaminophenyl-Gruppen eines Moleküls liegen ober- bzw. unterhalb der Acenkerne ihrer nächsten Nachbarn. Der Abstand zwischen den Ebenen der Acenkerne beträgt ca. 3,7 Å und ist somit nur unwesentlich größer als der doppelte Van-der-Waals Radius von Kohlenstoff. Diese beiden Eigenschaften deuten darauf hin, dass hier ebenfalls ein signifikantes Überlappungsintegral vorhanden sein könnte.

Lineare Strukturen – Benzodithiophene

Die Benzodithiophene **77bb** und **77cb** zeigen ein grundsätzlich anderes Packungsmotiv als die stärker gewinkelten Analoga (Abbildung 30 und Abbildung 31). Benachbarte Acenkerne sind hier nicht parallel, sondern stark gewinkelt ($77,5^\circ$ (**77bb**) bzw. $65,6^\circ$ (**77cb**)) angeordnet. Die Diphenylamino-Einheiten dagegen kommen näherungsweise parallel zu liegen. Als Folge davon sind parallel ausgerichtete Aceneinheiten weit voneinander entfernt oder stark versetzt.

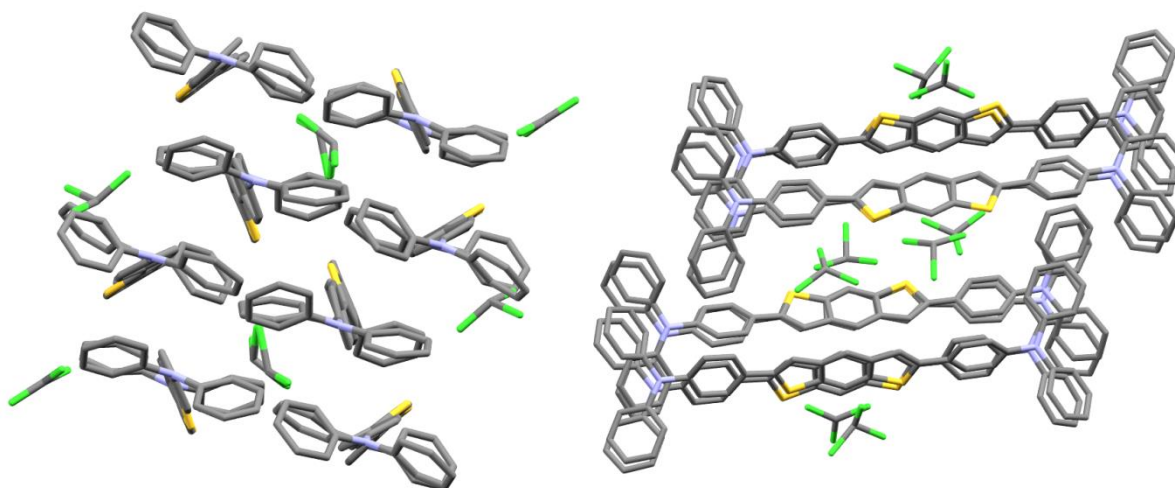


Abbildung 30: Packung des *syn*-BDT-Derivats **77bb**.

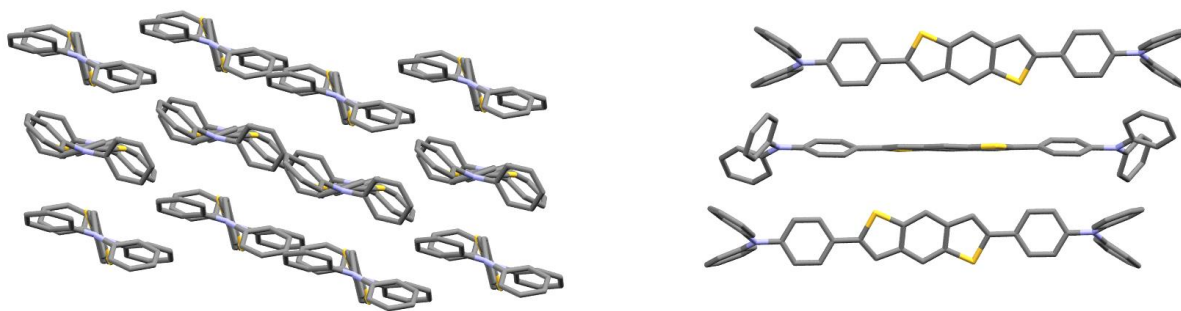


Abbildung 31: Packung des *anti*-BDT-Derivats **77cb**.

Ein möglicher Grund für diese Unterschiede in den Kristallstrukturen ist, dass die linearen Strukturen der Benzodithiophene die Ausbildung von mehreren π -H-Kontakten pro Molekül ermöglichen, was bei den gewinkelten Molekülen nur bedingt möglich ist. Besonders auffällig ist dies in der Packung des *syn*-BDTs **77bb**. Die Moleküle sind in Stapeln angeordnet, in jedem Stapel sind zwei Moleküle versetzt angeordnet. Hierbei ist immer die Kante einer *syn*-Benzodithiophen-Einheit mit drei C-H-Einheiten in Richtung des nächsten Moleküls und damit des π -Systems ausgerichtet. Die Kante mit den beiden Schwefelatomen dagegen ist in Richtung der Peripherie des Stapels ausgerichtet.

Durch die stark gewinkelte Ausrichtung der Acen-Einheiten in den Kristallen der Diphenylaminophenyl-substituierten BDTs, ist für diese Substanzen keine signifikante Interaktion der konjugierten π -Systeme zu erwarten. Aus diesem Grund sollten diese Substanzen keine oder nur eine geringe Beweglichkeit von Ladungsträgern ermöglichen.

Fazit: Die Analyse der Kristallstrukturen ergab, dass die Packung der Diphenylaminophenyl-substituierten Thienoacene maßgeblich durch die Struktur des Kerns bestimmt wird. Substanzen mit stärker gewinkelten Kernstrukturen nehmen Packungen mit einer Fläche-zu-Fläche Anordnung der Kerne ein, wodurch eine Interaktion der konjugierten π -Systeme ermöglicht werden kann. Die Interaktion der sperrigen Diphenylaminophenyl-Substituenten wird in dieser Anordnung durch die gewinkelten Strukturen minimiert. Im Kristall des Pentacen-Analogons **129b** wurde ein Ebenenabstand von 3,5 Å gefunden. Dies ist nur geringfügig mehr als der doppelte Van-der-Waals Radius von Kohlenstoff. Die lineare Diphenylaminophenyl-substituierte BDT-Derivate dagegen nehmen Packungen mit Kante-zu-Fläche Anordnungen ein und erlauben keine signifikante Überlappung der π -Systeme. Somit scheinen die gewinkelten Strukturen, allen voran **129b**, potentiell geeignetere Kandidaten für eine Anwendung als Halbleitermaterialien zu sein.^[156]

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Synthesemethoden für Thienoacene auf Basis von Palladium-katalysierten C-S-Kupplungen. Hierbei wurden der Aufbau von Thiophenringen zwischen zwei aromatischen Ringen und der simultane Aufbau von zwei anellierten Thiophenringen an einem Aromaten betrachtet.

Die Methode zum Aufbau des Thiophenrings zwischen zwei aromatischen Ringen wurde anhand der Synthese von DTT-Derivaten entwickelt. In einer zweistufigen Sequenz wurden zunächst dibromierte Bithiophene dargestellt und in diesen dann, im zweiten Schritt, der Thiophenring *per* C-S-Kupplung geschlossen (Abbildung 32).

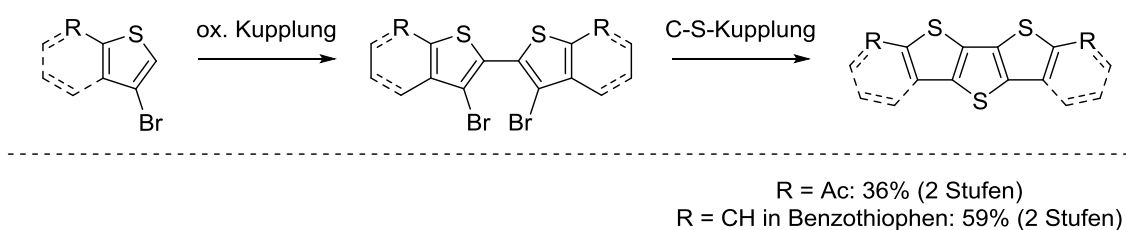
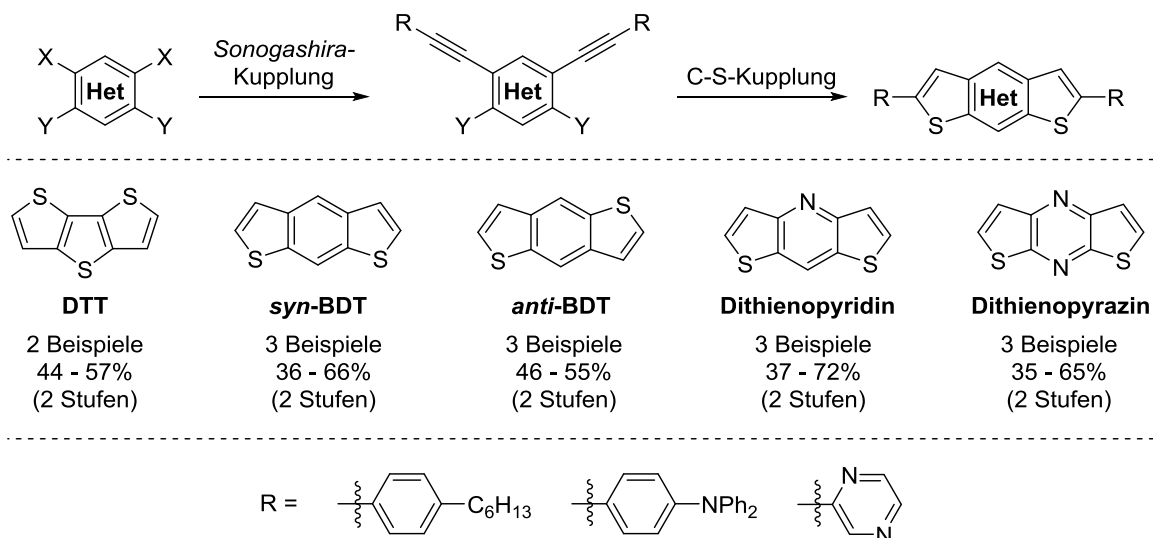


Abbildung 32: Synthese von DTT-Derivaten durch Aufbau des zentralen Thiophenrings.

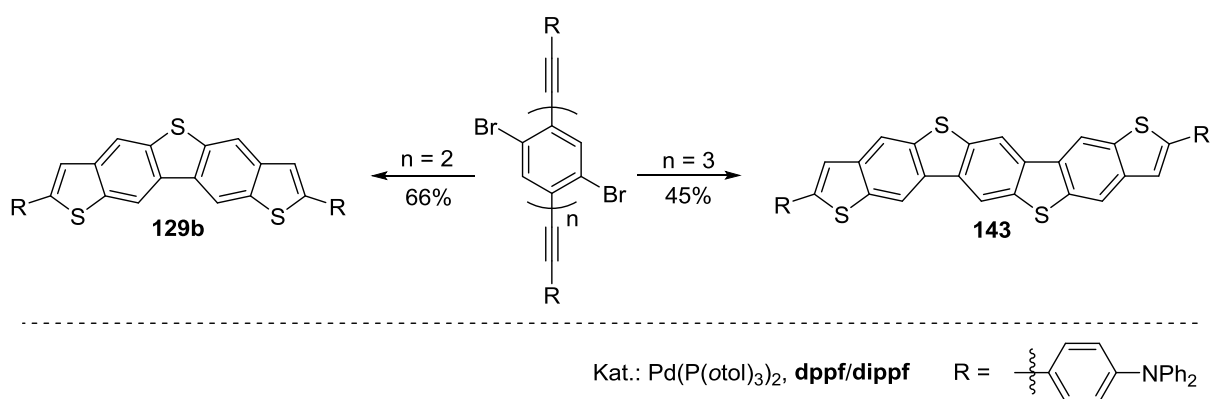
In der ersten Stufe, der oxidativen Kupplung, wurden hierbei sehr gute Ausbeuten erreicht. Die zweite Stufe, die durch C-S-Kupplung von Kaliumthioacetat initiierte Zyklisierung zu den DTT-Derivaten, erwies sich dagegen als nicht unproblematisch. Nach intensiver Optimierung, insbesondere bzgl. der Konzentration und des verwendeten Lösungsmittels, konnten jedoch auch in dieser Stufe moderate bis gute Ausbeuten erreicht werden. Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde durch die Synthese des Acetyl-substituierten DTT-Derivats **71c** gezeigt, das mit herkömmlichen Methoden nicht bzw. nur mit deutlich größerem synthetischem Aufwand zugänglich ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Methodik zur Synthese von unterschiedlichen Dithienoaromaten durch Aufbau der peripheren Thiophenringe durch Palladium-katalysierte C-S-Kupplung/5-*endo*-dig-Zyklisierung entwickelt. In einer zweistufigen Sequenz, bestehend aus SONOGASHIRA-Kupplung und C-S-Kupplung wurden fünf verschiedene Dithienoaromaten (DTT, *syn*- und *anti*-BDT, Dithienopyridin und Dithienopyrazin) mit jeweils drei unterschiedlichen Substituenten (4-*n*-Hexylphenyl, Diphenylaminophenyl und Pyrazinyl) ausgehend von entsprechend halogenierten Aromaten dargestellt (Abbildung 33). Die finale C-S-Kupplung erwies sich als stark abhängig vom jeweiligen Substrat. Insbesondere die Synthese der *syn*-BDT- und der Dithienopyrazinderivate erforderte den Einsatz sehr aktiver Katalysatoren. Für diese anspruchsvollen Substrate erwies sich Pd(P(otol)₃)₂ als Palladium(0)-Quelle in Kombination mit dippf als Ligand als geeignet.

Abbildung 33: Synthese von Dithienoaromaten *per* C-S-Kupplung/5-*endo*-dig-Zyklisierung.

Auf diese Weise konnten 14 Dithienoaromaten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Hierbei war der Trend zu erkennen, dass Donor-substituierte Dithienoaromaten in besseren Ausbeuten erhalten werden konnten als ihre Akzeptor-substituierten Analoga.

Im dritten Teil der Arbeit wurden die beiden Methoden zum Aufbau von Thiophenringen in interner und peripherer Position in der Synthese von höheren Thienoacenen kombiniert. Die entsprechenden Zyklisierungsvorläufer wurden durch Umsetzung mit Kaliumthioacetat unter den in Teil 1 und Teil 2 entwickelten Bedingungen zu den entsprechenden höheren Thienoacenen umgesetzt. Es wurde jeweils ein fünfgliedriges und ein siebengliedriges Thienoacen dargestellt (Abbildung 34).

Abbildung 34: Synthese der höheren Thienoacene **129b** und **143**.

Es zeigte sich, dass ein vergleichsweise wenig reaktiver aber stabiler Katalysator sich positiv auf die selektive Bildung der gewünschten Thienoacene auswirkt. Unter optimierten Bedingungen konnte das Pentacene-Analogon **129b** in einer Ausbeute von 66% und das Heptacene-Analogon **143** in einer Ausbeute von 45% erhalten werden. Unter Anwendung eines noch weniger reaktiven Katalysators bei tiefen Temperaturen konnte das Bibenzothiophenderivat **126** selektiv dargestellt werden. Dieses konnte *per* HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung zu zwei Dithienocarbazolderivaten umgesetzt werden (Abbildung 35).

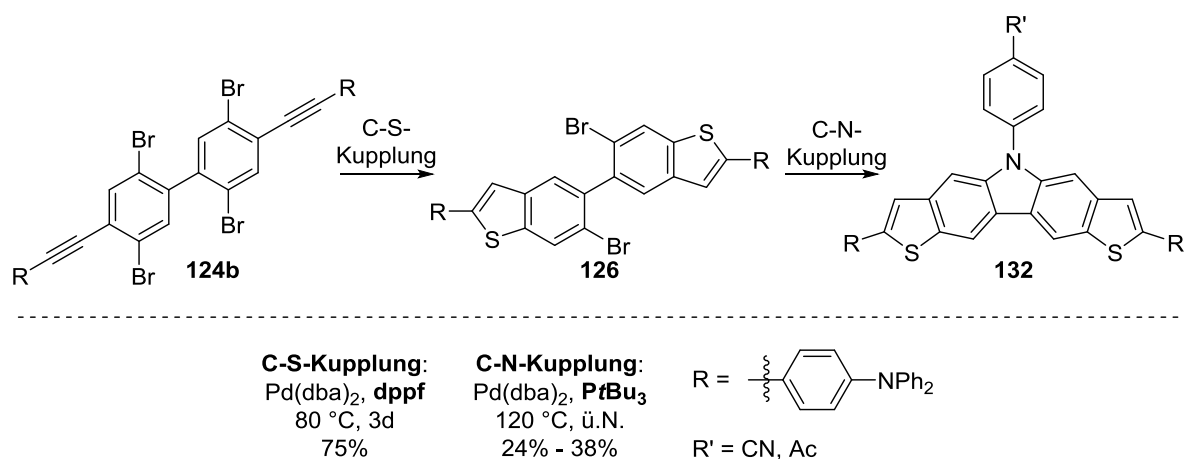


Abbildung 35: Synthese von Dithienocarbazolen.

Insgesamt wurden durch die Anwendung von C-S-Kupplungen in Synthesen von 21 Thienoacenen kurze Syntheserouten zu drei- und höhregliedrigen substituierten Thienoacenen entwickelt. Insbesondere die Synthese des Acetyl-substituierten DTT-Derivats **71c**, der zuvor relativ unbekanntes Dithienopyrazine **77e** und des Heptacenanalogs **143** sind dabei hervorzuheben. Letzteres wurde in 3 Stufen, ausgehend von kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffen dargestellt.

Einige Diphenylaminophenyl-substituierte Thienoacene wurden bzgl. ihrer Packung im Kristall untersucht. Hier zeigten stärker gewinkelte Systeme, das Dithienopyridinderivat **77db** und das Pentacen-Analogon **129b** Packungen mit cofacial ausgerichteten Acenkernen. Es wurden kleine Ebenenabstände von 3,7 Å bzw. 3,5 Å gefunden, was eine effektive elektronische Kopplung der π -Systeme ermöglichen könnte.

Die synthetisierten Thienoacene wurden außerdem bzgl. ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften *per* UV/VIS- und Photolumineszenz-Spektroskopie sowie *per* zyklischer Voltammetrie charakterisiert. Aus den erhaltenen Daten wurden die energetischen Lagen der Grenzorbitale der Verbindungen abgeschätzt. In der Serie der dreigliedrigen Dithienoacene zeigte sich, dass diese sowohl von der Kernstruktur als auch vom Substituenten maßgeblich beeinflusst werden. Eine Vergrößerung des kondensierten Ringsystems in strukturell analogen Verbindungen hatte dagegen nur wenig Einfluss auf die Lage der Grenzorbitale. Die elektronenreicheren Verbindungen besitzen HOMO-Lagen, die für p-Halbleiter typisch sind. LUMO-Lagen von unter -3,9 eV, was Voraussetzung für luftstabile n-Halbleiter ist, wurden dagegen auch mit den elektronenärmsten Verbindungen nicht erreicht.

4.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelten Synthesemethoden eignen sich einerseits für den Aufbau von substituierten Thienoacenen, andererseits ermöglichen sie einen stufenökonomischen Zugang zu höheren Thienoacenen. Ihr Vorteil gegenüber anderen Thienoacensynthesen ist die Möglichkeit der Einführung des Schwefels zu einem späten Zeitpunkt der Synthese, auch in Gegenwart empfindlicher funktioneller Gruppen. Dies sollte in der Zukunft zwei Entwicklungen ermöglichen, die im Folgenden kurz beschrieben sind.

Die in Teil 1 und 2 dieser Arbeit vorgestellten Synthesemethoden könnten sich in der Synthese von Donor-Akzeptor-Molekülen sowie Oligo- und Polymeren als nützlich erweisen. Durch den späten Einbau des Schwefels kann der Einsatz von Thienoacene-Bausteinen umgangen werden

und so die Funktionalisierung dieser mit teuren und giftigen Reagenzien vermieden werden. Die einzelnen Teile der Moleküle können stattdessen *per* oxidativer Kupplung (Teil 1) oder SONOGASHIRA-KUPPLUNG (Teil 2) aus den entsprechenden Vorläuferverbindungen zusammengesetzt und anschließend *per* C-S-Kupplung in die konjugierten Systeme überführt werden. Diese Strategie wurde in unserer Arbeitsgruppe von HOU^[157] bereits erfolgreich in der Synthese eines D-A-D-Moleküls angewandt.

Die Synthesestrategie zur Synthese höherer Thienoacene, insbesondere des Heptacen-Analogons **143**, bietet viele Möglichkeiten zur Variation des Acenkörpers, sowohl in struktureller als auch in elektronischer Hinsicht. Allein mit den in dieser Arbeit verwendeten tetrahalogenierten Aromaten sind 25 verschiedene Kernstrukturen ableitbar. Die Methode kann prinzipiell auch zur Synthese von noch ausgedehnteren Systemen angewandt werden und bietet somit einen Zugang zu einer kaum überschaubaren Anzahl an Thienoacenkörpern. Somit sollten hier maßgeschneiderte Substanzen für diverse Anwendungen innerhalb des Feldes der organischen Elektronik zugänglich sein.

5. Experimental Section

5.1 General Information

5.1.1 Synthesis and techniques

All preparations involving air and/or moisture sensitive reactants or reagents were carried out using oven dried (120°C) glassware under an atmosphere of dry and air free argon, employing Schlenk line techniques and/or argon filled gloveboxes by *MBraun* (Labmaster 130) or *Glovebox-Systemtechnik*. Liquids were transferred using plastic syringes equipped with steel cannulas ($V > 1$ mL) or *Hamilton* microliter syringes ($V < 1$ mL). For reactions at temperatures below room temperature the following cooling baths were employed:

T [°C]	mixture
0	ice/water
-20	ice/sodium chloride
-78	dry ice/isopropanol
-90	acetone/liquid nitrogen

Flash chromatography was performed under a constant excess pressure of 0.8 bar with silica gel by *Merck* (0.040-0.063 mm) as stationary phase. Solvents were removed under reduced pressure using a rotary evaporator (bath temperature 60 °C). Aqueous solutions of inorganic salts were saturated with the respective salt and made from distilled water. Reactions under microwave irradiation were carried out using a *CEM* Discover microwave reactor.

5.1.2 Reagents and materials

Commercially available reagents and reactants were purchased from *Sigma-Aldrich*, *ABCR*, *TCl*, *Acros*, *Fischer scientific* and *Carl Roth* and used as received without further purification unless noted otherwise. Solvents for flash chromatography were used as received (analytical grade, *Sigma-Aldrich*) or distilled under reduced pressure prior to use (technical grade). Silica gel for flash chromatography was purchased from *Merck* (Silica gel 60, 0.015 – 0.040 mm). Oxygen and moisture free solvents were either used as received from commercial sources (DMSO, Triethylamin; *Sigma Aldrich*, *Acros*) or obtained as the following:

Solvent	Purification
DCM	distillation from calcium hydride
diethyl ether	distillation from sodium/benzophenone
toluene	distillation from sodium/benzophenone
THF	distillation from sodium/benzophenone
acetone	stirring over molecular sieves (4Å), bubbling of argon through the solvent or 20 min

All oxygen and moisture free solvents were stored in an argon filled glove box over molecular sieves (4Å). Molecular sieves were dried in vacuum at 140°C for 24 h prior to use. Deuterated solvents were obtained from *Eurisotop* and *Deutero* and were used as received.

5.1.3 Characterization

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

¹H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 NMR-spectrometer (300 MHz), a Bruker Avance 400 NMR-spectrometer (400 MHz), a Bruker Avance 500 NMR-spectrometer (500 MHz) and a Bruker DRX 600 NMR-spectrometer (600 MHz). Chemical shifts are expressed in ppm referred to the residual proton signals of CDCl₃, DMSO-d₆ and CD₂Cl₂ (CDCl₃: 7.26 ppm, DMSO-d₆: 2.50 ppm, CD₂Cl₂: 5.32 ppm). Data are reported as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, dd = doublet of a doublet, t = triplet, tt = triplet of a triplet, m = multiplet, bs = broad singlet etc.), integration and absolute values of coupling constants (*J*) [Hz]. All spectra were analyzed according to first order. ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 NMR-spectrometer (101 MHz) and a Bruker Avance 500 NMR-spectrometer (126 MHz). Chemical shifts are expressed in ppm referred to the signals of CDCl₃, DMSO-d₆ and CD₂Cl₂ (CDCl₃: 77.23 ppm, DMSO-d₆: 39.2 ppm, CD₂Cl₂: 54.00 ppm). Measurements were conducted at 303 K unless stated otherwise.

Mass spectrometry (MS)

MS was performed on a *Finnigan* MAT 95 mass-spectrometer (*electron impact* – EI, *fast atom bombardment* – FAB), a *Thermo Scientific* DFS mass-spectrometer (*electron impact* – EI) and a *Waters* Synapt 2G mass-spectrometer (*electrospray ionization* – ESI, *atmospheric pressure photo ionization* – APPI). The molecular fragments are addressed as the ratio between mass and charge (*m/z*), the intensities as a percentaged value relative to the intensity of the base signal (100%). The abbreviation [M⁺] refers to the molecule-ion.

Gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS):

GC-MS measurements were performed on an *Agilent Technologies* 6890 N Network GC System gas chromatograph with a coupled *Agilent Technologies* 5975B VL MSD mass spectrometer.

Elemental analysis (EA)

EA was performed on an *elementar* vario MICRO Cube elemental analyzer. Values for carbon (C), nitrogen (N), hydrogen (H) and sulfur (S) are given in mass percent.

Infrared spectroscopy (IR)

IR spectra were recorded from KBr pellets or from solids (*attenuated total reflection* – ATR) on a *JASCO* FTIR 460 infrared spectrometer and a *Bruker* IFS 88 FT-IR-spectrometer or a *Bruker* Alpha T. The deposit of the absorption band is given in wave numbers ($\tilde{\nu}$) in cm⁻¹. The strength of the absorption is categorized as the following: vs (very strong, 0% - 20% transmission), s (strong, 20% - 40% transmission), m (medium, 40% - 60% transmission), w (weak, 60% - 80% transmission), vw (very weak, > 80% transmission).

Melting points (MPs)

MPs were determined using a *Büchi* Melting Point B-545 under air. Solvent of crystallization is given in parentheses.

Ultraviolet-/visible light spectroscopy (UV-VIS)

UV-VIS spectra were recorded on an *Agilent Technologies* Cary 50 UV-VIS-spectrometer and a on an *Agilent Technologies* Cary 60 UV-VIS-spectrometer from solutions of the respective compound in THF.

Luminescence spectra

Luminescence spectra were recorded on a *JASCO* FP-8300 fluorescence-spectrometer and a *PerkinElmer* LS 50B fluorescence-spectrometer from solutions of the respective compound in THF.

Cyclic voltammetry (CV)

CV measurements were performed as multiple-sweep measurements, using a *Metrohm* Autolab PGSTAT 101 potentiostat, equipped with a platinum or glassy carbon working- and a platinum counter-electrode. Silver wire was used as pseudo reference electrode. All measurements were referenced to the Fc/Fc⁺ couple by using Fc as internal standard in a separate measurement or by adding Fc during the experiment. Measurements were conducted in dry and degassed DCM, THF or DMSO under nitrogen atmosphere, tetrabutylammonium hexafluorophosphate was used as conducting salt (0.1 M). Measurements were performed at room temperature at a sweep speed of 100 mV/s unless stated otherwise.

Size exclusion Chromatography (GPC/SEC)

Size exclusion chromatography was carried out on a *Polymer Laboratories/Varian* PL-GPC 50 Plus system, comprising an autosampler, a *Polymer Laboratories* 5.0 µm bead-size guard column (50 x 7.5 mm²), followed by three PL columns and a differential refractive index detector. Measurements were performed in THF at 35 °C with a flow rate of 1 ml min⁻¹. The SEC system was calibrated using linear poly(methyl methacrylate) standards ranging from 800 g·mol⁻¹ to 1.6·10⁶ g·mol⁻¹ (MHKS parameters: K=12.8·10⁻⁵ dL g⁻¹, α=0.69).

X-ray crystallography

X-ray crystallography was conducted on a *Stoe* IPDS2 diffractometer by Dr. C. G. DANILIUC at Münster University and on a *Bruker* AXS SMART APEX diffractometer by Dr. U. FLÖRKE at Paderborn University.

Routine monitoring of reactions was performed by thin layer chromatography using silica gel coated aluminum plates with UV indicator (F254) purchased from *Merck* (Kieselgel 60, F254, 0.2 mm). Analysis was conducted by fluorescence using UV light (λ = 254 nm, 366 nm, UV lamp: *Heraeus* Floutest) or by staining using aqueous cerium ammonium molybdate solution (2.5 wt% phosphomolybdic acid, 1.0 wt% cerium(IV)sulfate-tetra hydrate, conc. sulfuric acid (6.0 wt%) and water (90.5 wt%)) and subsequent development under a hot air stream.

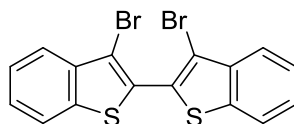
5.2 Experimental procedures

5.2.1 Synthesis of Dithienothiophene derivatives by oxidative dimerization/C-S coupling

General procedure for the synthesis of bithiophenes (GP1):

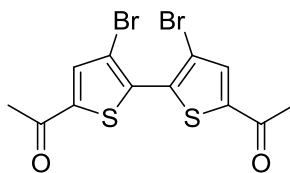
A vial was charged with the respective thiophen (in case it is solid, 1.00 equiv.), bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (3 mol%), silver nitrate (2.00 equiv.) and potassium fluoride (2.00 equiv.). The vial was evacuated and flushed with argon (three times) and dry DMSO (6 mL per mmol thiophen) and the respective thiophen (in case it is liquid, 1.00 equiv.) were added. The mixture was stirred under argon at the given temperature for the given time. After full consumption of the starting material was observed by TLC, the mixture was allowed to cool down to room temperature, poured into saturated aqueous solution of calcium chloride and filtered through a pad of Celite® using hot bromobenzene or dichloromethane as eluent. Water was added and the product was extracted with hot bromobenzene or dichloromethane. Solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in dichloromethane and filtered through a short column to yield the desired bithiophenes.

3,3'-Dibromo-2,2'-bibenzo[b]thiophene (72a):



Bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (23.0 mg, 0.06 mmol, 0.03 equiv.), silver nitrate (680 mg, 4.00 mmol, 2.00 equiv.) potassium fluoride (232 mg, 4.00 mmol, 2.00 equiv.) and 3-bromobenzo[b]thiophene (426 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv., 262 μ l) were reacted as described in GP1 at 90 °C for 22 h. Filtration and extraction were performed with DCM. White solid, 391 mg, 92%. – R_f = 0.60 (c-hexane). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.92 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.3 Hz, 2 H), 7.85 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.3 Hz, 2 H), 7.52 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 7.8 Hz, J = 1.3 Hz, 2 H), 7.48 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 7.9 Hz, J = 1.3 Hz, 2 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.3 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 129.5 (C_{quart}), 126.5 (C_{tert}), 125.6 (C_{tert}), 124.2 (C_{tert}), 122.4 (C_{tert}), 111.0 (C_{quart}). – MS (70 eV, EI), m/z [%]: 422/424/426 (44/92/51) [M^+], 344/346 (92/100) [$(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrS}_2)^+$], 264 (98) [$(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_2)^+$], 212/214 (36/26) [$(\text{C}_8\text{H}_5\text{BrS})^+$], 132 (54) [$(\text{C}_8\text{H}_4\text{S})^+$]. – EA : $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{S}_2$ (424.17): calc.: C 45.31 H 1.90 S 15.12, found: C 45.29 H 1.80 S 15.38. – FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (vw), 1591 (vw), 1465 (vw), 1444 (vw) 1400 (vw), 1320 (vw), 1292 (vw), 1243 (w), 1152 (vw), 1138 (vw), 1014 (vw), 945 (vw), 932 (vw), 840 (vw), 811 (w), 744, (m), 715 (w), 696 (w), 580 (vw), 541 (vw), 485 (vw), 433 (vw), 420 (w).

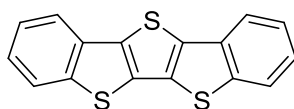
1,1'-(3,3'-Dibromo[2,2'-bithiophen]-5,5'-diyl)diethanone (72c):



Bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (23.0 mg, 0.06 mmol, 0.03 equiv.), silver nitrate (680 mg, 4.00 mmol, 2.00 equiv.) potassium fluoride (232 mg, 4.00 mmol, 2.00 equiv.) and 1-(4-bromo-2-thienyl)-ethanone (410 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) were reacted as described in GP1 at 90 °C for 24 h. Filtration and extraction were performed with hot bromobenzene. Yellow solid,

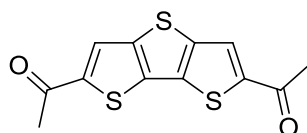
341 mg, 84%. – R_f = 0.18 (cyclohexane/ethylacetat = 20:1). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 8.20 (s, 2 H, H_{Tp}), 2.60 (s, 6 H, H_{Ac}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 190.5 (C_{CO}), 144.8 (C_{quart}), 136.6 (C_{tert}), 134.8 (C_{quart}), 113.3 (C_{quart}), 26.5 (C_{Me}). – **MS** (70 eV, EI), m/z [%]: 406/408/410 (32/100/43) [M^+], 391/393/395 (30/67/46) [$(\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2)^+$], 364/366/368 (16/39/15) [$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2)^+$], 348/350/353 (16/44/16) [$(\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2)^+$], 328/330 (56/72) [$(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}_2)^+$], 313/315 (64/73) [$(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{BrO}_2\text{S}_2)^+$], 284/286 (23/21) [$(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrOS}_2)^+$], 269/271 (33/24) [$(\text{C}_9\text{H}_2\text{BrOS}_2)^+$], 206 (28) [$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OS}_2)^+$], 191 (22) [$(\text{C}_9\text{H}_3\text{OS}_2)^+$], 163 (22) [$(\text{C}_8\text{H}_3\text{S}_2)^+$]. – **EA**: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (408.12): calc.: C 35.31 H 1.98 S 15.71, found: C 35.32 H 2.08 S 15.46. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3096 (w), 2920 (vw), 2851 (vw), 1645 (m), 1504 (w), 1377 (w), 1355 (vw), 1313(w), 1263 (m), 1158 (w), 1038 (vw), 937 (vw) 864 (w), 808 (w), 718 (w), 607 (vw), 592 (m), 477 (vw), 461 (w), 408 (vw).

Dibenzo[*d,d'*]thieno[3,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (71a):



Under argon atmosphere, bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (28.8 mg, 0.050 mmol, 0.10 equiv.) and dppf (38.8 mg, 0.070 mmol, 0.14 equiv.) were dissolved in 5 mL of dry toluene (catalyst solution). A vial was charged with 3,3'-dibromo-2,2'-bibenzo[*b*]thiophene (**72a**) (212 mg, 0.5 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (57.1 mg, 0.700 mmol, 1.40 equiv.) and potassium phosphate (191 mg, 0.900 mmol, 1.80 equiv.). The vial was evacuated and flushed with argon (three times) and 0.5 mL of degassed acetone and the catalyst solution were added consecutively. The mixture was stirred under argon at 130 °C for 18 h. The mixture was allowed to cool down to room temperature and 2 mL of diethyl ether were added. Subsequently, the mixture was cooled down to -30°C for 2 h and filtered afterwards. The residue was consecutively washed with cold diethyl ether, cold water/methanol (1:1), and methanol. Further purification was achieved by recrystallization from toluene to yield **71a** as an off-white solid (88 mg, 59%). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 8.16 (dd, J = 8.1 Hz, 0.6 Hz, 2 H), 8.09 (dd, J = 7.8 Hz, 0.6 Hz, 2 H) 7.58-7.52 (m, 2 H), 7.52-7.46 (m, 2 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (70 eV, EI), m/z [%]: 296/297 (100/20) [M^+], 266 (30) [$(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2)^+$]. – **EA**: $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_3$ (296.42): calc.: C 64.83 H 2.72 S 32.45, found: C 64.73 H 2.69 S 32.47. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3041 (vw), 1678 (vw), 1463 (vw), 1441 (w), 1350 (w), 1294 (w), 1256 (w), 1123 (vw), 1064 (vw), 1015 (vw), 975 (vw), 927 (vw), 853 (vw), 784 (vw), 740 (m), 720 (w), 708 (vw), 593 (vw), 498 (vw), 429 (w).

1,1'-(Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene-2,6-diyl)diethanon (71c):

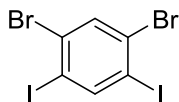


Under argonatmosphere, bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (20.1 mg, 0.035 mmol, 0.10 equiv.) and dppf (27.2 mg, 0.049 mmol, 0.14 equiv.) were dissolved in 3.5 mL of dry toluene (catalyst solution). A vial was charged with 1,1'-(3,3'-dibromo[2,2'-bithiophen]-5,5'-diyl)diethanon (**72c**) (143 mg, 0.350 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (56.0 mg, 0.490 mmol, 1.40 equiv.) and potassium phosphate (134 mg, 0.630 mmol, 1.80 equiv.). The vial was evacuated and flushed with argon (three times) and 0.35 mL of degassed acetone and the

catalyst solution were added consecutively. The mixture was stirred under argon at 125 °C for 17 h. Afterwards, the mixture was allowed to cool down to room temperature and poured onto a pad of Celtie®. The pad was rinsed with cold toluene twice and the filtrate was removed. The product was washed down from the Celtie®-pad with hot bromobenzene. After cooling down to room temperature, **71c** was obtained as an orange solid (42.1 mg, 43%). – **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 8.48 (s, 2 H, H_{TP}), 2.62 (s, 6 H, H_{Ac}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (70 eV, EI), *m/z* [%]: 280/281/282 (94/18/13) [M⁺], 265/266/267 (100/14/14) [(C₁₁H₅O₂S₃)⁺], 237 (28) [(C₁₀H₅OS₃)⁺], 222 (10) [(C₉H₂OS₃)⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₂¹H₈¹⁶O₂³²S₃: calc.: 279.9681, found: 279.9668. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3075 (vw), 2922 (vw), 1651 (m), 1490 (w), 1376 (w), 1359 (m), 1258 (s), 1179 (w), 1041 (w), 972 (w), 939 (w), 845 (w), 700 (w), 622 (vw), 606 (w), 591 (m), 449 (vw).

5.2.2 Synthesis of Dithienoaryls by C-S coupling/5-endo-dig cyclization

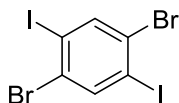
1,5-Dibromo-2,4-diiodobenzene (75b)



A vial was charged with 1,3-dibromobenzene (1.18 g, 5.00 mmol, 1.00 equiv.), iodine (3.17 g, 12.5 mmol, 2.50 equiv.) and sulfuric acid (15 mL). The mixture was stirred for 3 d at 130 °C. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and slowly poured into water (200 mL). A solid residue remained, which was dissolved in DCM, yielding a purple solution. This solution was washed with an aqueous solution of sodium thiosulfate until the color disappeared. The aqueous layers were combined and extracted with DCM (3x). The combined organic layers were washed with an aqueous solution of sodium carbonate and water (3x). The organic layer was dried over magnesium sulfate, solids were removed by filtration and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by recrystallization from DCM/diethyl ether and obtained as a white solid (1.45 g, 59%). – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.31 (s, 1 H), 7.83 (s, 1 H).

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[109]

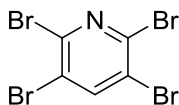
1,4-Dibromo-2,5-diiodobenzene (75c)



A vial was charged with 1,4-dibromobenzene (2.36 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv.), iodine (6.34 g, 25.0 mmol, 2.50 equiv.) and sulfuric acid (15 mL). The mixture was stirred for 3 d at 140 °C. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and slowly poured into water (200 mL). A solid residue remained, which was dissolved in DCM, yielding a purple solution. This solution was washed with an aqueous solution of sodium thiosulfate until the color disappeared. The aqueous layers were combined and extracted with DCM (3x). The combined organic layers were washed with an aqueous solution of sodium carbonate and water (3x). The organic layer was dried over magnesium sulfate, solids were removed by filtration and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by recrystallization from DCM and obtained as a white solid (2.79 g, 57%). – $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.05 (s, 2 H). – $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.3, 129.2, 101.3.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[109]

2,3,5,6-Tetrabromopyridine (75d)

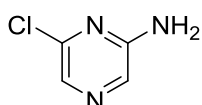


2,6-Diaminopyridine (1.09 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv.) was placed in a round bottomed flask, equipped with a dropping funnel. 48 wt% aqueous hydrobromic acid (12 mL) was added and the mixture was cooled down to 0 °C. Then, 35 wt% aqueous solution of hydrogen peroxide (2.15 mL, 25.0 mmol, 2.50 equiv.) was added dropwise with vigorous stirring. After completion

of the addition, the dropping funnel was removed and stirring was continued for 2.5 h at 0 °C. Afterwards, bromine (9.59 g, 60.0 mmol, 6.00 equiv., 3.1 mL) was added in one portion and sodium nitrite (3.45 g, 50.0 mmol, 5.00 equiv.) dissolved in 5 mL water was added slowly at 0 °C using a dropping funnel (approx. 15 min). Stirring was continued for 1 h at 0 °C. Afterwards, the mixture was poured into a cooled aqueous solution of sodium thiosulfate, the aqueous layer was extracted with DCM (3x), the combined organic layers were washed with water (3x) and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified *via* filtration through a short column (SiO₂, cyclohexane) and obtained as a white solid (2.55 g, 65%). – **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.06 (s, 1 H). – **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.3, 140.6, 123.0.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[158]

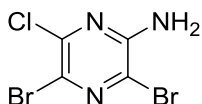
2-Amino-6-chloropyrazin (81)



A vial was charged with 2,6-dichloropyrazine (**80**) (948 mg, 6.36 mmol, 1.00 equiv.) and 25 wt% aqueous solution of ammonia (6.5 mL) and sealed airtight. The mixture was stirred at 100 °C over night. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature, transferred to a separation funnel and extracted with ethyl acetate (3x). The combined organic layers were washed with water (3x) and dried over ammonium sulfate. Solids were removed by filtration and solvent was removed under reduced pressure to yield the product as off-white solid (730 mg, 89%). – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.88 (s, 1 H, H_{Ar}), 7.85 (s, 1 H, H_{Ar}), 4.93 (br, 2 H, H_{NH2}). – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 153.9, 146.7, 132.4, 129.7.

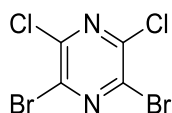
NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[115]

3,5-Dibromo-6-chloropyrazin-2-amine (82)



2-Amino-6-chloropyrazin (**81**) (518 mg, 4.00 mmol, 1.00 equiv.) and acetonitrile (5 mL) were placed in a round bottomed flask and cooled down to 0 °C. *N*-Bromosuccinimide (1.78 g, 10.0 mmol, 2.50 equiv.) was added in small portions within 5 min. The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirring was continued over night. Afterwards, it was poured into water and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x). The combined organic layers were washed with water (3x) and solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 3:1) as a bright yellow solid (1.05 g, 91%). – **R_f** = 0.32 (cyclohexane/ethyl acetate = 3:1). – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 5.15 (br, 2 H, H_{NH2}). – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 151.0, 146.1, 122.0, 120.7.

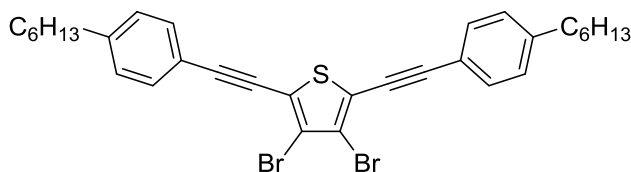
NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[116]

2,6-Dibromo-3,5-dichloropyrazine (75e):

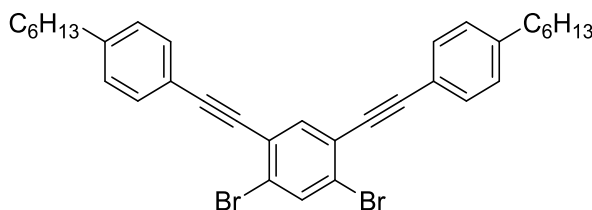
Under argon, 3,5-dibromo-6-chloropyrazin-2-amine (**82**) (574 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) and anhydrous aluminum chloride (320 mg, 2.40 mmol, 1.20 equiv.) were dissolved in dry DCM (6 mL) and cooled down to -20 °C. A solution of isoamyl nitrite (282 mg, 2.40 mmol, 1.20 equiv.) in dry DCM (3 mL) was added dropwise within 30 min. After stirring for 3 h at -20 °C, an aqueous solution of sodium carbonate was added. The aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were dried over magnesium sulfate. After removing all solids by filtration, solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by filtration through a short column (SiO₂, cyclohexane). Pale yellow solid (524 mg, 85%). – *R_f* (cyclohexane): 0.34. – ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 147.4, 136.1. **MS** (EI), *m/z* [%]: 304/306/308/310 (20/100/72/19) [M⁺], 225/227/229 (28/46/15) [C₄BrCl₂N₂⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄⁷⁹Br₂³⁵Cl₂: calc.: 303.7802, found: 303.7800. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1370 (vw), 1334 (vw), 1272 (w), 1209 (vw), 1145 (vw), 1048 (w), 850 (vw), 585 (w), 469 (vw).

General procedure for Sonogashira coupling reactions (GP2):

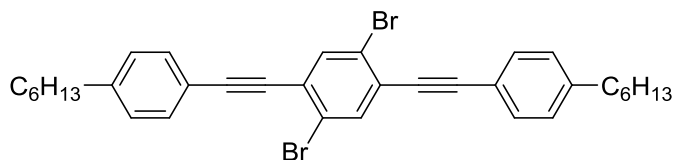
The respective aryl halide, the respective alkyne, Pd(PPh₃)₄ and copper(I)iodide were dissolved in a mixture of dry triethylamine and toluene (v/v = 1:1; 8 mL/mmol) under argon and stirred for the given time at the given temperature. After cooling down to room temperature, the mixture was poured into a concentrated aqueous solution of ammonium chloride, the aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were washed with water (3x). After drying over magnesium sulfate, filtration and removal of the solvent, the products were purified by column chromatography or crystallization.

3,4-Dibromo-2,5-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)thiophene (76aa):

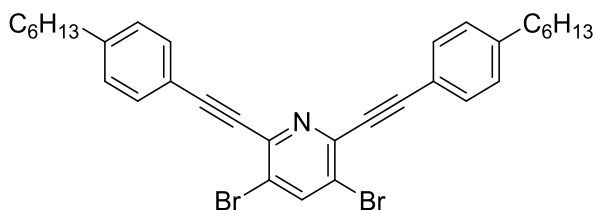
Tetrabromothiophene (**75a**) (600 mg, 1.50 mmol, 1.00 equiv.), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (**85a**) (559 mg, 3.00 mmol, 2.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (86.7 mg, 0.075 mmol, 5 mol%) and copper(I)iodide (14.3 mg, 0.075 mmol, 5 mol%) were reacted according to GP1 for 18 h at 80 °C. The product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane). Pale green solid (792 mg, 86%). – *R_f* (cyclohexane): 0.54. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.48 (d, 4 H, *J* = 8.18 Hz, H_{C₆H₄}), 7.19 (d, 4 H, *J* = 8.18 Hz, H_{C₆H₄}), 2.63 (t, 4 H, *J* = 7.71 Hz, H_{ArCH₂}), 1.66 – 1.59 (m, 4 H, H_{CH₂CH₂}), 1.36 – 1.23 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.93 – 0.84 (m, 6 H, H_{CH₃}). – ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.9, 131.9, 128.9, 121.6, 119.3, 118.9, 99.2, 80.7, 36.2, 31.9, 31.4, 29.2, 22.8, 14.3. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 608/610/612 (50/100/59) [M⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₂¹H₃₄⁷⁹Br₂³²S: calc.: 608.0742, found: 608.0742. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2920 (m), 2850 (w), 2204 (vw), 1605 (vw), 1518 (w), 1456 (w), 1306 (w), 1179 (vw), 1111 (vw), 1014 (vw), 885 (vw), 863 (vw), 820 (m), 778 (w), 725 (w), 519 (w), 426 (vw).

4,4'-((4,6-Dibromo-1,3-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(hexylbenzene) (76ba):

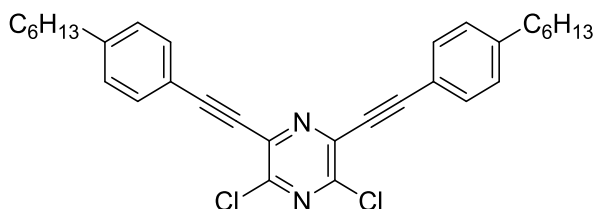
1,5-Dibromo-2,4-diiodobenzene (**75b**) (488 mg, 1.00 mmol, 1.00 equiv.), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (**85a**) (373 mg, 2.00 mmol, 2.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (23.1 mg, 0.02 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (7.6 mg, 0.04 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane). Colorless oil (527 mg, 87%). – *R_f* (cyclohexane): 0.45. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.87 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.70 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.48 (d, 4 H, *J* = 8.17 Hz, H_{C₆H₄}), 7.18 (d, 4 H, *J* = 8.17 Hz, H_{C₆H₄}), 2.62 (t, 4 H, *J* = 7.64 Hz, H_{ArCH₂}), 1.65 – 1.59 (m, 4 H, H_{CH₂CH₂}), 1.37 – 1.25 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.94 – 0.84 (m, 6 H, H_{CH₃}). – ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.5, 136.5, 135.9, 131.8, 128.8, 125.2 (2x), 119.2, 95.8, 86.3, 36.2, 31.9, 31.4, 29.1, 22.8, 14.3. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 602/603/604/605/606/607 (50/19/100/37/55/20) [M⁺], 531/533/535 (13/17/12) [C₂₉H₂₅Br₂⁺], 524/526 (14/14) [C₃₄H₃₇Br⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₄¹H₃₆⁷⁹Br₂: calc.: 602.1178, found: 602.1177. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (vw), 2919 (w), 2851 (w) 2212 (vw), 1902 (vw), 1572 (vw), 1452 (w), 1409 (vw), 1374 (w), 1113 (vw), 1051 (w), 1018 (vw), 956 (vw), 886 (m), 868 (vw), 834 (m), 816 (m), 776 (vw), 721 (vw), 612 (vw), 596 (vw), 542 (m).

4,4'-((2,5-Dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(hexylbenzene) (76ca):

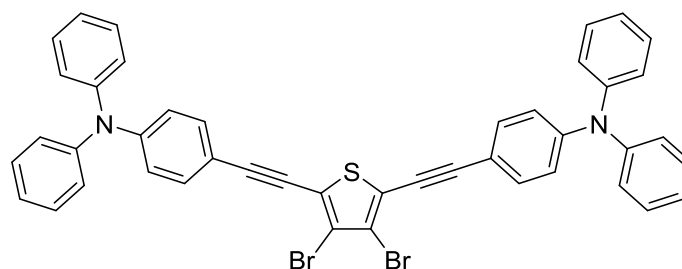
1,4-Dibromo-2,5-diiodobenzene (**75c**) (675 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (**85a**) (745 mg, 4.00 mmol, 2.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (46.2 mg, 0.04 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (15.2 mg, 0.08 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane). White solid (853 mg, 71%). – *R_f* (cyclohexane): 0.41. – **MP** [°C]: 116 (cyclohexane). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.76 (s, 2 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.49 (d, 4 H, *J* = 8.19 Hz, H_{C₆H₄}), 7.19 (d, 4 H, *J* = 8.19 Hz, H_{C₆H₄}), 2.63 (t, 4 H, *J* = 7.44 Hz, H_{ArCH₂}), 1.67 – 1.58 (m, 4 H, H_{CH₂CH₂}), 1.38 – 1.24 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.92 – 0.83 (m, 6 H, H_{CH₃}). – ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.7, 136.1, 132.0, 128.8, 126.6, 123.9, 119.7, 97.2, 86.6, 36.2, 31.9, 31.4, 29.0, 22.8, 14.3. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 602/603/604/605/606/607 (46/19/100/36/53/19) [M⁺], 548/546/544 (3/5/3) [C₃₀H₂₆Br₂⁺], 531/533/535 (6/8/4) [C₂₉H₂₅Br₂⁺], 524/526 (4/4) [C₃₄H₃₇Br⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₄¹H₃₆⁷⁹Br₂: calc.: 602.1178, found: 602.1180. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2946 (w), 2919 (m), 2879 (w) 2852 (w), 2212 (vw), 1606 (vw), 1556 (vw), 1509 (w), 1456 (w), 1359 (w), 1180 (vw) 1058 (w), 1015 (vw), 886 (m), 818 (m), 777 (w), 727 (w), 623 (vw), 548 (vw), 526 (m).

3,5-Dibromo-2,6-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)pyridine (76da):

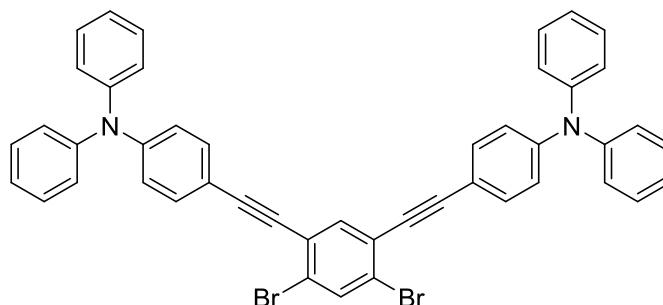
2,3,5,6-Tetrabromopyridine (**75d**) (98.7 mg, 0.250 mmol, 1.00 equiv.), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (**85a**) (93.1 mg, 0.500 mmol, 2.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (5.8 mg, 0.005 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (1.9 mg, 0.01 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 48 h at 4 °C in a fridge. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate 100:1). Colorless oil (125 mg, 83%). – *R_f* (cyclohexane/ethyl acetate 100:1): 0.19. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.15 (s, 1 H, H_{Py}), 7.55 (d, 4 H, *J* = 8.12 Hz, H_{C6H4}), 7.19 (d, 4 H, *J* = 8.12 Hz, H_{C6H4}), 2.62 (t, 4 H, *J* = 7.63 Hz, H_{ArCH2}), 1.66 – 1.58 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), 1.36 – 1.24 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.92 – 0.85 (m, 6 H, H_{CH3}). – ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.3, 142.9, 142.8, 132.4, 128.8, 122.1, 119.0, 96.1, 86.4, 36.3, 31.9, 31.4, 29.1, 22.8, 14.3. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 603/604/605/606/607/608 (49/19/100/36/54/18) [M⁺], 532/534/536 (6/9/5) [C₂₈H₂₄Br₂N⁺], 525/527 (9/10) [C₃₃H₃₆BrN⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₃¹H₃₅⁷⁹Br₂¹⁴N: calc.: 603.1131, found: 603.1130. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (vw), 2850 (vw), 2212 (vw), 1604 (vw), 1520 (vw), 1508 (vw), 1464 (vw), 1401 (w), 1359 (vw), 1209 (vw), 1155 (vw), 1043 (vw), 894 (vw), 824 (w), 781 (vw), 746 (vw), 726 (vw), 663 (vw), 574 (vw), 531 (vw).

2,6-Dichloro-3,5-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)pyrazine (76ea):

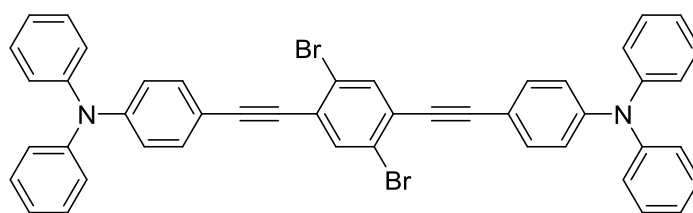
2,5-Dibromo-3,6-dichloropyrazine (**75e**) (123 mg, 0.400 mmol, 1.00 equiv.), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (**85a**) (164 mg, 0.880 mmol, 2.20 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (9.2 mg, 0.008 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (3.0 mg, 0.016 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 3 d at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate 200:1). Yellow oil (187 mg, 90%). – *R_f* (cyclohexane/ethyl acetate 200:1): 0.14. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.56 (d, 4 H, *J* = 8.07 Hz, H_{C6H4}), 7.21 (d, 4 H, *J* = 8.07 Hz, H_{C6H4}), 2.64 (t, 4 H, *J* = 7.56 Hz, H_{ArCH2}), 1.67 – 1.56 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), 1.37 – 1.23 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.92 – 0.85 (m, 6 H, H_{CH3}). – ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146.2, 146.0, 137.2, 132.6, 128.9, 118.4, 99.3, 83.5, 36.3, 31.9, 31.3, 29.1, 22.8, 14.3. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 517/518/519/520 (100/58/67/30) [M+H⁺] 483 (6) [C₃₂H₃₆ClN₂⁺], 445/446/447/448 (22/14/23/11) [C₂₇H₂₃Cl₂N₂⁺, C₂₇H₂₄Cl₂N₂⁺]. **HR-MS**: ¹²C₃₂¹H₃₅¹⁴N₂³⁵Cl₂: calc.: 517.2172, found: 517.2170. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2921 (m), 2853 (m), 2212 (m), 1604 (vw), 1513 (m), 1466 (w), 1429 (vw), 1411 (vw), 1361 (m), 1226 (w), 1153 (s), 1098 (s), 1016 (w), 853 (w), 822 (m), 803 (w), 768 (vw), 725 (vw), 650 (vw), 575 (vw), 532 (w).

4,4'-((3,4-Dibromothiophene-2,5-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (76ab):

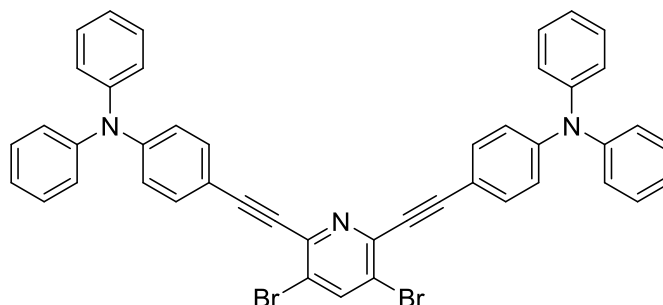
Tetrabromothiophene (**75a**) (120 mg, 0.300 mmol, 1.00 equiv.), 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (**85b**) (178 mg, 0.660 mmol, 2.20 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (6.9 mg, 0.006 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (2.3 mg, 0.012 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at 80°C. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane). Yellow solid (175 mg, 75%). – *R_f* (cyclohexane): 0.11. – **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39 (d, 4 H, *J* = 8.79 Hz, H_{C₆H₄}), 7.30 (dd, 8 H, *J* = 8.46 Hz, 7.39 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.13 (dd, 8 H, *J* = 8.46 Hz, 1.09 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.09 (td, 4 H, *J* = 7.39 Hz, 1.09 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.01 (d, 4 H, *J* = 8.79 Hz, H_{C₆H₄}). – **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.0, 147.1, 132.9, 129.7, 125.5, 124.2, 121.9 (2x), 118.5, 114.4, 99.5, 80.7. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 774/775/776/777/778/779 (53/35/100/65/76/35) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₄¹H₂₈¹⁴N₂⁷⁹Br₂³²S: calc.: 776.0314, found: 776.0315. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3032 (vw), 2188 (vw), 1584 (w), 1519 (w), 1486 (w), 1315 (w), 1281 (w), 1266 (w), 1176 (vw), 1074 (vw), 1026 (vw), 862 (vw), 826 (w), 747 (w), 719 (vw), 692 (w), 646 (vw), 617 (vw), 545 (vw), 532 (vw), 512 (vw).

4,4'-((4,6-Dibromo-1,3-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (76bb):

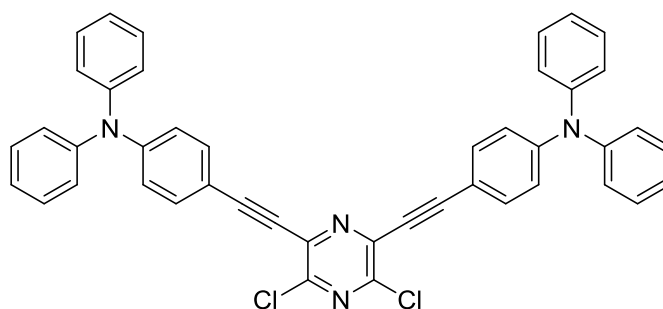
1,5-Dibromo-2,4-diiodobenzene (**75b**) (488 mg, 1.00 mmol, 1.00 equiv.), 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (**85b**) (593 mg, 2.20 mmol, 2.20 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (23.1 mg, 0.02 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (7.6 mg, 0.04 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ ethyl acetate 50:1). Yellow solid (700 mg, 91 %). – *R_f* (cyclohexane/ethyl acetate 50:1): 0.40. – **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.86 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.67 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.40 (d, 4 H, *J* = 8.80 Hz, H_{C₆H₄}), 7.29 (dd, 8 H, *J* = 8.44 Hz, 7.41 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.13 (dd, 8 H, *J* = 8.44 Hz, 1.05 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.08 (td, 4 H, *J* = 7.41 Hz, 1.05 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.01 (d, 4 H, *J* = 8.80 Hz, H_{C₆H₄}). The product contained some cyclohexane, which could not be removed by prolonged heating under high vacuum. – **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.8, 146.9, 132.7, 129.5, 125.3, 124.0, 121.7, 121.7, 118.3, 114.2, 99.3, 80.5. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 768/769/770/771/772/773 (52/49/100/81/65/44) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₆¹H₃₀¹⁴N₂⁷⁹Br₂: calc.: 768.0776, found: 768.0770. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3033 (vw), 2919 (vw), 2205 (vw), 1586 (w), 1504 (m), 1484 (m), 1450 (w), 1314 (w), 1271 (m), 1175 (w), 1125 (w), 1055 (w), 1027 (vw), 888 (vw), 826 (w), 751 (m), 722 (vw), 693 (m), 647 (vw), 619 (w), 534 (w), 507 (w).

4,4'-((2,5-Dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(N,N-diphenylaniline) (76cb):

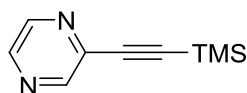
1,4-Dibromo-2,5-diiodobenzene (**75c**) (146 mg, 0.300 mmol, 1.00 equiv.), 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (**85b**) (162 mg, 0.600 mmol, 2.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (6.9 mg, 0.006 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (2.3 mg, 0.012 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 100:1). Yellow solid (175 mg, 76%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate 100:1): 0.22. – **MP** [°C]: 261 (decomposition, cyclohexane). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.73 (s, 2 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.40 (d, 4 H, *J* = 8.65 Hz, H_{C₆H₄}), 7.29 (dd, 8 H, *J* = 8.23 Hz, 7.51 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.13 (dd, 8 H, *J* = 8.23 Hz, 1.03 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.09 (t, 4 H, *J* = 7.51 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.01 (d, 4 H, *J* = 8.65 Hz, H_{C₆H₄}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.9, 147.2, 135.9, 133.0, 129.7, 126.5, 125.4, 124.0, 123.7, 122.0, 115.0, 97.4, 86.6. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 768/769/770/771/772/773 (45/35/100/72/66/38) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₆¹H₃₀¹⁴N₂⁷⁹Br₂: calc.: 768.0770, found: 768.0767. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3036 (vw), 2922 (vw), 2848 (vw), 2218 (vw), 1585 (w), 1510 (w), 1485 (w), 1329 (vw), 1273 (w), 1182 (vw), 1059 (vw), 891 (vw), 837 (vw), 754 (w), 721 (vw), 692 (w), 649 (vw), 619 (vw).

4,4'-((3,5-Dibromopyridine-2,6-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(N,N-diphenylaniline) (76db):

2,3,5,6-Tetrabromopyridine (**75d**) (197 mg, 0.500 mmol, 1.00 equiv.), 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (**85b**) (269 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (11.6 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (3.8 mg, 0.02 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 14 h at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate 70:1). Yellow solid (343 mg, 89%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate 70:1): 0.24. – **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.04 (s, 1 H, H_{Py}), 7.38 (d, 4 H, *J* = 8.86 Hz, H_{C₆H₄}), 7.21 (dd, 8 H, *J* = 8.52 Hz, 7.39 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.05 (dd, 8 H, *J* = 8.52 Hz, 0.98 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.01 (td, 4 H, *J* = 7.39 Hz, 0.98 Hz, H_{NCCHCHCH}), 6.93 (d, 4 H, *J* = 8.86 Hz, H_{C₆H₄}). – **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.3, 146.9, 142.8, 142.6, 133.5, 129.6, 125.6, 124.2, 121.5 (2x), 113.8, 96.5, 86.5. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 768/769/770/771/772/773 (44/35/100/72/66/38) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₆¹H₃₀¹⁴N₂⁷⁹Br₂: calc.: 768.0776, found: 768.0767. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (vw), 2921 (vw), 2209 (w), 1583 (m), 1508 (m), 1485 (m), 1360 (vw), 1330 (w), 1314 (m), 1284 (m), 1176 (w), 1151 (w), 1133 (w), 1074 (vw), 1056 (w), 1026 (w), 889 (vw), 825 (w), 749 (m), 718 (vw), 693 (m), 646 (vw), 618 (w) 547 (vw), 532 (w), 521 (w), 508 (w).

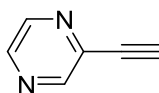
4,4'-((3,5-Dichloropyrazine-2,6-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(N,N-diphenylaniline) (76eb):

2,5-Dibromo-3,6-dichloropyrazine (**75e**) (123 mg, 0.400 mmol, 1.00 equiv.), 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (**85b**) (237 mg, 0.880 mmol, 2.20 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (9.2 mg, 0.008 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (3.0 mg, 0.016 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 3 d at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate 50:1). Orange foam (232 mg, 85%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate 50:1): 0.28. – **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.46 (d, 4 H, *J* = 8.78 Hz, H_{C6H4}), 7.31 (dd, 8 H, *J* = 8.35 Hz, 7.51 Hz, H_{NCCCHCH}), 7.17 – 7.09 (m, 12 H, H_{NCCCHCH}), 7.00 (d, 4 H, *J* = 8.78 Hz, H_{C6H4}). – **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.8, 146.9, 145.5, 137.4, 133.7, 129.8, 125.8, 124.5, 121.2, 113.0, 100.0, 83.7. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 682/683/684/685/686/687 (62/100/81/74/39/19) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₄¹H₂₉¹⁴N₄⁷⁹Cl₂: calc.: 683.1764, found: 683.1765. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3033 (vw), 2202 (w), 1583 (w), 1507 (w), 1483 (w), 1365 (vw), 1314 (w), 1278 (w), 1151 (w), 1097 (w), 1025 (vw), 824 (vw), 751 (w), 722 (vw), 692 (w), 645 (vw), 617 (vw), 535 (vw), 509 (vw).

2-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyrazine (88)

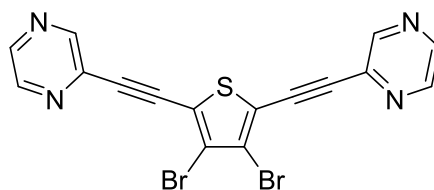
An oven dried Schlenk flask was charged with Pd(PPh₃)₄ (116 mg, 0.100 mmol, 0.01 equiv.) and copper(I) iodide (38.1 mg, 0.200 mmol, 0.02 equiv.). After evacuating/filling with argon (3x), dry toluene (20 mL), dry triethylamine (20 mL), trimethylsilylacetylene (**87**) (1.47 g, 15.0 mmol, 1.50 equiv., 2.1 mL) and 2-chloropyrazine (**86**) (1.15 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv., 0.89 mL) were added consecutively. The mixture was stirred at 80 °C over night. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and filtered through a pad of Celite®. The pad was rinsed with DCM and the filtrate was collected. Solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 10:1) as a colorless oil (1.45 g, 82%). – **R_f** = 0.35 (cyclohexane/ethyl acetate = 10:1). – **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.67 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H, H_{pyrazin}), 8.52 (dd, *J* = 2.5, 1.4 Hz, 1 H, H_{pyrazin}), 8.46 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H, H_{pyrazin}), 0.29 (s, 9 H, H_{TMS}). – **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 147.9, 144.3, 143.0, 140.0, 100.7, 99.9, -0.5.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[159]

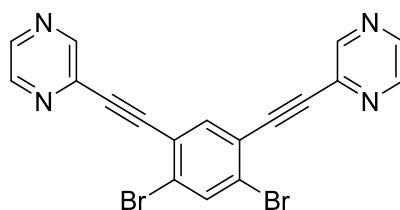
2-Ethynylpyrazine (85c)

A vial was charged with 2-((trimethylsilyl)ethynyl)pyrazine (**88**) (1.23 g, 7.00 mmol, 1.00 equiv.) and potassium carbonate (0.48 g, 3.50 mmol, 0.500 equiv.) and evacuated/flushed with argon (3x). Degassed methanol (14 mL) was added and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. Afterwards, it was poured into 2 N hydrochloric acid and the aqueous layer was extracted with DCM (3x). The combined organic layers were washed with 2 N hydrochloric acid and water and dried over sodium sulfate. Solids were removed by filtration and solvent was removed under reduced pressure. Pale brown solid (728 mg, quant.). – **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.71 (d, *J* = 1.1 Hz, 1 H, H_{pyrazin}), 8.56 (dd, *J* = 2.4, 1.1 Hz, 1 H, H_{pyrazin}), 8.52 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H, H_{pyrazin}), 3.34 (s, 1 H, H_{CCH}). – **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 148.2, 144.6, 143.7, 139.4, 81.3, 80.2.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[159]

2,2'-((3,4-Dibromothiophene-2,5-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (76ac):

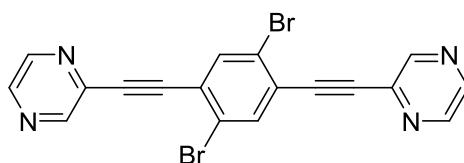
Tetrabromothiophene (**85a**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.), 2-ethynylpyrazine (**85c**) (109 mg, 1.05 mmol, 2.10 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (5.8 mg, 0.005 mmol, 1 mol%) and copper(I)iodide (1.9 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at 80°C. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate 3:1). Yellow solid (149 mg, 67%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate 3:1): 0.26. – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.82 (d, 2 H, *J* = 1.51 Hz, H_{pyr}), 8.63 (dd, 2 H, *J* = 2.54 Hz, 1.51 Hz, H_{pyr}), 8.55 (d, 2 H, *J* = 2.54 Hz, H_{pyr}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.2, 145.0, 143.9, 139.4, 121.7, 121.6, 95.8, 84.0. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 444/446/448 (54/100/60) [M⁺], 391/393/395 (7/14/8) [C₁₃H₃Br₂N₃S⁺], 387/389 (7/6) [C₁₆H₇BrN₄S⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₆¹H₆⁷⁹Br₂³²S¹⁴N₄: calc.: 443.8680, found: 443.8677. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (vw), 2201 (vw), 1957 (vw), 1562 (vw), 1516 (m), 1502 (w), 1479 (vw), 1464 (w), 1454 (w), 1394 (w), 1315 (w), 1259 (vw), 1178 (vw), 157 (w), 1136 (s), 1055 (w), 1011 (m), 872 (w), 850 (m), 769 (vw), 746 (vw), 710 (w), 631 (vw).

2,2'-((4,6-Dibromo-1,3-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (76bc):

1,5-Dibromo-2,4-diiodobenzene (**75b**) (244 mg, 0.500 mmol, 1.00 equiv.), 2-ethynylpyrazine (**85c**) (109 mg, 1.05 mmol, 2.10 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (5.8 mg, 0.005 mmol, 1 mol%) and copper(I)iodide (1.9 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at room

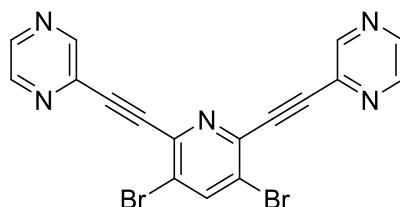
temperature. The product was precipitated by the addition DCM and an excess of diethyl ether, separated by filtration and washed with diethyl ether and methanol. After drying it was obtained as a white solid (178 mg, 81%). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.82 (d, 2 H, *J* = 1.53 Hz, H_{Pyr}), 8.62 (dd, 2 H, *J* = 2.52 Hz, 1.53 Hz, H_{Pyr}), 8.55 (d, 2 H, *J* = 2.52 Hz, H_{Pyr}), 7.98 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.88 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}) – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.0, 144.7, 143.5, 139.6, 137.7, 136.3, 127.2, 123.6, 91.4, 89.3. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 438/440/442 (45/100/45) [M⁺], 385/387/389 (7/14/8) [C₁₅H₅Br₂N₃⁺], 332/334/336 (6/10/6) [C₁₂H₂Br₂N₂⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₈¹H₈⁷⁹Br₂¹⁴N₄: calc.: 437.9116, found: 437.9108. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3076 (vw), 3039 (vw), 3001 (vw), 2216 (vw), 1560 (vw), 1514 (vw), 1462 (m), 1396 (w), 1284 (vw), 1252 (vw), 1186 (vw), 1157 (vw), 1140 (w), 1051 (w), 1012 (m), 968 (vw), 912 (vw), 874 (vw), 847 (m), 793 (vw), 750 (vw), 733 (vw), 702 (vw), 627 (vw).

2,2'-((2,5-Dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (76cc):



1,4-Dibromo-2,5-diiodobenzene (**75c**) (244 mg, 0.500 mmol, 1.00 equiv.), 2-ethynylpyrazine (**85c**) (109 mg, 1.05 mmol, 2.10 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (5.8 mg, 0.005 mmol, 1 mol%) and copper(I)iodide (1.9 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) were reacted according to *GP1* for 18 h at room temperature. The product was precipitated by the addition DCM and an excess of diethyl ether, separated by filtration and washed with diethyl ether and methanol. White solid (175 mg, 80%). – **MP** [°C]: 274 (decomposition, methanol). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.83 (d, 2 H, *J* = 1.49 Hz, H_{Pyr}), 8.64 (dd, 2 H, *J* = 2.52 Hz, 1.49 Hz, H_{Pyr}), 8.56 (d, 2 H, *J* = 2.52 Hz, H_{Pyr}), 7.91 (s, 2 H, H_{C₆Br₂CHC}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound even at 80 °C in bromobenzene or DMSO. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 438/440/442 (44/100/43) [M⁺], 385/387/389 (6/16/7) [C₁₅H₅Br₂N₃⁺], 332/334/336 (5/8/5) [C₁₂H₂Br₂N₂⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₈¹H₈⁷⁹Br₂¹⁴N₄: calc.: 437.9116, found: 437.9109. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 (vw), 2227 (vw), 1568 (vw), 1514 (vw), 1481 (vw), 1394 (vw), 1358 (vw), 1290 (vw), 1279 (vw), 1176 (vw), 1150 (vw), 1136 (vw), 1068 (vw), 1049 (vw), 1011 (vw), 945 (vw), 883 (vw), 850 (vw), 752 (vw), 735 (vw), 702 (vw), 633 (vw).

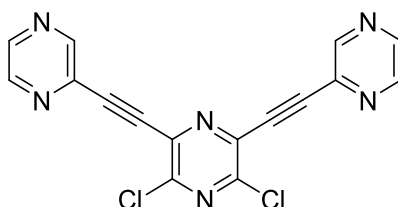
2,2'-((3,5-Dibromopyridine-2,6-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (76dc):



2,3,5,6-Tetrabromopyridine (**75d**) (197 mg, 0.500 mmol, 1.00 equiv.), 2-ethynylpyrazine (**85c**) (130 mg, 1.25 mmol, 2.50 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (11,6 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (3.8 mg, 0.02 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 3 d at room temperature. The product was precipitated by the addition DCM and an excess of diethyl ether, separated by filtration and washed with diethyl ether and methanol. After drying it was obtained as a white solid (152 mg, 69%). – **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.91 (d, 2 H, *J* = 1.51 Hz, H_{Pyr}), 8.68 (dd, 2 H, *J* = 2.48 Hz, 1.51 Hz, H_{Pyr}), 8.62 (d, 2 H, *J* = 2.48 Hz, H_{Pyr}), 8.35 (s, 1 H, H_{Py}) – **¹³C-NMR**

could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (EI), m/z [%]: 439/441/443 (52/100/54) [M^+], 387/389/391 (18/26/12) [$C_{14}H_5Br_2N_4^+$]. – **HR-MS**: $^{12}C_{17}^{1}H_7^{79}Br_2^{14}N_5$: calc.: 437.9068, found: 438.9057. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3076 (vw), 3022 (vw), 2227 (vw), 1564 (vw), 1516 (vw), 1460 (vw), 1414 (vw), 1362 (vw), 1294 (vw), 1223 (vw), 1146 (vw), 1053 (vw), 1009 (vw), 982 (vw), 937 (vw), 845 (vw), 800 (vw), 746 (vw), 696 (vw), 638 (vw).

2,2'-((3,5-Dichloropyrazine-2,6-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (76ec):

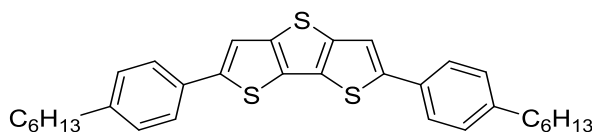


2,5-Dibromo-3,6-dichloropyrazine (**75e**) (153 mg, 0.500 mmol, 1.00 equiv.), 2-ethynylpyrazine (**85c**) (115 mg, 1.10 mmol, 2.20 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (11.6 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (3.8 mg, 0.02 mmol, 4 mol%) were reacted according to *GP1* for 2 d at room temperature. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate 1:1). Pale brown solid (132 mg, 75%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate 1:1): 0.33. – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.89 (d, 2 H, J = 1.51 Hz, H_{Pyr}), 8.68 (dd, 2 H, J = 2.52 Hz, 1.51 Hz, H_{Pyr}), 8.62 (d, 2 H, J = 2.52 Hz, H_{Pyr}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.7, 148.5, 145.2, 144.7, 138.7, 136.1, 93.7, 85.4. – **MS** (70 eV, EI), m/z [%]: 352/353/354/355/356 (100/65/91/41/33) [M^+ , $M+H^+$], 317/319 (21/12) [$M-Cl^+$], 300/302 (62/34) [$C_{13}H_3Cl_2N_5^+$], 246/248 (19/17) [$C_{10}Cl_2N_4^+$]. – **HR-MS**: $^{12}C_{16}^{1}H_6^{14}N_6^{35}Cl_2$: calc.: 352.0031, found: 352.0022. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3088 (vw), 3039 (vw), 2226 (vw), 1562 (vw), 1516 (vw), 1460 (m), 1398 (m), 1362 (m), 1250 (vw), 1200 (vw), 1157 (w), 1146 (w), 1111 (m), 1057 (w), 1018 (w), 1016 (w), 862 (w), 825 (vw), 750 (vw), 708 (vw), 690 (vw), 640 (vw).

General procedure for C-S coupling/cyclisation reactions (GP3):

The respective halogenated bisalkyne (1.00 equiv.), potassium thioacetate (2.40 equiv.), potassium phosphate (2.80 equiv.), the respective palladium(0) precursor (0.10 equiv.) and 1,1'-bis(di-isopropylphosphino)ferrocene (0.12 equiv.) were dissolved in a mixture of dry toluene and acetone (v/v = 5:1; 20 mL/mmol) under argon and stirred for the given time at the given temperature. After cooling down to room temperature, the mixture was poured onto a pad of Celtie®, which was rinsed with DCM or boiling bromobenzene. The products were isolated either by precipitation and filtration or by column chromatography.

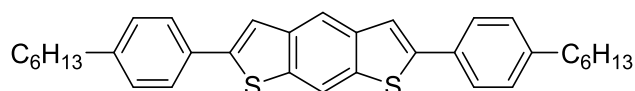
2,6-Bis(4-hexylphenyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (77aa):



3,4-Dibromo-2,5-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)thiophene (**76aa**) (0,200 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 16 h at 130 °C. The Celtie®-pad was rinsed with DCM and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by

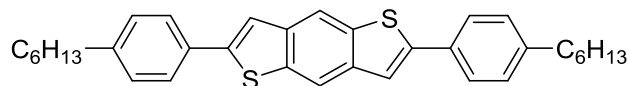
filtration and repeatedly washed with diethyl ether. Pale yellow solid (57.3 mg, 55%). – **Mp**: 213 °C. – **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.55 (d, 4 H, *J* = 8.12 Hz, H_{C₆H₄}), 7.46 (s, 2 H, H_{Tp}), 7.22 (d, 4 H, *J* = 8.12 Hz, H_{C₆H₄}), 2.63 (t, 4 H, *J* = 7.61 Hz, H_{ArCH₂}), 1.69 – 1.59 (m, 4 H, H_{CH₂CH₂}), 1.40 – 1.27 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.94 – 0.85 (m, 6 H, H_{CH₃}). – **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.4, 143.2, 141.7, 132.2, 130.2, 129.4, 125.8, 116.3, 35.9, 32.0, 31.6, 29.2, 22.9, 14.4. – **MS** (95 eV, EI), *m/z* [%]: 516/517/518 (100/37/20) [M⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₂¹H₃₆³²S₃: calc.: 516.1974, found: 516.1975. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3021 (vw), 2954 (w), 2918 (m), 2847 (w), 1897 (vw), 1522 (w), 1482 (w), 1465 (w), 1363 (w), 1317 (vw), 1173 (vw), 1120 (w), 1012 (vw), 964 (w), 828 (w), 804 (s), 722 (w), 683 (vw), 639 (vw), 597 (m), 552 (w).

2,6-Bis(4-hexylphenyl)benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene (77ba):

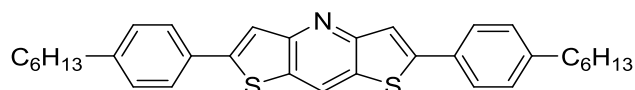


4,4'-((4,6-Dibromo-1,3-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(hexylbenzene) (**76ba**) (0,200 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 24 h at 130 °C. The Celtie®-pad was rinsed with boiling bromobenzene and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether. Off-white solid (65.3 mg, 64%). – **Mp**: 392 °C (decomposition). – **¹H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.18 (s, 1 H, H_{C₆H₂S₂}), 8.08 (s, 1 H, H_{C₆H₂S₂}), 7.59 (d, 4 H, *J* = 8.26 Hz, H_{C₆H₄}), 7.53 (s, 2 H, H_{Tp}), 7.20 (d, 4 H, *J* = 8.26 Hz, H_{C₆H₄}), 2.58 (t, 4 H, *J* = 7.78 Hz, H_{ArCH₂}), 1.59 – 1.53 (m, 4 H, H_{CH₂CH₂}), 1.32 – 1.21 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.84 – 0.79 (m, 6 H, H_{CH₃}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 510/511/512 (100/39/14) [M⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₄¹H₃₈³²S₂: calc.: 510.2409, found: 510.2411. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3021 (vw), 2955 (w), 2918 (m), 2848 (w), 1537 (vw), 1497 (w), 1465 (w), 1425 (w), 1376 (vw), 1259 (w), 1124 (w), 1014 (vw), 939 (w), 888 (w), 861 (m), 829 (w), 808 (m), 729 (w), 597 (vw), 506 (w).

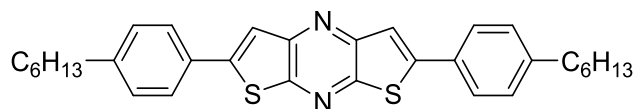
2,6-Bis(4-hexylphenyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (77ca):



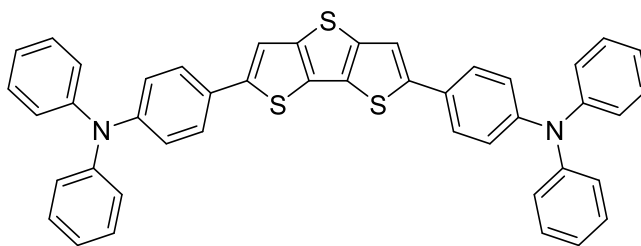
4,4'-((2,5-Dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(hexylbenzene) (**76ca**) (0.200 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 24 h at 130 °C. The Celtie®-pad was rinsed with boiling bromobenzene and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether and methanol. Bright yellow solid (66.5 mg, 65%). – **Mp** [°C]: 389 °C (decomposition, diethyl ether). – **¹H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.13 (s, 2 H, H_{C₆H₂S₂}), 7.59 (d, 4 H, *J* = 8.37 Hz, H_{C₆H₄}), 7.50 (s, 2 H, H_{Tp}), 7.20 (d, 4 H, *J* = 8.37 Hz, H_{C₆H₄}), 2.58 (t, 4 H, *J* = 7.89 Hz, H_{ArCH₂}), 1.60 – 1.54 (m, 4 H, H_{CH₂CH₂}), 1.28 – 1.20 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.84 – 0.79 (m, 6 H, H_{CH₃}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound even at 80 °C in bromobenzene. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 510/511/512 (100/41/18) [M⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₄¹H₃₈³²S₂: calc.: 510.2409, found: 510.2409. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3022 (vw), 2954 (w), 2918 (m), 2848 (m), 1900 (vw), 1743 (vw), 1542 (vw), 1501 (w), 1465 (w), 1414 (w), 1331 (w), 1237 (w), 1178 (w), 1123 (w), 1065 (w), 1015 (vw), 938 (w), 868 (s), 828 (w), 808 (s), 722 (w), 700 (w), 653 (w), 633 (vw), 566 (vw).

2,6-Bis(4-hexylphenyl)dithieno[3,2-b:2',3'-e]pyridine (77da):

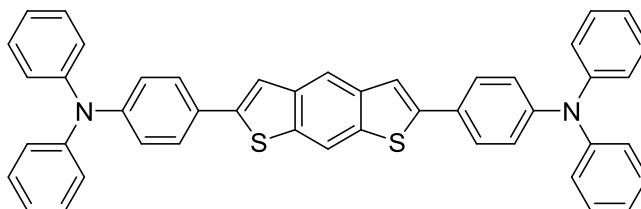
3,5-Dibromo-2,6-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)pyridine (**76da**) (0,200 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 16 h at 130 °C. The Celtie®-pad was rinsed with boiling bromobenzene and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether. White solid (69.3 mg, 69%). – **Mp**: 346 °C (decomposition). – **¹H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.47 (s, 1 H, H_{Py}), 7.66 (s, 2 H, H_{TP}), 7.64 (d, 4 H, *J* = 8.15 Hz, H_{C6H4}), 7.22 (d, 4 H, *J* = 8.15 Hz, H_{C6H4}), 2.59 (t, 4 H, *J* = 7.54 Hz, H_{ArCH2}), 1.62 – 1.52 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), 1.33 – 1.21 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.85 – 0.79 (m, 6 H, H_{CH3}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 511/512/513 (100/38/17) [M⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₃¹H₃₇³²S₂¹⁴N: calc.: 511.2362, found: 511.2364. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3022 (vw), 2951 (w), 2918 (m), 2847 (w), 1564 (vw), 1546 (vw), 1496 (w), 1465 (w), 1409 (vw), 1371 (w), 1300 (w), 1247 (vw), 1176 (vw), 1124 (vw), 1014 (vw), 1000 (w), 936 (vw), 879 (s), 843 (w), 819 (m), 754 (w), 722 (w), 666 (w), 634 (vw), 600 (vw), 505 (w).

2,6-Bis(4-hexylphenyl)dithieno[2,3-b:3',2'-e]pyrazine (77ea):

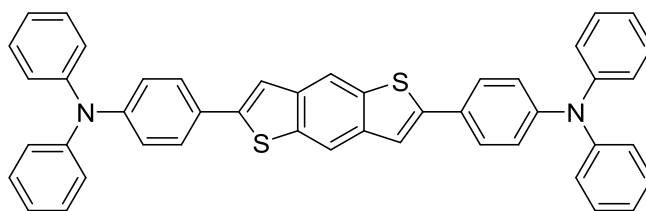
2,6-Dichloro-3,5-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)pyrazine (**76ea**) (0,100 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(tri-*o*-tolylphosphine)palladium(0) as palladium(0) precursor for 4 h at 120 °C. The Celtie®-pad was rinsed with DCM and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether. Pale yellow solid (34.6 mg, 67%). – **Mp**: 177 °C. – **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.73 (d, 4 H, *J* = 8.15 Hz, H_{C6H4}), 7.71 (s, 2 H, H_{TP}), 7.32 (d, 4 H, *J* = 8.15 Hz, H_{C6H4}), 2.68 (t, 4 H, *J* = 7.69 Hz, H_{ArCH2}), 1.69 – 1.62 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), 1.41 – 1.29 (m, 12 H, H_{Alkyl}), 0.93 – 0.86 (m, 6 H, H_{CH3}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 152.4, 149.9, 148.8, 145.9, 131.3, 129.8, 126.9, 117.4, 36.3, 32.3, 31.9, 29.5, 23.2, 14.4. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 512/513/514/515 (13/26/17/22) [M⁺, M+H⁺], 531/532 (100/33) [M+H₃O⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₃₂¹H₃₇¹⁴N₂³²S₂: calc.: 513.2393, found: 513.2392. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (w), 2851 (w), 1563 (vw), 1494 (w), 1454 (vw), 1411 (vw), 1377 (vw), 1326 (vw), 1269 (w), 1226 (w), 1196 (w), 1124 (vw), 1047 (w), 1018 (vw), 936 (vw), 829 (w), 808 (w), 767 (w), 727 (vw), 699 (w), 658 (vw), 634 (vw).

4,4'-(Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene-2,6-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (77ab):

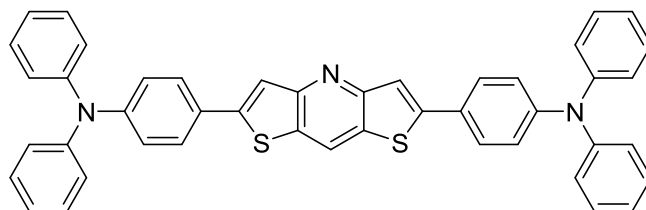
4,4'-((3,4-Dibromothiophene-2,5-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (**76ab**) (0,100 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 18 h at 130 °C. The product was isolated by filtration through a short column (SiO₂, cyclohexane). Yellow solid (40.4 mg, 59%). – **R_f** (cyclohexane): 0.08. – **Mp**: 268 °C (decomposition). – **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.56 (d, 4 H, *J* = 8.78 Hz, H_{C6H4}), 7.49 (s, 2 H, H_{TP}), 7.33 (dd, 8 H, *J* = 8.63 Hz, 7.39 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.17 (dd, 8 H, *J* = 8.63 Hz, 1.13 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.13 – 7.09 (m, 8 H, H_{NCCHCHCH}, H_{C6H4}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 682/683/684/685 (100/62/70/43) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₄¹H₃₀³²S₃¹⁴N₂: calc.: 682.1566, found: 682.1567. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (w), 2851 (w), 1584 (m), 1519 (w), 1479 (m), 1325 (w), 1269 (m), 1172 (w), 1111 (w), 1075 (w), 1027 (w), 963 (w), 892 (w), 835 (w), 804 (w), 750 (m), 724 (w), 692 (s), 635 (w), 618 (w), 597 (w), 549 (w), 511 (m). **Crystals** suitable for X-ray analysis were obtained from a solution of **7b** in THF by slow evaporation of the solvent.

4,4'-(Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (77bb):

4,4'-((4,6-Dibromo-1,3-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (**76bb**) (0,050 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(tri-*o*-tolylphosphine)palladium(0) as palladium(0) precursor for 8 h at 120 °C. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 50:1). Yellow solid (24.3 mg, 72%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate 50:1): 0.26. – **Mp**: 264 °C. – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.18 (s, 1 H, H_{C6H2S2}), 8.06 (s, 1 H, H_{C6H2S2}), 7.59 (d, 4 H, *J* = 8.76 Hz, H_{C6H4}), 7.48 (s, 2 H, H_{TP}), 7.29 (dd, 8 H, *J* = 8.46 Hz, 7.40 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.15 (dd, 8 H, *J* = 8.46 Hz, 1.12 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.11 (d, 4 H, *J* = 8.76 Hz, H_{C6H4}), 7.07 (td, 4 H, *J* = 7.40 Hz, 1.12 Hz, H_{NCCHCHCH}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.3, 147.6, 143.8, 139.3, 136.7, 129.6, 128.2, 127.4, 125.0, 123.6, 123.5, 118.1, 117.2, 115.4. – **MS** (+ESI, MeCN), *m/z* [%]: 676/677/678 (100/55/24) [M⁺], 338.1/338.6/339.1 (58/31/13) [M²⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₆¹H₃₂³²S₂¹⁴N₂: calc.: 676.2007, found: 676.2003. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3020 (vw), 1583 (vw), 1537 (vw), 1484 (w), 1425 (vw), 1326 (vw), 1315 (vw), 1273 (w), 1173 (vw), 1113 (vw), 1076 (vw), 1026 (vw), 937 (vw), 880 (vw), 835 (vw), 812 (vw), 748 (w), 694 (w), 619 (vw). **Crystals** suitable for X-ray analysis were obtained from a solution of **8b** in chloroform by slow evaporation of the solvent.

4,4'-(Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (77cb):

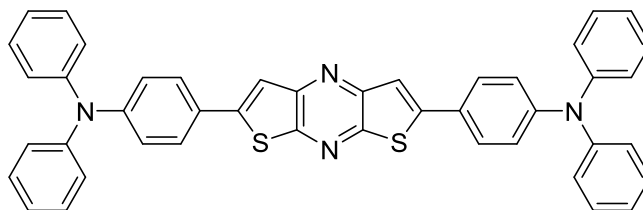
4,4'-((2,5-dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (**76cb**) (77.1 mg, 0.100 mmol, 1.00 equiv.) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 18 h at 130 °C. After cooling down to room temperature, the mixture was poured onto a pad of Celtie® which was rinsed with chloroform. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether and methanol. Additionally, it was recrystallized from THF/diethyl ether and dried under high vacuum at 250 °C. Yellow solid (49.1 mg, 73%). – **MP** [°C]: 291 (THF). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.13 (s, 2 H, H_{Core}), 7.59 (d, 4 H, *J* = 8.66 Hz, H_{NPh3}), 7.49 (s, 2 H, H_{Core}), 7.29 (dd, 8 H, *J* = 8.41, 7.45 Hz, H_{NPh3}), 7.15 (dd, 8 H, *J* = 8.59, 1.06 Hz, H_{NPh3}), 7.11 (d, 4 H, *J* = 8.59 Hz, H_{NPh3}), 7.07 (td, 4H, *J* = 7.45, 1.06 Hz, H_{NPh3}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, C₆D₅Br + 10 % CD₂Cl₂, 80 °C): δ [ppm] = 148.0, 147.4, 144.2, 138.6, 137.0, 129.3, 128.2, 127.3, 124.8, 123.4, 123.2, 117.5, 116.2. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 676/677/678/679 (100/96/49/39) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₆¹H₃₂³²S₂¹⁴N₂: calc.: 676.2001, found: 676.1998. – **EA**: C₄₆H₃₂N₂S₂: calc.: 4.14 N 81.62 C 4.77 H 9.47 S, found: 4.20 N 81.42 C 4.92 H 9.31 S. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (vw), 3024 (vw), 1938 (vw), 1855 (vw), 1790 (vw), 1720 (vw), 1585 (w), 1485 (w), 1327 (vw), 1315 (vw), 1271 (w), 1174 (vw), 1155 (vw), 1109 (vw), 1062 (vw), 1028 (vw), 935 (vw), 862 (vw), 815 (w), 754 (w), 723 (vw), 692 (m), 654 (vw), 615 (vw). – **Crystals** suitable for X-ray diffraction were obtained by diffusion of methanol into a solution of the compound dissolved in THF.

4,4'-(Bithieno[3,2-b:2',3'-e]pyridine-2,6-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (77db):

4,4'-((3,5-Dibromopyridine-2,6-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (**76db**) (0,100 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 24 h at 130 °C. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 20:1). Yellow solid (55.2 mg, 81%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate 20:1): 0.16. – **Mp**: 253 °C (decomposition). – **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.50 (s, 1 H, H_{Py}), 7.67 – 7.64 (m, 6 H, H_{C6H4}, H_{TP}), 7.34 – 7.29 (m, 8 H, H_{NCCHCHCH}), 7.15 (d, 8 H, *J* = 7.96 Hz, H_{NCCHCHCH}), 7.12 – 7.09 (m, 8 H, H_{NCCHCHCH}, H_{C6H4}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 677/678/679/680 (64/100/51/23) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₅¹H₃₂³²S₂¹⁴N₃: calc.: 678.2032, found: 678.2035. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3028 (vw), 1586 (w), 1487 (w), 1378 (vw), 1326 (vw), 1269 (w), 1197 (vw), 1176 (vw), 1074 (vw), 1028 (vw), 999 (vw), 895 (vw), 813 (vw), 750 (w), 726 (vw), 692 (w), 635

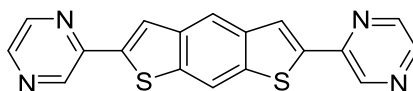
(vw), 618 (vw), 563 (vw), 506 (w). **Crystals** suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a solution of **9b** in DCM with diethyl ether.

4,4'-(Dithieno[2,3-b:3',2'-e]pyrazine-2,6-diyl)bis(N,N-diphenylaniline) (77eb):

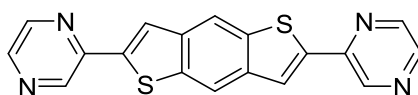


4,4'-((3,5-Dichloropyrazine-2,6-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(N,N-diphenylaniline) (**76eb**) (0,100 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(tri-*o*-tolylphosphine)palladium(0) as palladium(0) precursor for 16 h at 120°C. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate 10:1). Brown solid (51.6 mg, 76%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate = 10:1): 0.42. – **Mp**: 212 °C (decomposition). – **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.66 (d, 4 H, *J* = 8.71 Hz, H_{C6H4}), 7.61 (s, 2 H, H_{TP}), 7.34 – 7.31 (m, 8 H, H_{NCCCHCHCH}), 7.16 (d, 8 H, *J* = 7.61 Hz, H_{NCCCHCHCH}), 7.12 (t, 4 H, *J* = 7.41 Hz, H_{NCCCHCHCH}), 7.10 (d, 4 H, *J* = 8.71 Hz, H_{C6H4}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (+FAB), *m/z* [%]: 678/679/680/681 (86/100/61/31) [M⁺, M+H⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₄₄¹H₃₁³²S₂¹⁴N₄: calc.: 679.1985, found: 679.1982. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3033 (vw), 1586 (vw), 1485 (vw), 1323 (vw), 1326 (vw), 1265 (vw), 1177 (vw), 1074 (vw), 1046 (vw), 818 (vw), 750 (vw), 724 (vw), 694 (w), 635 (vw), 618 (w), 565 (vw), 511 (vw).

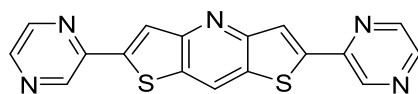
2,6-Di(pyrazin-2-yl)benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene (77bc):



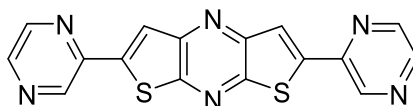
2,2'-((4,6-Dibromo-1,3-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (**76bc**) (0,200 mmol) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 24 h at 130 °C. The Celtie®-pad was rinsed with boiling bromobenzene and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether. Off-white solid (30.4 mg, 44%). – thermal decomposition at 372 °C. – **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 9.47 (d, 2 H, *J* = 1.52 Hz, H_{pyr}), 8.74 (d, 1 H, *J* = 0.80 Hz, H_{C6H2S2}) 8.71 (dd, 2 H, *J* = 2.54 Hz, 1.52 Hz, H_{pyr}), 8.63 (d, 2 H, *J* = 2.54 Hz, H_{pyr}), 8.50 (s, 2 H, H_{TP}), 8.49 (d, 1 H, *J* = 0.80 Hz, H_{C6H2S2}) – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 346/347/348 (96/21/12) [M⁺], 293 (18) [C₁₇H₇N₃S₂⁺], 266 (25) [C₁₄H₆N₂S₂⁺], 240 (36) [C₁₂H₄N₂S₂⁺], 203/204 (54/100) [C₉H₃N₂S₂⁺/C₉H₄N₂S₂⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₈¹H₁₀³²S₂¹⁴N₄: calc.: 346.0347, found: 346.0341. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (vw), 1545 (vw), 1516 (vw), 1462 (vw), 1406 (w), 1308 (w), 1279 (vw), 1250 (vw), 1159 (vw), 1134 (w), 1053 (vw), 1011 (w), 955 (w), 891 (vw), 868 (vw), 849 (w), 823 (w), 746 (vw), 731 (vw), 700 (vw), 685 (vw).

2,6-Di(pyrazin-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (77cc):

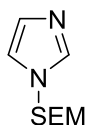
2,2'-((2,5-Dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (**76cc**) (88.0 mg, 0.200 mmol, 1.00 equiv.) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 18 h at 130 °C. The Celtie®-pad was rinsed with boiling bromobenzene and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether. Yellow solid (39.3 mg, 57%). – **MP** [°C]: 398 °C (decompositio, diethyl ether). – **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 9.48 (d, 2 H, *J* = 1.52 Hz, H_{Pyr}), 8.72 (dd, 2 H, *J* = 2.54 Hz, 1.52 Hz, H_{Pyr}), 8.63 (d, 2 H, *J* = 2.54 Hz, H_{Pyr}), 8.61 (s, 2 H, H_{C6H2S2}), 8.45 (s, 2 H, H_{TP}). **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound even at 80 °C in bromobenzene or DMSO. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 346/347/348 (100/21/10) [M⁺], 293 (13) [C₁₇H₇N₃S₂⁺], 266 (18) [C₁₄H₆N₂S₂⁺], 240 (15) [C₁₂H₄N₂S₂⁺], 203/204 (16/25) [C₉H₃N₂S₂⁺/C₉H₄N₂S₂⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₈¹H₁₀³²S₂¹⁴N₄: calc.: 346.0347, found: 346.0336. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (vw), 1576 (vw), 1551 (w), 1516 (w), 1470 (w), 1408 (m), 1394 (w), 1336 (w), 1308 (w), 1267 (vw), 1250 (w), 1196 (vw), 1138 (w), 1059 (w), 1011 (m), 955 (w), 891 (vw), 868 (m), 849 (m), 833 (w), 823 (w), 754 (vw), 692 (vw), 654 (vw).

2,6-Di(pyrazin-2-yl)dithieno[3,2-b:2',3'-e]pyridine (77dc):

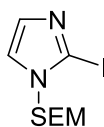
3,5-Dibromo-2,6-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)pyridine (**76dc**) (88.1 mg, 0,200 mmol, 1.00 equiv.) was reacted as described in *GP3* using bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) as palladium(0) precursor for 24 h at 130 °C. The Celtie®-pad was rinsed with boiling bromobenzene and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with diethyl ether. Off-white solid (37.7 mg, 54%). – thermal decomposition at 403 °C. – **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 9.62 (d, 2 H, *J* = 1.50 Hz, H_{Pyr}), 9.24 (s, 1 H, H_{Py}), 8.76 (dd, 2 H, *J* = 2.43 Hz, 1.50 Hz, H_{Pyr}), 8.70 (d, 2 H, *J* = 2.43, H_{Pyr}), 8.62 (s, 2 H, H_{TP}) – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 347/348/349 (100/46/19) [M⁺, M+1⁺], 331 (82) [M-NH₂⁺], 295 (37) [C₁₃H₅N₅S₂⁺], 241 (28) [C₁₁H₃N₃S₂⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₇¹H₉³²S₂¹⁴N₅: calc.: 347.0299, found: 347.0296. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (vw), 3037 (vw), 1543 (vw), 1520 (vw), 1498 (vw), 1460 (vw), 1404 (vw), 1373 (vw), 1304 (vw), 1265 (vw), 1159 (vw), 1140 (vw), 1053 (vw), 1011 (vw), 953 (vw), 897 (vw), 829 (vw), 748 (vw), 739 (vw), 675 (vw), 652 (vw).

2,6-Di(pyrazin-2-yl)dithieno[2,3-b:3',2'-e]pyrazine (77ec):

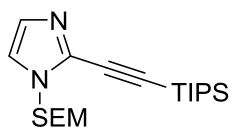
2,2'-((3,5-Dichloropyrazine-2,6-diyl)bis(224ethyne-2,1-diyl))dipyrazine (**76ec**) (35.3 mg, 0,100 mmol, 1.00 equiv.) was reacted as described in *GP3* using bis(tri-*o*-tolylphosphine)palladium(0) as palladium(0) precursor for 16 h at 120°C. The Celtie®-pad was rinsed with boiling bromobenzene and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The product was precipitated by the addition of diethyl ether, separated by filtration and repeatedly washed with DCM and diethyl ether. Pale green solid (16,4 mg, 47%). – **Mp**: 384 °C (decomposition). – **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 9.68 (d, 2 H, *J* = 1.57 Hz, H_{pyr}), 8.79 (dd, 2 H, *J* = 2.49 Hz, 1.57 Hz, H_{pyr}), 8.74 (d, 2 H, *J* = 2.49 Hz, H_{pyr}), 8.71 (s, 2 H, H_{tp}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound. – **MS** (EI), *m/z* [%]: 348/349/350 (100/20/12) [M⁺], 332 (82) [M-NH₂⁺], 295 (18) [C₁₃H₅N₅S₂⁺], 242 (28) [C₁₀H₂N₄S₂⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₆¹H₈³²S₂¹⁴N₆; calc.: 347.0252, found: 348.0248. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3068 (vw), 3035 (vw), 1539 (vw), 1518 (vw), 1504 (vw), 1462 (vw), 1400 (vw), 1325 (vw), 1284 (vw), 1246 (vw), 1209 (vw), 1161 (vw), 1138 (vw), 1059 (vw), 1012 (w), 957 (vw), 904 (vw), 843 (w), 825 (w), 773 (vw), 733 (vw), 698 (vw), 667 (vw), 648 (vw).

1-((2-(Trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (100)

Under argon atmosphere, sodium hydride (0.33 g of 60 wt% suspension in mineral oil, 8.25 mmol, 1.10 equiv.) was placed in an oven dried Schlenk flask equipped with a rubber septum and dry THF (8 mL) was added. The stirred mixture was cooled down to 0 °C and imidazole (0.511 g, 7.50 mmol, 1.00 equiv.) dissolved in THF (2 mL) was added dropwise within 5 min *via* syringe. The cooling bath was removed and the mixture was stirred for 15 min at ambient temperature. Then it was cooled down to 0 °C again and (2-(chloromethoxy)ethyl)trimethylsilane (1.50 g, 9.00 mmol, 1.20 equiv., 1.60 mL) was added dropwise within 3 min *via* syringe. After maintaining the mixture at 0 °C for additional 15 min, the cooling bath was removed and stirring was continued over night. Afterwards, the reaction was quenched by the addition of water, the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x) and the combined organic layers were washed with brine (3x). After removal of the solvent under reduced pressure, the product was first purified by column chromatography (SiO₂, DCM to ethanol) and, after removal of the solvent of the product containing fraction, dissolved in ethyl acetate and filtered through a pad of Celtie® to remove a solid impurity, which could not be removed by column chromatography. Colorless Oil (1.16 g, 78%). – **R_f** > 0.9 (ethanol). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.59 (s, 1 H, H_{im}), 7.09 (m, 1 H, H_{im}), 7.03 (m, 1 H, H_{im}), 5.26 (s, 2 H, H_{imCH₂O}), 3.47 (m, 2 H, H_{CH₂CH₂}), 0.89 (m, 2 H, H_{CH₂CH₂}), 0.04 (s, 9H, H_{TMS}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137.4, 130.1, 118.8, 75.9, 66.4, 17.7, 1.5. – **MS** (70 eV, EI), *m/z* [%]: 199 (1) [M+H⁺], 155 (15) [(C₆H₁₁N₂O₂Si)⁺], 140 (13) [(C₇H₁₂N₂O)⁺], 125 (15) [(C₆H₉N₂O)⁺], 103 (10) [(C₄H₁₁O₂Si)⁺], 101 (8) [(C₅H₁₃Si)⁺], 82 (34) [(C₄H₆N₂)⁺], 73 (100) [C₃H₉Si]⁺.

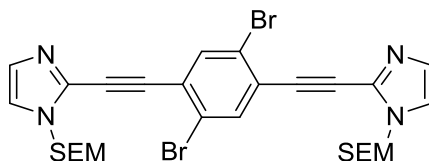
2-Iodo-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (101)

Under argon atmosphere, 1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (**100**) (1.98 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv) was placed in an oven dried Schlenk flask and dry THF (20 mL) was added. The mixture was cooled down to $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and *n*butyl lithium (11.0 mmol, 1.10 equiv., 4.40 mL, 2.5 M solution in hexanes) was added dropwise. After stirring at $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h, iodine (5.08 g, 20.0 mmol, 2.00 equiv.) dissolved in THF (10 mL) was added slowly. After stirring at $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min the mixture was allowed to warm up to room temperature and stirring was continued for another 30 min. The reaction was quenched by the addition of an aqueous solution of sodium thiosulfate and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x). The combined organic layers were washed consecutively with an aqueous solution of sodium thiosulfate, water and brine. Solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ethyl acetate = 3:1). White solid (2.47 g, 76%). – R_f = 0.27 (cyclohexane/ethyl acetate = 3:1). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.15 (d, J = 1.4 Hz, 1 H, H_{Im}), 7.12 (d, J = 1.4 Hz, 1 H, H_{Im}), 5.23 (s, 2 H, $\text{H}_{\text{ImCH}_2\text{O}}$), 3.55 – 3.51 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$), 0.94 – 0.90 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$), 0.00 (s, 9H, H_{TMS}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 133.1, 123.3, 89.9, 77.7, 66.6, 17.8, 1.4. – **MS** (70 eV, EI), m/z [%]: 324 (7) [M^+], 281 (15) [$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{OSi}]^+$], 266 (69) [$[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{IN}_2\text{O}]^+$], 251 (11) [$[\text{C}_6\text{H}_8\text{IN}_2\text{O}]^+$], 208 (29) [$[\text{C}_4\text{H}_5\text{IN}_2]^+$], 103 (34) [$[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OSi}]^+$], 101 (18) [$[\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}]^+$], 73 (100) [$[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$]. – **HR-MS**: $^{12}\text{C}_9^{1}\text{H}_{17}^{16}\text{O}^{14}\text{N}_2^{127}\text{I}^{28}\text{Si}$: calc.: 324.0155, found: 324.0155.

2-((Triisopropylsilyl)ethynyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (105)

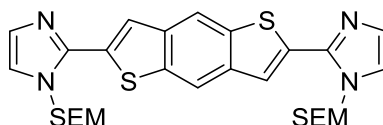
A vial was charged with 2-iodo-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (**101**) (1.27 g, 3.92 mmol, 1.00 equiv.), ethynyltriisopropylsilane (0.79 g, 4.31 mmol, 1.10 equiv., 0.98 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (45.3 mg, 0.0392 mmol, 0.01 equiv.) and copper(I) iodide (14.9 mg, 0.0784 mmol, 0.02 equiv.) and evacuated/flushed with argon (3x). Dry triethylamine (8 mL) was added and the mixture was stirred over night at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afterwards it was allowed to cool down to room temperature and was poured into an aqueous solution of ammonium chloride. The aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were washed with water (3x). Solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ethyl acetate = 5:1). Pale yellow oil (910 mg, 61%). – R_f = 0.20 (cyclohexane/ethyl acetate = 5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.08 (d, J = 1.3 Hz, 1 H, H_{Im}), 7.06 (d, J = 1.3 Hz, 1 H, H_{Im}), 5.40 (s, 2 H, $\text{H}_{\text{ImCH}_2\text{O}}$), 3.54 – 3.49 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$), 1.16 – 1.11 (m, 21 H, H_{TIPS}), 0.91 – 0.86 (m, 3 H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$), -0.03 (s, 9 H, H_{TMS}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 132.4, 130.1, 119.8, 96.2, 95.0, 75.4, 66.5, 18.6, 17.9, 11.2, -1.5. – **MS** (70 eV, EI), m/z [%]: 378/379 (12/4) [M^+], 335/336 (29/10) [$[\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{OSi}_2]^+$], 307/308 (29/9) [$[\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OSi}_2]^+$], 277 (29) [$[\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OSi}]^+$], 265 (39) [$[\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OSi}_2]^+$], 131 (34) [$[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OSi}]^+$], 103 (50) [$[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OSi}]^+$], 73 (100) [$[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$]. – **HR-MS**: $^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{38}^{16}\text{O}^{14}\text{N}_2^{28}\text{Si}_2$: calc.: 378.2523, found: 378.2516.

2,2'-((2,5-Dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole) (106)



A vial was charged with 2-((triisopropylsilyl)ethynyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (**105**) (833 mg, 2.20 mmol, 2.20 equiv.), 1,4-dibromo-2,5-diiodobenzene (**75c**) (488 mg, 1.00 mmol, 1.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (46.2 mg, 0.0400 mmol, 0.04 equiv.) and copper(I) iodide (15.2 mg, 0.0800 mmol, 0.08 equiv.) and evacuated/flushed with argon (3x). Dry triethylamine (3 mL) and tetrabutylammonium fluoride (1 M solution in THF, 3.0 mL, 3.0 mmol, 3.0 equiv.) were added and the solution was degassed by purging with argon for 5 min. Then it was stirred for 20 h at 60 °C. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and was subsequently poured into an aqueous solution of ammonium chloride. The aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were washed with water (3x). Solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 3:2). Off-white solid (422 mg, 62%). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.83 (s, 2 H, H_{C6H2Br2}), 7.21 (d, *J* = 1.2 Hz, 2 H, H_{Im}), 7.17 (d, *J* = 1.2 Hz, 2 H, H_{Im}), 5.53 (s, 4 H, H_{ImCH2O}), 3.62 – 3.57 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), 0.94 – 0.90 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), -0.04 (s, 18 H, H_{TMS}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 136.4, 131.3, 131.2, 125.9, 123.3, 121.0, 89.8, 85.8, 75.6, 66.8, 17.8, -1.4. – **MS** (+ESI, MeOH), *m/z* [%]: 675.1/676.1/677.1/678.1/679.1/680.1 (46/19/100/40/60/22) [M⁺, (M+H)⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₂₈¹H₃₇¹⁶O₂¹⁴N₄²⁸Si₂⁷⁹Br₂: calc.: 675.0822, found: 675.0824.

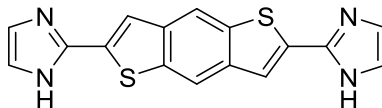
2,6-Bis(1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazol-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (107)



A vial was charged with 2,2'-((2,5-dibromo-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole) (**106**) (271 mg, 0.400 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (110 mg, 0.960 mmol, 2.40 equiv.) and potassium triphosphate (238 mg, 1.12 mmol, 2.80 equiv.). The vial was introduced into an argon filled glove box and bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (23.0 mg, 0.0400 mmol, 0.100 equiv.), dippf (20.1 mg, 0.048 mmol, 0.120 equiv.), toluene (8 mL) and acetone (1.6 mL) were added. The vial was removed from the glove box and the mixture was stirred over night at 100 °C. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature, poured into DCM, silica was added and solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 1:1). White solid (168 mg, 72%). – *R_f* = 0.18 (cyclohexane/ethyl acetate = 1:1). – **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.28 (s, 2 H, H_{Core}), 7.82 (s, 2 H, H_{Core}), 7.17 (d, *J* = 1.2 Hz, 4 H, H_{Im}), 7.13 (d, *J* = 1.2 Hz, 4 H, H_{Im}), 5.50 (s, 4 H, H_{ImCH2O}), 3.72 – 3.67 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), 1.03 – 0.98 (m, 4 H, H_{CH2CH2}), 0.03 (s, 18 H, H_{TMS}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 143.2, 139.4, 137.9, 134.6, 129.5, 123.6, 122.1, 117.5, 76.4, 67.2, 18.4, -1.1. – **MS** (+ESI, MeOH), *m/z* [%]: 1165.4/1166.4/1167.4 (32/28/22) [(2M+H)⁺], 583.2/584.2/585.2 (100/43/25) [(M+H)⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₂₈¹H₃₉¹⁶O₂¹⁴N₄²⁸Si₂³²S₂: calc.: 583.2047, found: 583.2055. – **FTIR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (vw), 2924 (vw), 2893 (vw), 2874 (vw), 1753 (vw), 1709 (vw),

1624 (vw), 1583 (vw), 1502 (vw), 1468 (vw), 1439 (vw), 1369 (vw), 1292 (vw), 1202 (vw), 1182 (vw), 1072 (w), 1028 (vw), 935 (vw), 903 (vw), 858 (w), 831 (w), 756 (vw), 733 (vw), 714 (vw), 690 (vw), 654 (vw), 609 (vw).

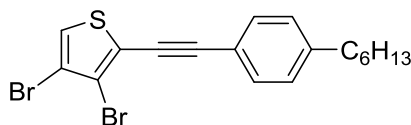
2,6-Di(1H-imidazol-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (99)



2,6-Bis(1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazol-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (**107**) (119 mg, 0.200 mmol, 1.00 equiv.) was placed in a round bottomed flask equipped with a reflux condenser. Ethanol (3 mL) and 5 N hydrochloric acid (6 mL) were added and the mixture was heated to 100 °C for 3 h. After cooling down to room temperature, the mixture was slowly added to an aqueous solution of sodium carbonate. The formed precipitate was collected by filtration through a pad of Celtie®, which was repeatedly rinsed with water, methanol and DCM. The product was extracted from the Celtie® pad by rinsing with warm ethanol and obtained as an off-white solid after removal of the solvent under reduced pressure (62.5 mg, 97%). – **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 12.87 (br, 2 H, H_{NH}), 8.44 (s, 2 H, H_{Core}), 7.83 (s, 2 H, H_{Core}), 7.33 (br, 2 H, H_{Im}), 7.05 (br, 2 H, H_{Im}). – **MS** (+ESI, MeCN), *m/z* [%]: 441.3/442.3 (24/7), 323.0/324.0/325.0 (100/20/11) [(M+H)⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₁₆¹H₁₁⁴N₄³²S₂: calc.: 323.0420, found: 323.0420. – **FTIR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3111 (vw), 2278 (vw), 1724 (vw), 1651 (vw), 1591 (vw), 1520 (vw), 1443 (vw), 1425 (vw), 1340 (vw), 1294 (vw), 1242 (vw), 1173 (vw), 1090 (w), 1042 (vw), 1018 (vw), 918 (vw), 905 (vw), 868 (vw), 827 (vw), 764 (vw), 750 (vw), 694 (vw), 656 (vw), 623 (vw).

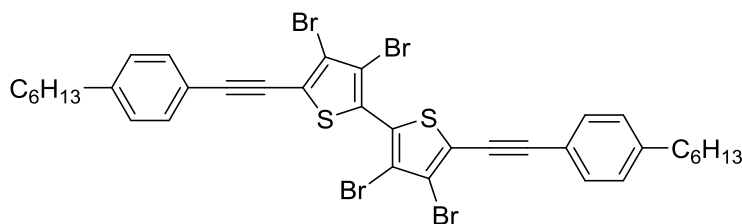
5.2.3 Synthesis of higher Thienoacenes

3,4-Dibromo-2-((4-hexylphenyl)ethynyl)thiophene (**117a**)



A vial was charged with 2,3,4-tribromothiophene (**118**) (321 mg, 1.00 mmol, 1.00 equiv.), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (**85a**) (205 mg, 1.10 mmol, 1.10 equiv., 230 μ L), Pd(PPh₃)₄ (34.7 mg, 0.03 mmol, 0.03 equiv.) and copper(I) iodide (5.7 mg, 0.03 mmol, 0.03 equiv.). The vial was evacuated and flushed with argon (3x) and dry triethylamine (10 mL) was added. The mixture was stirred at 80 °C over night. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and poured into an aqueous solution of ammonium chloride. The aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were washed with water (3x). Solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane) as colorless oil (333 mg, 78%). – *R*_f = 0.55 (cyclohexane). – ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H_{C6H4}), 7.26 (s, 1 H, H_{TP}), 7.18 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H_{C6H4}), 2.63 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H_{C6H4CH2}), 1.69 – 1.53 (m, 2 H, H_{C6H4CH2CH2}), 1.41 – 1.23 (m, 6 H, H_{CH2}), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H, H_{CH3}). – ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.6, 131.7, 128.7, 123.7, 122.2, 119.3, 119.1, 113.8, 98.4, 80.4, 36.1, 31.8, 31.3, 29.0, 22.7, 14.2. – MS (70 eV, EI), *m/z* [%]: 424.0/426.0/428.0 (6/15/8) [M⁺], 352.9/354.9/356.9 (9/18/9) [C₁₃H₇Br₂S⁺], 238.8/240.8/242.8 (53/100/55) [C₄HBr₂S⁺], 159.9/161.9 (82/79) [C₄HBrS⁺]. HR-MS: ¹²C₁₈¹H₁₈⁷⁹Br₂³²S: calc.: 423.9496, found: 423.9491. – FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3107 (vw), 2955 (vw), 2926 (w), 2856 (w), 2206 (vw), 1907 (vw), 1790 (vw), 1607 (vw), 1518 (w), 1462 (vw), 1319 (w), 1180 (vw), 1117 (vw), 1018 (vw), 887 (m), 825 (w), 731 (w).

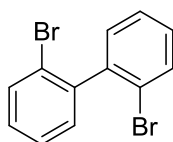
3,3',4,4'-Tetrabromo-5,5'-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)-2,2'-bithiophene (**121**)



A vial was charged with 3,4-dibromo-2-((4-hexylphenyl)ethynyl)thiophene (**117a**) (213 mg, 0.500 mmol, 1.00 equiv.), bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (5.8 mg, 0.015 mmol, 0.03 equiv.), silver nitrate (170 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) and potassium fluoride (58 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.). The vial was repeatedly evacuated and flushed with argon (3x) and dry DMSO (3 mL) was added. The mixture was stirred at 90 °C over night. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and an aqueous solution of calcium chloride was added. The resulted slurry was filtered through a pad of Celite®, which was rinsed with DCM. The aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were washed with water (3x). Solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by filtration through a short column of silica using cyclohexane as eluent as a yellow solid (171 mg, 80%). – ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H, H_{C6H4}), 7.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H, H_{C6H4}), 2.63 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H, H_{C6H4CH2}), 1.72 – 1.53 (m, 4 H, H_{C6H4CH2CH2}), 1.41 – 1.21 (m, 12 H, H_{CH2}), 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 6 H, H_{CH3}). – ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.0, 131.8, 128.9, 128.8, 123.5,

119.8, 119.1, 116.3, 100.3, 80.1, 36.2, 31.8, 31.3, 29.1, 22.7, 14.2. – **MS** (70 eV, EI), m/z [%]: 847.8/848.8/849.8/850.8/851.8/852.8/853.7 (79/25/100/39/73/27/14) [M^+], 370.1 (38) [($C_{24}H_{18}S_2$) $^+$]. **HR-MS**: $^{12}C_{36}^{1}H_{34}^{79}Br_4^{32}S_2$: calc.: 845.8830, found: 854.8832. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952 (vw), 2921 (w), 2851 (w), 2197 (vw), 1901 (vw), 1604 (vw), 1517 (w), 1454 (vw), 1409 (vw), 1381 (vw), 1299 (vw), 1255 (w), 1180 (vw), 1100 (vw), 1018 (vw), 905 (vw), 820 (m), 795 (w), 726 (vw), 692 (vw), 571 (w), 534 (w), 519 (w).

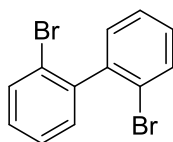
2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl (123), by oxidative coupling



In an oven dried Schlenk-flask, 1-bromo-2-iodobenzene (**122**) (849 mg, 3.00 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in anhydrous THF (20 mL) under argon. The solution was cooled down to $-78\text{ }^{\circ}C$ and isopropyl magnesium chloride (2 M in THF, 1.50 mL, 3.00 mmol, 1.00 equiv.) was added dropwise. After stirring for 2 h at $-78\text{ }^{\circ}C$, anhydrous copper(II) bromide (670 mg, 3.00 mmol, 1.00 equiv.) was added in one portion. The mixture was stirred for additional 2 h at $-78\text{ }^{\circ}C$ and was then allowed to warm up to room temperature. Stirring was continued at over night. Then, the mixture was poured into diluted hydrochloric acid. The aqueous layer was extracted with DCM and the combined organic layers were washed with water. The product was isolated by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane) as a white solid (131 mg, 28%). – **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 7.70 – 7.65 (m, 2 H), 7.40 – 7.35 (m, 2 H), 7.29 – 7.22 (m, 4 H). – **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 142.2, 132.7, 131.1, 129.5, 127.3, 123.7.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[160]

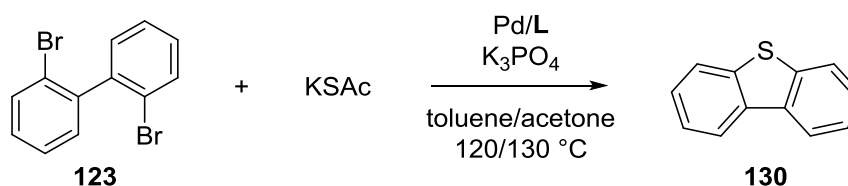
2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl (123), by NEGISHI coupling



In an oven dried Schlenk-flask, 1-bromo-2-iodobenzene (**122**) (566 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in anhydrous THF (16 mL) under argon. The solution was cooled down to $-90\text{ }^{\circ}C$ and isopropyl magnesium chloride (2 M in THF, 1.50 mL, 3.00 mmol, 1.50 equiv.) was added dropwise. After stirring for 2 h at $-90\text{ }^{\circ}C$, anhydrous zinc chloride (327 mg, 1.20 mmol, 1.20 equiv.) dissolved in 4 mL dry THF was added slowly. The mixture was stirred for additional 30 min at $-90\text{ }^{\circ}C$ and then allowed to warm up to room temperature. After stirring for 2 h, dry ethyl acetate (0.4 mL) was added and stirring was continued for 20 min. Then, 1-bromo-2-iodobenzene (**122**) (566 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) and $Pd(PPh_3)_4$ (23.1 mg, 0.02 mmol, 0.01 equiv.) were added. The resulting mixture was stirred at $50\text{ }^{\circ}C$ over night. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and mixture was poured into diluted hydrochloric acid. The aqueous layer was extracted with DCM and the combined organic layers were washed with water. The product was isolated by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane) as a white solid (441 mg, 71%). – **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 7.70 – 7.65 (m, 2 H), 7.40 – 7.35 (m, 2 H), 7.29 – 7.22 (m, 4 H). – **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 142.2, 132.7, 131.1, 129.5, 127.3, 123.7.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[160]

Optimization of the reaction conditions for Pd-catalyzed synthesis of dibenzothiophene (130) from 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl (123)



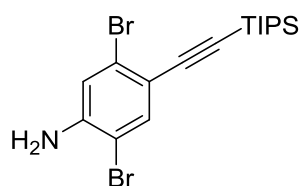
a) With palladium(0) precatalysts

2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl (**123**) (15.6 mg, 0.05 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (6.9 mg, 0.06 mmol, 1.20 equiv.) and potassium phosphate (14.9 mg, 0.07 mmol, 1.40 equiv.) were placed in a crimp cap vial equipped with a magnetic stir bar. The vial was introduced into an argon filled glovebox and the palladium(0) precatalyst (bis(dibenzylideneacetone) palladium(0) or bis(tri-*o*-tolylphosphine)palladium(0)) (0.005 mmol, 10 mol%), the ligand (dppf, dippf or dtbpf) (0.006 – 0.01 mmol, 12 – 20 mol%, see Tabelle 12 for details), toluene (0.5 mL) and acetone (0.25 mL) were added. The vial was closed and removed from the glovebox. Then, the mixture was stirred for the indicated time at the indicated temperature (see Tabelle 12 for details). Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and filtered through a short column of silica using DCM as eluent. Solvent was removed under reduced pressure and the samples composition was analyzed by ¹H NMR.

b) With palladium(II)acetate as precatalyst

2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl (**123**) (15.6 mg, 0.05 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (6.9 mg, 0.06 mmol, 1.20 equiv.) and potassium phosphate (14.9 mg, 0.07 mmol, 1.40 equiv.) were placed in a crimp capped vial equipped with a magnetic stir bar. The vial was evacuated and flushed with argon (3x). In an argon filled glovebox, Pd(OAc)₂ (1.1 mg, 0.005 mmol, 10 mol%) and the respective ligand (0.005 – 0.02 mmol, 10 – 40 mol%, see Tabelle 12 for details) were placed in a crimp cap vial and toluene (0.5 mL) was added. The vial was closed, removed from the glovebox and degassed water (1 drop) was added. The resulting mixture was degassed by purging with argon for 1 min and was heated afterwards to 120 °C for 2 min with repeated shaking. Then, it was allowed to cool down to room temperature and the catalyst solution was transferred to the reactants containing vial. Degassed acetone (0.25 mL) was added, the mixture was degassed by bubbling argon through and was heated to 120 °C for 19 h. Afterwards, it was allowed to cool down to room temperature and filtered through a short column of silica using DCM as eluent. Solvent was removed under reduced pressure and the samples composition was analyzed by ¹H NMR.

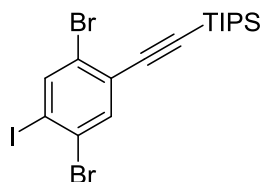
A similar procedure was applied in all following C-S coupling reactions using Pd(OAc)₂.

2,5-Dibromo-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline (120a)

A vial was charged with 2,5-dibromo-4-iodoaniline (3.01 g, 8.00 mmol, 1.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (92.4 mg, 0.080 mmol, 0.01 equiv.) and copper(I) iodide (30.5 mg, 0.16 mmol, 0.02 equiv.). The vial was repeatedly evacuated and flushed with argon (3x) and dry triethylamine (8 mL), dry THF (8 mL) and (triisopropylsilyl)acetylene (1.61 g, 8.80 mmol, 1.10 equiv., 1.97 mL) were added. The mixture was stirred at 60 °C for 24 h. Then, it was poured into an aqueous solution of ammonium chloride, the aqueous layer was extracted with DCM (3x), the combined organic layers were washed with water (3x) and solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 10:1) as a pale yellow oil (3.22 g, 93%). – *R*_f = 0.37 (cyclohexane/ethyl acetate = 10:1). – ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.54 (s, 1 H, H_{Ar}), 6.95 (s, 1 H, H_{Ar}), 1.13 (s, 21H, H_{TIPS}). – ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.0, 137.0, 125.4, 118.1, 116.3, 106.9, 104.0, 93.9, 18.7, 11.4. – MS (70 eV, EI), *m/z* [%]: 429.0/431.0/433.0 (6/12/6) [M⁺], 386.0/388.0/390.0 (25/51/25) [C₁₄H₁₈Br₂NSi⁺], 315.9/317.9/319.9 (10/20/11) [C₉H₈Br₂NSi⁺], 248.9/250.9/252.9 (48/100/45) [C₆H₅Br₂N⁺], 169.9/171.9 (13/12) [C₆H₅BrN⁺]. HR-MS: ¹²C₁₇¹H₂₅⁷⁹Br₂¹⁴N²⁸Si: calc.: 429.0123, found: 429.0166. – FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3486 (vw), 3385 (w), 2941 (w), 2889 (vw), 2864 (w), 2154 (w), 1612 (m), 1581 (w), 1528 (vw), 1487 (w), 1464 (w), 1385 (w), 1294 (vw), 1244 (w), 1213 (vw), 1055 (m), 991 (w), 932 (vw), 881 (m), 843 (vw), 812 (m), 662 (s), 623 (m).

4-((4-Amino-2,5-dibromophenyl)ethynyl)-N,N-diphenylaniline (120b) was obtained using a similar procedure (88% yield).

Analytical data: *R*_f = 0.29 (cyclohexane/ethyl acetate = 10:1). – ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.58 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.37 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, H_{NPh₃}), 7.30 – 7.25 (m, 6 H, H_{NPh₂}), 7.11 (dd, *J* = 8.6, 1.0 Hz, 4 H, H_{NPh₂}), 7.06 (tt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 2 H, H_{NPh₃}), 7.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, H_{NPh₃}), 6.98 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}), 4.26 (s, 2 H, H_{NH₂}). – ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.0, 147.2, 144.7, 136.2, 132.4, 129.4, 125.1, 125.0, 123.5, 122.4, 118.2, 116.3, 116.1, 107.2, 92.5, 86.6. – HR-MS (+ESI, MeCN): ¹²C₂₆¹H₁₈⁷⁹Br₂¹⁴N: calc.: 515.9837, found: 515.9840.

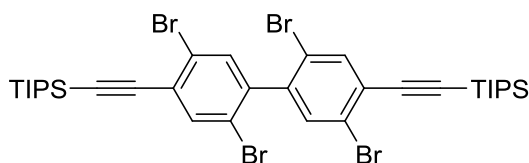
((2,5-Dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)triisopropylsilane (114a)

A round bottomed flask was charged with 2,5-dibromo-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline (**120a**) (3.23 g, 7.50 mmol, 1.00 equiv.) and acetonitrile (35 mL) and concentrated hydrochloric acid (5 mL) were added. The resulting mixture was cooled down to 0 °C and sodium nitrite (675 mg, 9.75 mmol, 1.30 equiv.) dissolved in water (5 mL) was added dropwise within 10 min. After completion of the addition, the mixture was stirred for additional 10 min at 0 °C, followed by the dropwise addition of potassium iodide (6.23 g, 15 mmol, 5.00 equiv.) dissolved in water

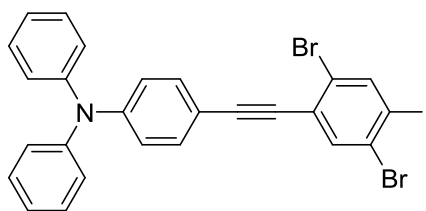
(10 mL). After stirring for 1 h at room temperature, the mixture was poured into an aqueous solution of sodium hydrogensulfite. The aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were washed with water (3x). Solvent was removed under reduced pressure and the product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane) as pale yellow oil (3.09 g, 76%). – *R_f* = 0.81 (cyclohexane). – ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.06 (s, 1 H, H_{Ar}), 7.69 (s, 1 H, H_{Ar}), 1.16 – 1.12 (m, 21 H, H_{TIPS}). The product contained some impurities, which could not be removed. – ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.6, 136.2, 128.1, 127.1, 124.5, 102.7, 101.3, 99.5, 18.6, 11.2. – HR-MS: ¹²C₁₇¹H₂₃⁷⁹Br₂¹⁴N¹²⁷I: calc.: 539.8980, found: 539.8972. – FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2941 (w), 2864 (w), 2160 (vw), 1462 (w), 1435 (m), 1385 (vw), 1313 (w), 1211 (vw), 1105 (vw), 1042 (w), 995 (w), 881 (m), 808 (vw), 740 (w), 719 (m), 661 (m).

4-((2,5-Dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)-N,N-diphenylaniline (114b) was obtained using a similar procedure (35% yield). For analytical data: see below.

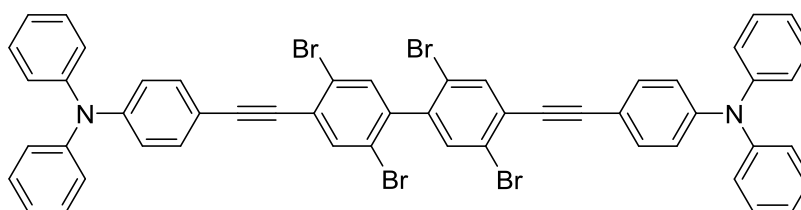
((2,2',5,5'-Tetrabromo-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(triisopropylsilane) (124a)



In an oven dried Schlenk-flask, ((2,5-dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)triisopropylsilane (**114a**) (1.08 g, 2.00 mmol, 0.500 equiv.) was dissolved in anhydrous THF (12 mL) under argon. The solution was cooled down to -90 °C and isopropyl magnesium chloride (2 M in dry THF, 1.50 mL, 3.00 mmol, 0.750 equiv.) was added dropwise. After stirring for 2 h at -90 °C, anhydrous zinc chloride (327 mg, 2.40 mmol, 0.600 equiv.) dissolved in 5 mL dry THF was added slowly. The mixture was stirred for additional 30 min at -90 °C and then allowed to warm up to room temperature. After stirring for 1 h, dry ethyl acetate (0.4 mL) was added and stirring was continued for 30 min. Then, ((2,5-dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)triisopropylsilane (**114a**) (1.08 g, 2.00 mmol, 0.500 equiv.) and Pd(PPh₃)₄ (69.3 mg, 0.06 mmol, 0.03 equiv.) dissolved in THF (8 mL) were added. The resulting mixture was stirred at 70 °C for 24 h. The reaction was quenched by the addition of water and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x). The combined organic layers were washed with water and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane) and subsequent removal of some contaminants by Kugelrohr distillation (*p* < 10⁻² mbar, 230 °C). However, the obtained mixture contained only 50 wt% of **124a**, as determined by ¹H NMR spectroscopy with hexamethylbenzene as internal standard. Yellow oil, 1.15 g, approx. 35%. – *R_f* (cyclohexane) = 0.77. – ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.77 (s, 1 H, H_{Ar}), 7.41 (s, 1 H, H_{Ar}), 1.18 – 1.15 (m, 21 H, H_{TIPS}). – No further characterization was performed due to the impurity of the compound.

4-((2,5-Dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)-*N,N*-diphenylaniline (114b):

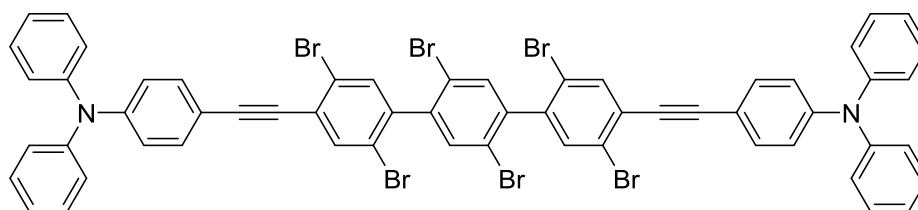
A vial was charged with 1,4-dibromo-2,5-diiodobenzene (**75c**) (2.20 g, 4.50 mmol, 3.00 equiv.), 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (**85b**) (404 mg, 1.50 mmol, 1.00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (34.7 mg, 0.030 mmol, 2 mol%) and copper(I)iodide (11.4 mg, 0.060 mmol, 4 mol%). After evacuation and flushing with argon (3x), degassed triethylamine (3 mL) and THF (3 mL) were added and the mixture was stirred at 60 °C for 1.5 h. The mixture was allowed to cool down to room temperature and poured on a saturated aqueous solution of ammonium chloride. The aqueous layer was extracted with DCM (3x) and the combined organic layers were washed with water (3x). Solvent was removed under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 200:1). Pale green solid (657 mg, 70%). 1.41 g of 1,4-dibromo-2,5-diiodobenzene could be recovered. – *R_f* (cyclohexane/ethyl acetate = 200:1): 0.27. – **MP** [°C]: 175 (cyclohexane). – **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.11 (s, 1 H, H_{C6H2Br2I}), 7.76 (s, 1 H, H_{C6H2Br2I}), 7.40 (d, 2 H, *J* = 8.84 Hz, H_{NPh3}), 7.31 (dd, 4 H, *J* = 8.51 Hz, 7.38 Hz, H_{NPh3}), 7.15 – 7.08 (m, 6 H, H_{NPh3}), 6.98 (d, 2 H, *J* = 8.84 Hz, H_{NPh3}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 149.5, 147.5, 143.2, 136.0, 133.3, 130.1, 128.9, 127.9, 126.0, 124.6, 124.5, 122.1, 114.8, 101.0, 97.5, 86.1. – **MS** (ESI, MeCN), *m/z* [%]: 627/629/631 (46/100/48) [M⁺], 501/503/505 (13/26/14) [C₂₆H₁₇Br₂N⁺]. – **HR-MS**: ¹²C₂₆¹H₁₆⁷⁹Br₂¹²⁷I: calc.: 626.8694, found: 626.8685. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 (vw), 3034 (vw), 2224 (vw), 2202 (vw), 1738 (vw), 1587 (w), 1506 (vw), 1485 (w), 1439 (vw), 1333 (vw), 1281 (w), 1269 (w), 1180 (vw), 1105 (vw), 1039 (vw), 881 (vw), 839 (w), 746 (w), 725 (vw), 694 (w), 619 (vw).

4,4'-((2,2',5,5'-Tetrabromo-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (124b):

In an oven dried schlenk-flask, 4-((2,5-dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)-*N,N*-diphenylaniline (**114b**) (252 mg, 0.400 mmol, 0.500 equiv.) was dissolved in dry THF (5 mL). The solution was cooled down to -90 °C and isopropyl magnesium chloride (2 M in dry THF, 0.220 mL, 0.440 mmol, 0.550 equiv.) was added dropwise. After stirring for 1 h at -90 °C, anhydrous zinc chloride (65.4 mg, 0.480 mmol, 0.600 equiv.) dissolved in 3 mL dry THF was added slowly. The mixture was stirred for additional 10 min at -90 °C and was then allowed to warm up to room temperature. After stirring for 1.5 h, 4-((2,5-dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)-*N,N*-diphenylaniline (252 mg, 0.400 mmol, 0.500 equiv.) and Pd(PPh₃)₄ (13.9 mg, 0.012 mmol, 3 mol%) were added. The resulting mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The reaction was quenched by the addition of water and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x). The combined organic layers were washed with water and solvent was removed under reduced

pressure. The product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 100:1). Yellow foam (361 mg, 90%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate = 100:1): 0.03. – **MP** [°C]: 216 (decomposition, cyclohexane). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.81 (s, 2 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.47 (s, 2 H, H_{C₆H₂Br₂}), 7.42 (d, 4 H, *J* = 8.83 Hz, H_{NPh₃}), 7.30 (dd, 8 H, *J* = 8.53 Hz, 7.43 Hz, H_{NPh₃}), 7.13 (dd, 8 H, *J* = 8.53 Hz, 1.13 Hz, H_{NPh₃}), 7.09 (tt, 4 H, *J* = 7.43 Hz, 1.13 Hz, H_{NPh₃}), 7.02 (d, 4 H, *J* = 8.83 Hz, H_{NPh₃}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.0, 147.1, 141.0, 136.3, 134.1, 133.0, 129.6, 127.8, 125.4, 124.1, 124.0, 122.0, 121.9, 114.9, 96.8, 86.1. – **MS** (APPI, Isoprop: THF =4:1), *m/z* [%]: 1000/1001/1002/1003/1004/1005/1006/1007/1008/1009 (17/11/65/39/100/56/73/37/24/11) [M⁺]. – **HRMS** (ESI, MeCN): ¹²C₅₂¹H₃₂¹⁴N₂⁷⁹Br₄: calc.: 999.9299, found: 999.9312. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (vw), 3034 (vw), 2922 (vw), 2847 (vw), 2212 (vw), 1587 (vw), 1506 (vw), 1450 (vw), 1315 (vw), 1273 (vw), 1176 (vw), 1146 (vw), 1086 (vw), 1063 (vw), 1035 (vw), 887 (vw), 837 (vw), 750 (vw), 692 (vw), 617 (vw).

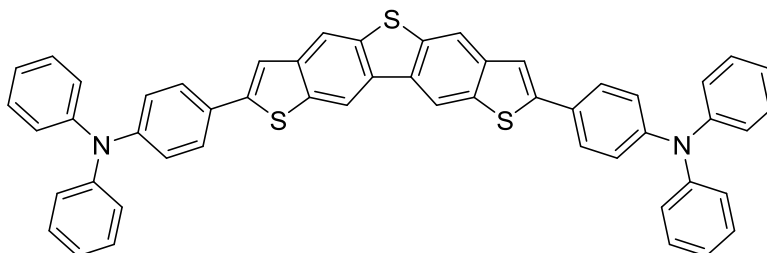
rac/meso-4,4'-((2,2',2'',5,5',5''-Hexabromo-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(N,N-diphenylaniline) (139):



In an oven dried schlenk-flask, 4-((2,5-dibromo-4-iodophenyl)ethynyl)-*N,N*-diphenylaniline (**114b**) (331 mg, 0.526 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in dry THF (6 mL). The solution was cooled down to -90 °C and isopropyl magnesium chloride (2 M in dry THF, 0.340 mL, 0.684 mmol, 1.30 equiv.) was added dropwise. After stirring for 1 h at -90 °C, anhydrous zinc chloride (108 mg, 0.789 mmol, 1.50 equiv.) dissolved in 1 mL dry THF was added slowly. The mixture was stirred for an additional h at -90 °C and then allowed to warm up to room temperature. After stirring for 30 min, 1,4-dibromo-2,5-diiodobenzene (**75c**) (131 mg, 0.268 mmol, 0.501 equiv.) and Pd(PPh₃)₄ (18.2 mg, 0.016 mmol, 3 mol%) dissolved in 2 mL dry THF were added. The resulting mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The reaction was quenched by the addition of water and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x). The combined organic layers were washed with water and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 100:1) and subsequent recrystallization from cyclohexane. Yellow solid (188 mg, 58%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate = 100:1): 0.03. – **MP** [°C]: 302 (decomposition, cyclohexane). – **¹H-NMR** (500 MHz, C₆D₅Br + 10 % CD₂Cl₂, 2 atropisomers): δ [ppm] = 8.26 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}, Isomer 1*), 8.25 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}, Isomer 2*), 7.94 (d, 4 H, *J* = 8.42 Hz, H_{NPh₃}), 7.91 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}, Isomer 1**), 7.91 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}, Isomer 2**), 7.90 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}, Isomer 2**), 7.77 (s, 1 H, H_{C₆H₂Br₂}, Isomer 1**), 7.67 (dd, 8 H, *J* = 8.43 Hz, 7.39 Hz, H_{NPh₃}), 7.55 (dd, 8 H, *J* = 8.43 Hz, 1.02 Hz, H_{NPh₃}), 7.50-7.44 (m, 8 H, H_{NPh₃}). * determined by long-range COSY in C₆D₅Br, ** determined by NOESY in C₆D₅Br. – **¹³C-NMR** (126 MHz, C₆D₅Br + 10 % CD₂Cl₂, 80 °C, 2 atropisomers): δ [ppm] = 148.8, 147.0, 142.0, 140.7, 140.6, 136.3, 136.2, 134.5, 134.4, 134.1, 134.0, 132.9, 129.5, 127.9, 125.3, 124.1 (2x), 124.0, 122.2, 121.8, 121.7, 120.8, 114.9, 97.2, 86.3. – **MS** (APPI, MeCN: THF = 10:1), *m/z* [%]: 1235/1236/1237/1238/1239/1240/1241/1242/ 1243/1244/1245 (28/21/72/49/100/61/81/44/39/ 17/11) [M⁺]. – **HRMS** (ESI, MeCN): ¹²C₅₈¹H₃₄¹⁴N₂⁷⁹Br₆: calc.: 1231.7822, found: 1231.7798. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3082 (vw), 3061 (vw), 3036 (vw), 2202

(vw), 1585 (vw), 1508 (vw), 1487 (w), 1446 (vw), 1333 (vw), 1317 (vw), 1273 (vw), 1178 (vw), 1065 (vw), 1026 (vw), 887 (vw), 835 (vw), 754 (w), 723 (vw), 694 (w), 619 (vw).

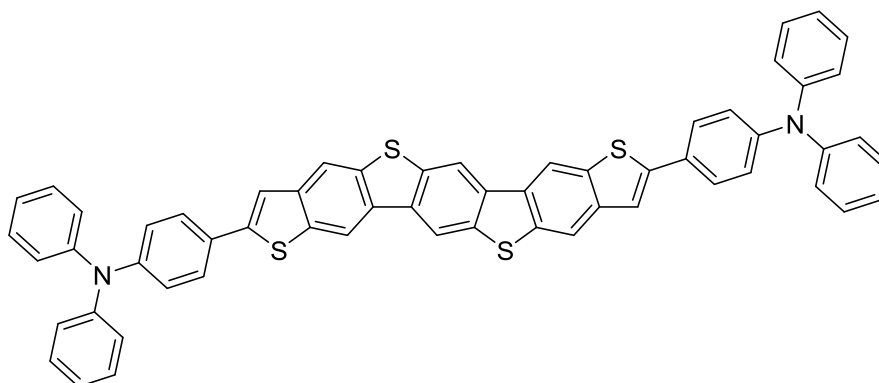
4,4'-(Thieno[2,3-f:5,4-f']bis[1]benzothiophene-2,8-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (129b):



A vial was charged with 4,4'-((2,2',5,5'-tetrabromo-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (**124b**) (40.2 mg, 0.040 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (18.3 mg, 0.160 mmol, 4.00 equiv.) and potassium phosphate (42.5 mg, 0.200 mmol, 5.00 equiv.). The vial was introduced in an argon filled glove box and bis(tris(2-tolyl)phosphine)palladium (4.3 mg, 0.006 mmol, 15 mol%), dppf (3.0 mg, 0.0072 mmol, 18 mol%), toluene (2 mL) and acetone (1 mL) were added. The vial was removed from the glove box and the mixture was stirred for 48 h at 120 °C. After cooling down to room temperature, the mixture was poured into chloroform, silica was added and solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 50:1) and dried under high vacuum at 200 °C. Yellow solid (17.5 mg, 56%). – *R_f* (cyclohexane/ethyl acetate = 100:1): 0.03. – *MP* [°C]: 284 (decomposition, cyclohexane). – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.57 (s, 2 H, H_{Core}), 8.13 (s, 2 H, H_{Core}), 7.61 (d, 4 H, *J* = 8.75 Hz, H_{NPh3}), 7.50 (s, 2 H, H_{Core}), 7.30 (dd, 8 H, *J* = 8.46 Hz, 7.35 Hz, H_{NPh3}), 7.16 (dd, 8 H, *J* = 8.63 Hz, 1.15 Hz, H_{NPh3}), 7.12 (d, 4 H, *J* = 8.75, H_{NPh3}), 7.08 (tt, 4 H, *J* = 7.35 Hz, 1.15 Hz, H_{NPh3}). – ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 80 °C): δ [ppm] = 148.5, 147.5, 145.6, 140.7, 137.2, 136.8, 132.7, 129.4, 128.1, 127.4, 125.0, 123.6, 123.2, 117.5, 116.6, 114.6. – *MS* (APPI, THF + Acid), *m/z* [%]: 783/784/785/786/787 (100/57/30/11/4) [M+H⁺]. – *EA*: C₅₂H₃₄N₂S₃: calc.: 3.58 N 79.76 C 4.38 H 12.28 S, found: 3.72 N 79.49 C 4.61 H 12.13 S. – *FTIR* (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (vw), 3029 (vw), 1585 (w), 1525 (vw), 1491 (w), 1389 (vw), 1319 (vw), 1273 (w), 1176 (vw), 1974 (vw), 1061 (vw), 895 (vw), 856 (vw), 837 (vw), 812 (vw), 754 (w), 729 (vw), 696 (w), 619 (vw). – **Crystals** suitable for X-ray diffraction were obtained by diffusion of methanol into a solution of the compound dissolved in THF.

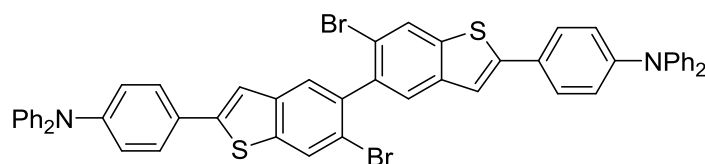
The same procedure was applied for the coupling reaction with dppf as supporting ligand (yield: 66%).

4,4'-(Bis[1]thieno[2,3-f:2',3'-f']benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzothiophene-2,9-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (143):



A vial was charged with 4,4'-((2,2',2'',5,5',5''-hexabromo-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (**139**) (61.9 mg, 0.050 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (34.3 mg, 0.300 mmol, 6.00 equiv.) and potassium phosphate (74.3 mg, 0.350 mmol, 7.00 equiv.). The vial was introduced in an argon filled glove box and bis(tris(2-tolyl)phosphine)palladium (7.2 mg, 0.01 mmol, 20 mol%), dippf (5.0 mg, 0.012 mmol, 24 mol%), toluene (2.5 mL) and acetone (1.3 mL) were added. The vial was removed from the glove box and the mixture was stirred for 48 h at 120 °C. After cooling down to room temperature, the mixture was filtered through a pad of Celite®. The pad was washed with toluene (2x 20 mL) and diethyl ether (1x 10 mL). Afterwards, it was rinsed with boiling chloroform (4x 40 mL) to yield crude product. Solvent was removed from the toluene/diethyl ether layer and DCM was added, yielding a suspension, which was filtered through another pad of Celite®. The pad was washed with DCM (3x 10 mL) and additional crude product was extracted by rinsing with boiling chloroform (4x 40 mL). The crude product fractions were combined and the product was purified by recrystallization from THF/diethyl ether and dried under high vacuum at 300 °C. Yellow solid (20.1 mg, 45%). – **MP** [°C] > 400 (THF). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.59 (s, 2 H, H_{Core}), 8.55 (s, 2 H, H_{Core}), 8.15 (s, 2 H, H_{Core}), 7.61 (d, 4 H, *J* = 8.62 Hz, H_{NPh3}), 7.49 (s, 2 H, H_{Core}), 7.30 (dd, 8 H, *J* = 8.35 Hz, 7.30 Hz, H_{NPh3}). 7.16 (d, 8 H, *J* = 8.35 Hz, H_{NPh3}), 7.12 (d, 4 H, *J* = 8.62, H_{NPh3}), 7.08 (t, 4 H, *J* = 7.30 Hz, H_{NPh3}). – **¹³C-NMR** could not be obtained due to the low solubility of the compound even in bromobenzene at 80 °C. – **MS** (APPI, MeCN:THF = 10:1), *m/z* [%]: 889/890/891/892/893 (100/67/39/16/6) [M+H⁺]. – **EA**: C₅₈H₃₆N₂S₄: calc.: 3.15 N 78.35 C 4.08 H 14.42 S, found: 3.22 N 78.10 C 4.38 H 14.11 S. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3030 (vw), 1714 (vw), 1587 (w), 1520 (vw), 1487 (w), 1429 (vw), 1387 (vw), 1313 (vw), 1273 (w), 1176 (vw), 1115 (vw), 1063 (vw), 1032 (vw), 850 (w), 835 (vw), 812 (w), 744 (w), 725 (vw), 694 (w), 636 (vw), 615 (vw).

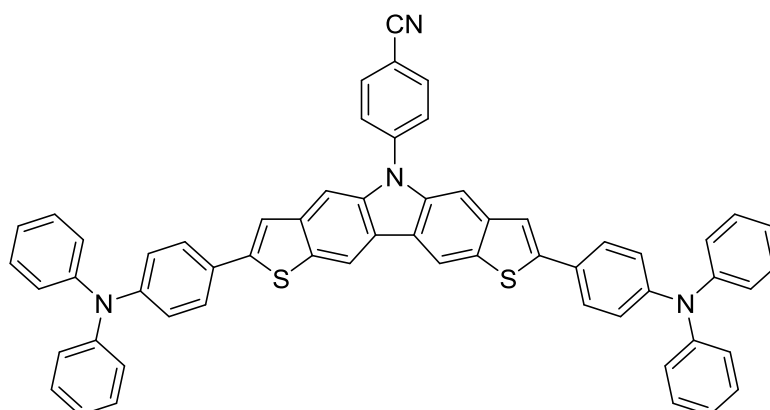
4,4'-(6,6'-Dibromo-[5,5'-bibenzo[*b*]thiophene]-2,2'-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (126b):



A vial was charged with 4,4'-((2,2',5,5'-tetrabromo-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(*N,N*-diphenylaniline) (**124b**) (203 mg, 0.202 mmol, 1.00 equiv.), potassium thioacetate (55.4 mg, 0.485 mmol, 2.40 equiv.) and potassium phosphate (120 mg, 0.566 mmol, 2.80 equiv.).

The vial was introduced in an argon filled glove box and bis(dibenzylidenacetone)palladium (11.6 mg, 0.0202 mmol, 10 mol%), dppf (15.7 mg, 0.0283 mmol, 14 mol%), toluene (8 mL) and acetone (4 mL) were added. The vial was removed from the glove box and the mixture was stirred for 3 d at 80 °C. The reaction was quenched by the addition of water and the aqueous layer was extracted with DCM (3x). The combined organic layers were washed with water and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 100:1). Yellow solid (137 mg, 75%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate = 100:1): 0.03. – **MP** [°C]: 174 (cyclohexane). – **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.05 (s, 2 H, H_{Core}), 7.71 (s, 2 H, H_{Core}), 7.57 (d, 4 H, *J* = 8.75 Hz, H_{NPh₃}), 7.41 (s, 2 H, H_{Core}), 7.30 (dd, 8 H, *J* = 8.67 Hz, 7.40 Hz, H_{NPh₃}), 7.16 (dd, 8 H, *J* = 8.67 Hz, 1.08 Hz, H_{NPh₃}), 7.09 (m, 8 H, H_{NPh₃}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.6, 147.4, 146.8, 142.2, 138.1, 137.7, 129.6, 127.5, 127.4, 126.6, 125.1, 124.5, 123.7, 123.1, 120.7, 117.2. – **MS** (APPI, THF + Acid), *m/z* [%]: 783/784/785/786/787 (100/57/30/11/4) [M+H⁺]. – **HRMS** (ESI, MeCN): ¹²C₅₂¹H₃₄¹⁴N₂³²S₂⁷⁹Br₂: calc.: 908.0530, found: 908.0539. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (vw), 3030 (vw), 2920 (vw), 2848 (vw), 1729 (vw), 1585 (w), 1516 (vw), 1485 (w), 1435 (vw), 1315 (vw), 1269 (w), 1176 (vw), 1066 (vw), 874 (vw), 835 (vw), 812 (vw), 750 (w), 727 (vw), 692 (w), 617 (vw).

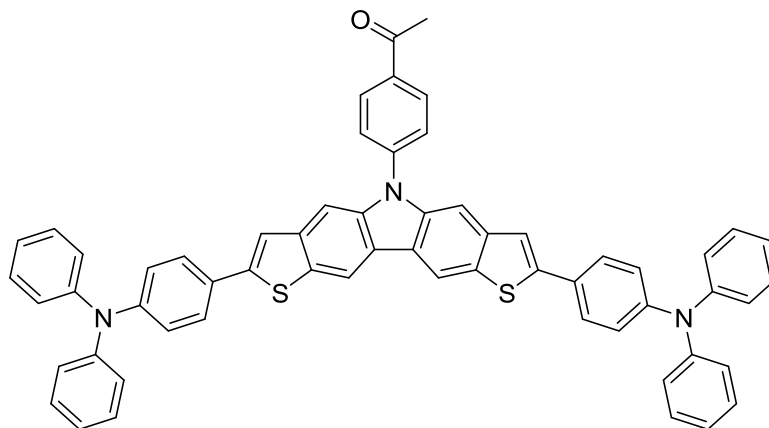
4-(2,8-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-h]carbazol-5-yl)benzonitrile (132a)



A vial was charged with 4,4'-(6,6'-dibromo-[5,5'-bibenzo[b]thiophene]-2,2'-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (**126b**) (54.6 mg, 0.060 mmol, 1.00 equiv.) and 4-aminobenzonitrile (8.1 mg, 0.060 mmol, 1.00 equiv.). The vial was introduced in an argon filled glove box and potassium *tert*-butoxide (13.5 mg, 0.120 mmol, 2.00 equiv.), 1.2 mL of a 0.005 mol/L stock solution of bis(dibenzylidenacetone)palladium/*tri-tert*-butylphosphane (0.006 mmol, 10 mol% each) and additional toluene (2.4 mL) were added. The vial was removed from the glove box and the mixture was stirred for 20 h at 120 °C. The reaction was quenched by the addition of water and the aqueous layer was extracted with DCM (3x). The combined organic layers were washed with water and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate = 10:1) and dried under high vacuum at 230 °C. Yellow solid (20.0 mg, 38%). – **R_f** (cyclohexane/ethyl acetate = 10:1): 0.40. – **MP** [°C]: 366 (decomposition, cyclohexane). – **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.55 (s, 2 H, H_{Core}), 7.99 (d, 2 H, *J* = 8.60 Hz, H_{C₆H₄CN}), 7.89 (d, 2 H, *J* = 8.60 Hz, H_{C₆H₄CN}), 7.76 (s, 2 H, H_{Core}), 7.62 (d, 4 H, *J* = 8.73 Hz, H_{NPh₃}), 7.53 (s, 2 H, H_{Core}), 7.31 (dd, 8 H, *J* = 8.48 Hz, 7.46 Hz, H_{NPh₃}), 7.14 (dd, 8 H, *J* = 8.48 Hz, 1.08 Hz, H_{NPh₃}), 7.09 (m, 8 H, H_{NPh₃}). – **¹³C-NMR** (126 MHz, C₆D₅Br + 10 % CD₂Cl₂, 353 K): δ [ppm] = 148.1, 147.4, 145.3, 140.3, 133.7, 133.1, 129.4, 128.2, 127.3, 127.0, 124.9, 123.5, 123.2, 122.7, 120.8, 118.2, 113.6, 110.6, 102.4. – **MS** (APPI, MeCN:THF = 10:1), *m/z* [%]:

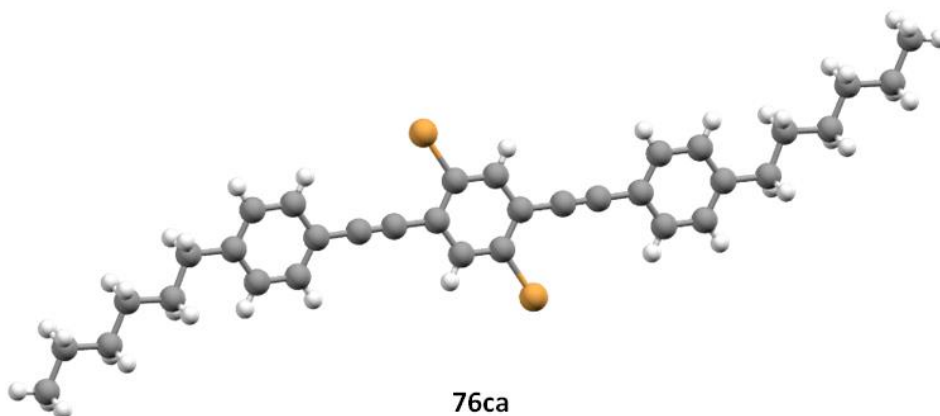
866/867/868/869/870 (8/100/65/30/10) [$M^+/M+H^+$]. – **EA**: $C_{59}H_{38}N_4S_2$: calc.: 6.46 N 81.73 C 4.42 H 7.39 S, found: 6.44 N 81.48 C 4.62 H 7.61 S. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (v), 3026 (vw), 2231 (vw), 1589 (vw), 1487 (vw), 1425 (vw), 1412 (vw), 1329 (vw), 1282 (vw), 1271 (vw), 1252 (vw), 1209 (vw), 1194 (vw), 866 (vw), 835 (vw), 810 (vw), 756 (vw), 694 (vw), 613 (vw).

1-(4-(2,8-Bis(4-(diphenylamino)phenyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-h]carbazol-5-yl)phenyl)ethan-1-one (132b)



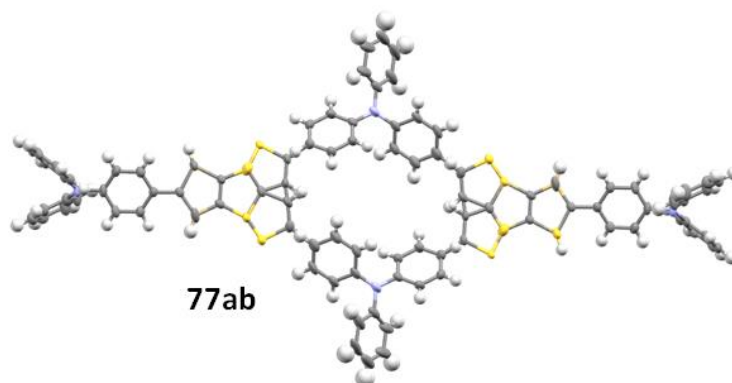
A vial was charged with 4,4'-(6,6'-dibromo-[5,5'-bibenzo[b]thiophene]-2,2'-diyl)bis(*N,N*-diphenylaniline) (**126b**) (54.6 mg, 0.060 mmol, 1.00 equiv.) and 4-aminoacetophenone (8.1 mg, 0.060 mmol, 1.00 equiv.). The vial was introduced in an argon filled glove box and potassium *tert*-butoxide (13.5 mg, 0.120 mmol, 2.00 equiv.), 1.2 mL of a 0.005 mol/L stock solution of bis(dibenzylideneacetone)palladium/*tri-tert*-butylphosphane (0.006 mmol, 10 mol% each) and additional toluene (2.4 mL) were added. The vial was removed from the glove box and the mixture was stirred for 24 h at 110 °C. The reaction was quenched by the addition of water and the aqueous layer was extracted with DCM (3x). The combined organic layers were washed with water and solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ethyl acetate = 10:1). Yellow solid (12.6 mg, 24%). – **1H -NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.48 (s, 2 H, H_{Core}), 8.24 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H_{C6H4Ac}), 7.80 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H_{C6H4Ac}), 7.73 (s, 2 H, H_{Core}), 7.59 (d, J = 8.7 Hz, 4 H, H_{NPh3}), 7.48 (s, 2 H, H_{Core}), 7.29 (dd, J = 8.4, 7.5 Hz, – 4 H, H_{NPh3}), 7.13 (dd, J = 8.6, 1.0 Hz, 4 H, H_{NPh3}), 7.10 – 7.06 (m, 4 H, H_{NPh3}), 2.69 (s, 2H). – **HR-MS** (+ESI, MeOH+Acid): $^{12}C_{60}^{1}H_{41}^{14}N_3^{16}O_3S_2$: calc.: 833.2691, found: 833.2686. – **FTIR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3356 (vw), 3179 (vw), 3059 (vw), 3030 (vw), 2922 (vw), 2851 (vw), 1728 (vw), 1682 (ve), 1589 (w), 1489 (w), 1327 (vw), 1269 (w), 1194 (vw), 1177 (vw), 1173 (vw), 1112 (vw), 1074 (vw), 1028 (vw), 957 (vw), 833 (vw), 752 (w), 694 (w), 615 (vw).

5.3 Crystallographic Data



Identification code	dan7737	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₆ Br ₂	
Formula weight	604.45 g/mol	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 6.8184(4) Å	α = 98.626(3)°
	b = 8.5532(5) Å	β = 94.865(3)°
	c = 13.5075(7) Å	γ = 112.909(2)°
Volume	708.48(7) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.417 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.766 mm ⁻¹	
F(000)	310	
Crystal size	0.087 x 0.134 x 0.144 mm	
Theta range for data collection	3.35 to 65.26°	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	5821	
Independent reflections	2280 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 27.88°	94.6%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.7350 and 0.6130	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2280 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0777	
R indices (all data)	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0797	

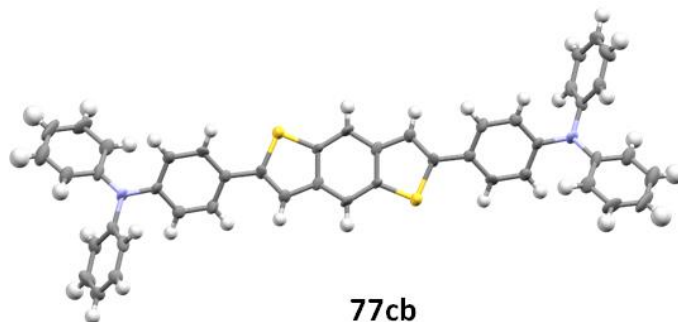
Largest diff. peak and hole 0.339 and -0.554 eÅ⁻³



Identification code	o2678	
Empirical formula	C ₄₄ H ₃₀ N ₂ S ₃	
Formula weight	682.88	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.0648(13) Å	α = 101.454(3)°.
	b = 12.2203(16) Å	β = 91.824(3)°.
	c = 14.5820(19) Å	γ = 105.816(3)°.
Volume	1684.2(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.347 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.256 mm ⁻¹	
F(000)	712	
Crystal size	0.45 x 0.21 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.43 to 27.88°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	16106	
Independent reflections	7992 [R(int) = 0.0758]	
Completeness to theta = 27.88°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9873 and 0.8933	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7992 / 0 / 470	
Goodness-of-fit on F ²	0.888	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0681, wR2 = 0.0973	
R indices (all data)	R1 = 0.1575, wR2 = 0.1281	
Largest diff. peak and hole	0.408 and -0.384 e.Å ⁻³	



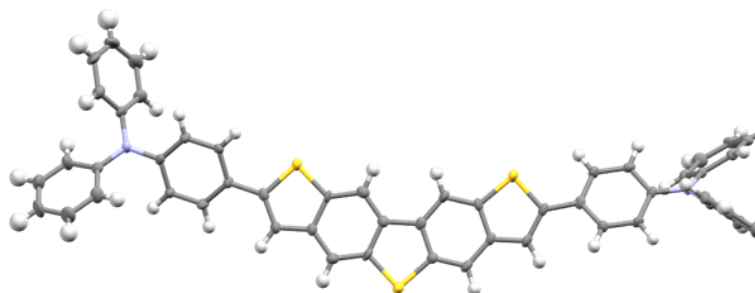
Identification code	o2707	
Empirical formula	C ₄₇ H ₃₃ Cl ₃ N ₂ S ₂	
Formula weight	796.22	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 16.777(12) Å	α = 108.164(13)°.
	b = 18.712(12) Å	β = 90.702(14)°.
	c = 25.252(17) Å	γ = 90.152(14)°.
Volume	7532(9) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.404 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.393 mm ⁻¹	
F(000)	3296	
Crystal size	0.49 x 0.28 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.15 to 27.88°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 21, -24 ≤ k ≤ 24, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	71086	
Independent reflections	35696 [R(int) = 0.3214]	
Completeness to theta = 27.88°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.0897	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	35696 / 0 / 679	
Goodness-of-fit on F ²	1.132	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.2245, wR2 = 0.4124	
R indices (all data)	R1 = 0.4641, wR2 = 0.4989	
Largest diff. peak and hole	0.743 and -0.610 e.Å ⁻³	



Identification code	o2690s	
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₆ N ₂ O _{0.50} S ₂	
Formula weight	712.91	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.014(10) Å	α = 80.16(2)°.
	b = 11.370(11) Å	β = 85.110(19)°.
	c = 15.963(16) Å	γ = 78.75(2)°.
Volume	1754(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.350 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.193 mm ⁻¹	
F(000)	748	
Crystal size	0.480 x 0.080 x 0.030 mm ³	
Theta range for data collection	2.076 to 27.877°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	11153	
Independent reflections	7735 [R(int) = 0.1095]	
Completeness to theta = 25.242°	95.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.0803	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7735 / 0 / 452	
Goodness-of-fit on F ²	0.827	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1003, wR2 = 0.1886	
R indices (all data)	R1 = 0.2637, wR2 = 0.2385	
Extinction coefficient	0.0003(8)	
Largest diff. peak and hole	0.382 and -0.578 e.Å ⁻³	

**77db**

Identification code	o2685s	
Empirical formula	C ₄₆ H ₃₃ Cl ₂ N ₃ S ₂	
Formula weight	762.77	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 19.022(9) Å	α = 90°.
	b = 9.500(5) Å	β = 107.024(11)°.
	c = 21.081(10) Å	γ = 90°.
Volume	3643(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.391 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.333 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Crystal size	0.48 x 0.18 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	1.71 to 27.88°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -12 ≤ k ≤ 12, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	33331	
Independent reflections	8676 [R(int) = 0.1747]	
Completeness to theta = 27.88°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9643 and 0.8567	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8676 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F ²	0.922	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0884, wR2 = 0.1622	
R indices (all data)	R1 = 0.1918, wR2 = 0.1974	
Largest diff. peak and hole	0.353 and -0.438 e.Å ⁻³	

**129b**

Identification code	o2688	
Empirical formula	C ₅₆ H ₄₂ N ₂ O ₃ S	
Formula weight	855.09	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.970(10) Å	α = 90°.
	b = 16.071(5) Å	β = 110.372(6)°.
	c = 19.056(6) Å	γ = 90°.
Volume	8604(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.320 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.217 mm ⁻¹	
F(000)	3584	
Crystal size	0.490 x 0.080 x 0.070 mm ³	
Theta range for data collection	1.450 to 27.877°.	
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 39, -21 ≤ k ≤ 21, -25 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	39058	
Independent reflections	10248 [R(int) = 0.2043]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.072	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10248 / 0 / 559	
Goodness-of-fit on F ²	0.783	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0674, wR2 = 0.0997	
R indices (all data)	R1 = 0.1993, wR2 = 0.1282	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.446 and -0.620 e.Å ⁻³	

6. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
°	Grad
°C	Grad Celsius
μ	Ladungsträgermobilität
a.u.	<i>arbitrary units</i>
Å	Angström (10^{-10} m)
Ac	Acetyl
ADT	Anthradithiophen
APPI	<i>Atmospheric Pressure Photo Ionization</i>
aq	wässrig
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	<i>Attenued Total Reflection</i>
BDT	Benzodithiophen
Bed.	Bedingungen
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
bs	breites Singulett
Bu	Butyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration/ Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
ca.	<i>circa</i>
cm	Zentimeter
CV	Zyklische Voltammetrie
CyPF-tBu	(2R)-1-[(1R)-1-[Bis(1,1-dimethylethyl)phosphino]ethyl]-2-(dicyclohexylphosphino)ferrocen
d	Tag/ Dublett
d.h.	das heißt
D-A-D	Donor-Akzeptor-Donor
dba	Dibenzylidenaceton
BTBT	Benzothieno[3,2-b]benzothiophen
δ	chemische Verschiebung
DBTBT	Dibenzo[b,b']thieno[2,3-f:5,4-f']bis[1]benzothiophen
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett einens Dubletts
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
dig	digonal
dippf	1,1'-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)ferrocen
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPEphos	(Oxydi-2,1-phenylene)bis(diphenylphosphin)
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dtbpf	1,1'-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ferrocen
DTT	Dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]thiophen

∅	Durchmesser
ΔE	Energieunterschied
E	elektrisches Feld/ Elektrophil
EA	Elementaranalyse
EI	<i>Electron Impact</i>
ESI	<i>Electron Spray Ionization</i>
Et	Ethyl
et al.	<i>et alii/et aliae</i>
eV	Elektronenvolt
evtl.	eventuell
FAB	<i>Fast Atom Bombardement</i>
FBT-21R	<i>fused benzothiophene 21 rings</i>
Fc	Ferrocen
FMO	<i>frontier molecular orbital</i>
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GP	<i>general procedure</i>
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde, Plancksches Wirkungsquantum
Het.	Hetero
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
<i>iPr</i>	Isopropyl
IR	Infrarot Spektroskopie
K	Kelvin
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
λ	Wellenlänge
L	Ligand/ Liter
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LPT	<i>linear Polythiophene</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	molar
m	Multipllett/ <i>medium</i>
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
M+	Molekül-Ion
max	maximal
Me	Methyl
MHz	Megahertz
mm	Millimeter
mmol	Millimol
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
mol	Mol
M _p	<i>Peak</i> Molekulargewicht
MP	Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
<i>nBu</i>	linear-Butyl
nm	Nanometer
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon

NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Nu	Nukleophil
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
o.ä.	oder ähnlich
o.g.	oben genannt
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode
ons	<i>Onset</i>
opt	optisch
OPV	organische Solarzelle
otol	2-Methylphenyl
ox.	oxidativ
P3HT	Poly-3-hexylthiophen
PCDTBT	Poly[N-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
[Pd]	Palladium-Quelle
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl
Phen	Phenanthrolin
ppm	<i>parts per million</i>
PTCBI	3,4,9,10-Perylenetetracarboxylbisbenzimidazol
quant.	quantitativ
R	R-Faktor/ Rest
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde/ Singulett/ <i>strong</i>
S _E Ar	elektrophile aromatische Substitution
SEC	<i>size exclusion chromatography</i>
SEM	2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl
SN-10	<i>S,N-heterodecacene</i>
S _N Ar	nukleophile aromatische Substitution
T	Temperatur
t	Triplet
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
tBu	tertiär-Butyl
tBu-Xantphos	9,9-Dimethyl-4,5-bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)xanthen
TCT	Tetraceno[2,3-b]thiophen
Tf	Triflyl
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TOF	<i>turnover frequency</i>
Triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
tt	Triplet eines Triplets
ü.N.	über Nacht
UV	Ultraviolett
V	Volt/ Volumen
v _d	Driftgeschwindigkeit

VIS	<i>visible</i>
vs	<i>very strong</i>
vs.	<i>versus</i>
vw	<i>very weak</i>
w	<i>weak</i>
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen
z.B.	zum Beispiel

7. Literaturverzeichnis

- [1] D. D. Eley, *Nature* **1948**, *162*, 819.
- [2] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature* **1954**, *173*, 168-169.
- [3] E. J. L. H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [4] Nobel Media AB, *The Nobel Prize in Chemistry 2000*, **2014**, https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/, aufgerufen am 10.10.2016
- [5] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [6] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- [7] K. Kudu, M. Yamashina, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *23*, 130.
- [8] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319-1335.
- [9] B. Kang, W. H. Lee, K. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2302-2315.
- [10] C. Ruiz, E. M. García-Frutos, G. Hennrich, B. Gómez-Lor, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 1428-1436.
- [11] K. A. Mazzi, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78-90.
- [12] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210-1212.
- [13] A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart, D. M. d. Leeuw, *Science* **1995**, *270*, 972-974.
- [14] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295-2300.
- [15] W. Brütting, W. Rieß, *Physik Journal* **2008**, *7*, 33-38.
- [16] N. Karl, *Synth. Met.* **2003**, *133*, 649-657.
- [17] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061-3063.
- [18] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2451-2459.
- [19] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181.
- [20] K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347-4370.
- [21] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724-6746.
- [22] M. L. Tang, T. Okamoto, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16002-16003.
- [23] C. Wang, W. H. Huanli Dong, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267.
- [24] M. E. Cinar, T. Ozturk, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3036-3140.
- [25] H. Yao, L. Ye, H. Zhang, S. Li, S. Zhang, J. Hou, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7397-7457.
- [26] L. Yuan, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhang, L. Zhu, K. Lu, W. Yan, Z. Wei, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4229-4233
- [27] N. Zhou, K. Prabakaran, B. Lee, S. H. Chang, B. Harutyunyan, P. Guo, M. R. Butler, A. Timalina, M. J. Bedzyk, M. A. Ratner, S. Vegiraju, S. Yau, C.-G. Wu, R. P. H. Chang, A. Facchetti, M.-C. Chen, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4414-4423.
- [28] H. Qin, S. Wenger, M. Xu, F. Gao, X. Jing, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9202-9203.
- [29] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11023-11033.
- [30] A. Molina-Ontoria, I. Zimmermann, I. Garcia-Benito, P. Gratia, C. Roldán-Carmona, S. Aghazada, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6270-6274.
- [31] F. d. Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645-1648.
- [32] F. Allared, J. Hellberg, T. Remonen, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1553-1554.
- [33] M. He, F. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 442-451.
- [34] M. Kosugi, T. Ogata, M. Terada, H. Sano, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3657-3658.
- [35] X. Zhang, A. P. Cote, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502-10503.
- [36] K. Yamamoto, E. Shouji, H. Nishide, E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5819-5820.
- [37] H. Sirringhaus, R. H. Friend, C. Wang, J. Leuninger, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2095-2101.
- [38] P. Gao, X. Feng, X. Yang, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9207-9213.

- [39] P. Gao, D. Cho, X. Yang, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5119 – 5128.
- [40] P. Gao, D. Beckmann, H. N. Tsao, X. Feng, V. Enkelmann, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 213-216.
- [41] K. Oyaizu, T. Iwasaki, Y. Tsukahara, E. Tsuchida, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1257-1270.
- [42] T. Zheng, Z. Cai, R. Ho-Wu, S. H. Yau, V. Shaparov, T. Goodson, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 868-875.
- [43] K. Takimiya, Y. Konda, H. Ebata, N. Niihara, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10569-10571.
- [44] T. Kashiki, S. Shinamura, M. Kohara, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2473-2475.
- [45] S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, A. Nakao, M. Yamagishi, J. Takeya, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5024–5035.
- [46] S. Shinamura, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1228–1234.
- [47] M. Nakano, K. Niimi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8099–8111.
- [48] D. Yue, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1905-1909.
- [49] R. C. Larock, D. Yue, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6011-6013.
- [50] T. Mori, T. Nishimura, T. Yamamoto, I. Doi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13900–13913.
- [51] L. Meng, T. Fujikawa, M. Kuwayama, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10351–10355.
- [52] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1927**, *60*, 119.
- [53] Z. Cai, W.-Y. Lo, T. Zheng, L. Li, N. Zhang, Y. Hu, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10630–10635.
- [54] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376.
- [55] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.
- [56] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992-4998.
- [57] N. Miyauchi, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [58] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442 – 4489.
- [59] C. Torborga, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027 – 3043.
- [60] Nobel Media AB, *The Nobel Prize in Chemistry 2010*, **2014**, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/, aufgerufen am 13.10.2016
- [61] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [62] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350.
- [63] J. Yin, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1101-1104.
- [64] B. Schlummer, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599–1626.
- [65] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928.
- [66] M. Kosugi, T. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1978**, 13-14.
- [67] M. Murata, S. L. Buchwald, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7397–7403.
- [68] A. M. Rane, E. I. Miranda, J. A. Soderquist, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3225-3226.
- [69] H. Kwart, R. Evans, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 410-413.
- [70] R. Leuckart, *J. Prakt. Chem.* **1890**, *41*, 179-224.
- [71] A. Schönberg, L. Vargha, *Chem. Ber.* **1930**, *68*, 178-180.
- [72] M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980-3984.
- [73] H. Uchiro, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3179-3182.
- [74] S. Wendeborn, S. Berteina, W. K.-D. Brill, A. D. Mesmaeker, *Synlett* **1998**, 671-675.
- [75] U. Schopfer, A. Schlapbach, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3069-3071.
- [76] M. A. Fernández-Rodríguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7782 – 7796.
- [77] E. Alvaro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7858–7868.
- [78] M. A. Fernández-Rodríguez, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1663-1672.
- [79] N. Park, K. Park, M. Jang, S. Lee, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4371-4378.
- [80] M. Kuhn, F. C. Falk, J. Paradies, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4100-4103.
- [81] M. A. Fernandez-Rodriguez, J. F. Hartwig, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2355-2359.

- [82] V. Guilarte, M. A. Fernández-Rodríguez, P. García-García, E. Hernando, R. Sanz, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5100-5103.
- [83] F. Y. Kwong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3517-3520.
- [84] F. Ke, Y. Qu, Z. Jiang, Z. Li, D. Wu, X. Zhou, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 454-457.
- [85] Y. Liu, J. Kim, H. Seo, S. Park, J. Chae, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2205-2212.
- [86] K. Ogawa, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2921-2928.
- [87] G. Koeckelberghs, L. D. Cremer, W. Vanormelingen, W. Dehaen, T. Verbiest, A. Persoons, C. Samyna, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 687-691.
- [88] C. Wetzal, E. Brier, A. Vogt, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12334-12338.
- [89] S.-Y. Ku, C. D. Liman, L. A. Perez, M. L. Chabiny, D. J. Burke, N. D. Treat, J. E. Cochran, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9533-9538.
- [90] P. Oechsle, *Flexible Synthesestrategien für Thienoacene*, Diploma thesis, KIT (Karlsruhe), **2013**.
- [91] H. Siringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3871-3873.
- [92] J. W. Jung, F. Liu, T. P. Russell, W. H. Jo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6857-6861.
- [93] E. Bundgaard, O. Hagemann, M. Manceau, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8115-8120.
- [94] Y. S. Yang, T. Yasuda, H. Kakizoe, H. Mieno, H. Kino, Y. Tateyama, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6483-6485.
- [95] M. Zhua, H. Luo, L. Wang, Y. Guoa, W. Zhanga, Y. Liu, G. Yu, *Dyes and Pigments* **2013**, *98*, 17-24.
- [96] R. M. Osuna, R. P. Ortiz, T. Okamoto, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, V. Hernández, J. T. L. Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7488-7496.
- [97] J. H. Gao, R. J. Li, L. Q. Li, Q. Meng, H. Jiang, H. X. Li, W. P. Hu, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3008-3011.
- [98] K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13281-13286.
- [99] M. Takahashi, K. Masui, H. Sekiguchi, N. Kobayashi, A. Mori, M. Funahashi, N. Tamaoki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10930-10933.
- [100] W. Jiang, Y. Li, Z. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6113-6127.
- [101] Q. Peng, X. Liu, Y. Qin, D. Zhou, J. Xu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4458-4467.
- [102] F. Outurquin, C. Paulmier, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5719-5723.
- [103] D. V. Vilarelle, C. P. Veira, J. M. Q. López, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 275-283.
- [104] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121.
- [105] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- [106] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4070.
- [107] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1555-1664.
- [108] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283-2321.
- [109] H. Hart, K. Harada, C.-J. F. Du, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3104-3110.
- [110] B. Zhanga, R. Chena, H. Jiang, Q. Zhoua, F. Qiu, Deman Hana, R. Li, W. Tanga, A. Zhonga, J. Zhanga, X. Yu, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2813-2817.
- [111] C. Y. Legault, Y. Garcia, C. A. Merlic, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12664-12665.
- [112] T. K. Chen, W. T. Flower, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1139-1140.
- [113] Y. Akita, A. Inoue, A. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 1447-1458.
- [114] Dem Autor ist bewusst, dass es sich hierbei nicht um eine BALZ-SCHIEHMANN-Reaktion im klassischen Sinne handelt. Der Begriff wird hier, aufgrund der mechanistischen Analogie, trotzdem verwendet.
- [115] J. C. Reader, T. P. Matthews, S. Klair, K.-M. J. Cheung, J. Scanlon, N. Proisy, G. Addison, J. Ellard, N. Piton, S. Taylor, M. Cherry, M. Fisher, K. Boxall, S. Burns, M. I. Walton, I. M. Westwood, A. Hayes, P. Eve, M. Valenti, A. d. H. Brandon, G. Box, R. L. M. v. Montfort, D. H. Williams, G. W. Aherne, F. I. Raynaud, S. A. Eccles, M. D. Garrett, I. Collins, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8328-8342.

- [116] T. Hosoya, R. Iimori, S. Yoshida, Y. Sumida, Y. Sahara-Miura, J.-i. Sato, S. Inouye, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3888–3891.
- [117] M. J. Bamford, P. L. Pickering, D. M. Wilson, (Glaxo Group Limited), WO 2005123723, **2005**.
- [118] M. J. I. Andrews, M. S. Chambers, W. Schmidt, J. A. Clase, G. L. J. Bar, G. A. Tricarico, K. L. Hirst, O. R. P. S. O. Roussel, (Galapagos N.V.), WO 2008138842, **2008**.
- [119] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4 ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, **2006**.
- [120] B. P. Fors, P. Krattiger, E. Strieter, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3505–3508.
- [121] M. W. Hooper, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2861–2873.
- [122] U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366–374.
- [123] I. Fleming, *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [124] T. Mori, N. Yanai, I. Osaka, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1334–1337.
- [125] Y. Suzuki, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10453–10466.
- [126] Y. Qiao, Y. Guo, C. Yu, F. Zhang, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4084–4087.
- [127] K. Kawabata, M. Saito, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7725–7732.
- [128] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. d. S. Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436–4451.
- [129] S. Yoshida, M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3077–3081.
- [130] Q. Wu, R. Li, W. Hong, H. Li, X. Gao, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3138–3140.
- [131] T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184–4185.
- [132] M. Kozaki, A. Isoyama, K. Akita, K. Okada, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 115–118.
- [133] E. Ay, S. Furukawa, E. Nakamura, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 988–991.
- [134] J. P. Whitten, D. P. Matthews, J. R. McCarthy, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1891–1894.
- [135] B. H. Lipshutz, W. Vaccaro, B. Huff, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4095–4098.
- [136] S. Knapp, J. Albaneze, H. J. Schugar, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 997–998.
- [137] M. Kozaki, A. Isoyama, K. Okada, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5375–5378.
- [138] R. Che, Z. Wu, Z. Li, H. Xiang, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7258–7261.
- [139] H. Kaida, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1125–1127.
- [140] T. Watanabe, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4720–4726.
- [141] K. Morimoto, M. Itoh, K. Hirano, T. Satoh, Y. Shibata, K. Tanaka, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5359–5362.
- [142] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 447–449.
- [143] F. R. Leroux, F. Colobert, L. Bonnafoux, C. Heiss, D. A. Lanfranchia, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2705–2713.
- [144] F. Leroux, M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4272–4274.
- [145] G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1940**, *73*.
- [146] P. Bazinet, K. A. Tupper, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 4286–4291.
- [147] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2051–2053.
- [148] A. Stern, W. A. Gibbons, L. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2794–2796.
- [149] R. v. Asselt, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1994**, *13*, 1972–1980.
- [150] J. A. Casares, P. Espinet, B. Fuentes, G. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3508–3509.
- [151] J. d. Pozo, G. Salas, R. Álvarez, J. A. Casares, P. Espinet, *Organometallics* **2016**.
- [152] A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733–758.
- [153] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3 ed., Springer, New York, **2006**.
- [154] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [155] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [156] E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. d. S. Filho, S. Salman, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9882–9886.

- [157] P. Hou, *Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten Heteroacenen*, Paderborn University (Paderborn), **2016**.
- [158] T. Q. Hung, N. N. Thang, D. H. Hoang, T. T. Dang, K. Ayub, A. Villinger, S. Lochbrunner, G.-U. Flechsig, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1007–1019.
- [159] T. A. Zeidan, S. V. Kovalenko, M. Manoharan, R. J. Clark, I. Ghiviriga, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4270-4285.
- [160] Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6110-6117.

8. Anhang

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

P. Oechsle, U. Flörke, H. Egold, J. Paradies, „Heteroacene synthesis through C–S cross coupling/5-endo-dig cyclization”, Chem. Eur. J. 2016, 22, 18559-18563.

P. Oechsle, P. Hou, U. Flörke, J. Paradies, “Concise synthesis of dithiophene derivatives by palladium-catalyzed multiple C–S cross coupling/cyclization sequence”, Adv. Synth. Catal. 2016, 358, 3770-3776.

P. Oechsle, J. Paradies, “Ambidextrous catalytic access to dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) derivatives by both palladium-catalyzed C–S and oxidative dehydro C–H coupling”, Org. Lett. 2014, 16, 4086-4089.

F. C. Falk, P. Oechsle, W. R. Thiel, C.-G. Danilluc, J. Paradies, „Unsymmetrical Bisphosphines for the Amidation of Aryl Chlorides: A Kinetic Study“, Eur. J. Org. Chem. 2014, 21, 3637–3645.

Vorträge

P. Oechsle, „Palladium catalyzed synthesis of thienoacenes“, Hochschule trifft Industrie (HTI) 2015, Schloß Beuggen, Deutschland, 05.10. - 07.10.2015.

P. Oechsle, „Synthesis of thienoacenes utilizing palladium-catalyzed C-S coupling reactions“, 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, Jena, Deutschland, 25.07. - 29.07.2016.

Posterbeiträge

P. Oechsle, J. Paradies, „Synthesis of thienoacenes utilizing palladium-catalyzed C-S coupling reactions“, 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, Jena, Deutschland, 25.07.-29.07.2016.

Danksagung

Der erste Dank an dieser Stelle geht an Prof. Dr. Jan Paradies für die Aufnahme im Arbeitskreis und die spannende und herausfordernde Themenstellung. Des Weiteren möchte ich mich für die freundliche Atmosphäre sowie das Überlassen von großen Freiheiten bei der Bearbeitung verschiedenster Projekte bedanken.

Bei Prof. Dr. Joachim Podlech möchte ich mich für die Übernahme der Erstkorrektur dieser Dissertation bedanken.

Herrn Prof. Dr. Stefan Bräse und seiner gesamten ehemaligen sowie aktuellen Arbeitsgruppe danke ich für die schöne gemeinsame Zeit am KIT, das eine oder andere Fest und insbesondere dem FC Bräselona für diverse überragende Leistungen auf dem Fußballplatz.

Allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Instituts für Organische Chemie am KIT und des Departements Chemie an der Universität Paderborn sei für den reibungslosen Ablauf sämtlicher analytischer Verfahren gedankt. Besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. Heinz Weber für große Anstrengungen im Bereich der Massenspektrometrie und Herrn Dr. Ulrich Flörke für seine Mühen mit meinen kleinen, nadelförmigen und meistens nicht streuenden Kristallen.

Bei meinen Vertiefer-, Bachelor-, Projekt- und Masterstudenten Konstantin Brinkmann (V), Sergej Baraban (Ba), Arne Stepen (V, Ba), Peng Hou (P, Ma) und Florian Hoffmann (P, Ma) bedanke ich mich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Ein großer Dank gilt meinen Kollegen im AK Paradies, das sind meine Laborpartner A. F. G. Maier und Peng Hou sowie Sergej Tamke, Sebastian Tussing und Nikolai Sitte, für eine starke Zeit in den letzten drei Jahren. A. F. G. Maier und Sergej Tamke danke ich, genauso wie Tanja Claus, für die schnelle und gewissenhafte Durchsicht dieser Arbeit, auch in den verwirrensten Zuständen. Des Weiteren danke ich den ehemaligen Mitgliedern des AK Paradies, insbesondere meinem großen Vorbild (nicht nur in chemischer Hinsicht) Dr. Florian Falk.

Meinen Freunden danke ich für viele schöne Stunden, insbesondere in den letzten zwei Jahren, in denen ich doch recht viel auf Achse war. Meiner Familie danke ich für alle erdenkliche Unterstützung, zu allen Zeiten während des Studiums und der Promotion. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Verlobten, Tanja Claus, die in den letzten Jahren doch viel mit mir mitmachen musste, viele Wochen allein daheim war und mich trotzdem immer in allerbesten Weise unterstützt hat.