

BestMasters

Christian Matheis

# Eine neue Strategie zur C–O-Bindungsbildung

Die kupferkatalysierte dehydrierende  
Kupplung von Arenen mit Alkoholen



Springer Spektrum

---

# BestMasters

Mit „BestMasters“ zeichnet Springer die besten Masterarbeiten aus, die an renommierten Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz entstanden sind. Die mit Höchstnote ausgezeichneten Arbeiten wurden durch Gutachter zur Veröffentlichung empfohlen und behandeln aktuelle Themen aus unterschiedlichen Fachgebieten der Naturwissenschaften, Psychologie, Technik und Wirtschaftswissenschaften.

Die Reihe wendet sich an Praktiker und Wissenschaftler gleichermaßen und soll insbesondere auch Nachwuchswissenschaftlern Orientierung geben.

---

Christian Matheis

# Eine neue Strategie zur C–O-Bindungsbildung

Die kupferkatalysierte dehydrierende  
Kupplung von Arenen mit Alkoholen

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Lukas J. Gooßen

 **Springer** Spektrum

Christian Matheis  
Kaiserslautern, Deutschland

BestMasters

ISBN 978-3-658-09480-5

ISBN 978-3-658-09481-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-658-09481-2

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2015

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Fachmedien Wiesbaden ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media ([www.springer.com](http://www.springer.com))

## Geleitwort

Es ist mir eine große Freude, die im Rahmen des Programms Springer BestMasters ausgezeichnete Diplomarbeit von Herrn Christian Matheis mit einigen Worten einzuleiten.

Herr Matheis hatte die Aufgabe, ein katalytisches Verfahren zu entwickeln, mit dem Donor-funktionalisierte Arene durch *ortho*-C–H Alkoxylierung in die korrespondierenden Arylether überführt werden können. Er arbeitete sich schnell in die Thematik ein, und es gelang ihm in kürzester Zeit, eine dehydrierende Kreuzkupplung von Alkoholen mit Arenen zu realisieren – eine wegweisende Reaktion, die klassischen Arylethersynthesen, z.B. der Williamson Ethersynthese, konzeptionell deutlich überlegen ist.

Herr Matheis führte für die Modellreaktion von 2-Phenylpyridin mit 1-Butanol umfangreiche Reihenexperimente durch und optimierte dabei systematisch unterschiedlichste Reaktionsparameter, bis er schließlich eine Ausbeute von über 80% erreichte. Mit gezielten Kontrollexperimenten untersuchte er die Sensitivität der Reaktion gegenüber Veränderungen bei der Reaktionsführung und erhielt auf diese Weise wichtige Hinweise auf den Reaktionsmechanismus der dehydrierenden Alkoxylierung.

Um die Anwendungsbreite der neuen Reaktion untersuchen zu können, mussten eine Vielzahl Donor-substituierter Arene synthetisiert und mit verschiedensten Alkoholen zur Reaktion gebracht werden. Die Isolierung der Arylether war schon allein aufgrund der Tatsache, dass sie alle einen Stickstoffdonor tragen, der die chromatographische Auftrennung erschwerte, keineswegs trivial. Mit Geschick und großem Fleiß konnte Herr Matheis ein effizientes Verfahren zur Isolierung der Produkte entwickeln.

Um den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, führte er umfangreiche mechanistische Untersuchungen durch, womit nachgewiesen werden konnte, dass es sich bei der Reaktion tatsächlich um eine dehydrierende Alkoxylierung handelt.

Seine Ergebnisse wurden von unserer Arbeitsgruppe mehrfach auf internationalen Konferenzen in Darmstadt, Rennes, Colorado und Weimar vorgestellt.

Herr Matheis war auch an der Erstellung eines Manuskriptes mit diesen Forschungsergebnissen maßgeblich beteiligt. Dieses wurde bei „Angewandte Chemie“ als „hot paper“ zur Publikation angenommen. Dies unterstreicht, dass es sich um Arbeiten von hohem internationalem Rang handelte, die einen Diplomanden bis an die Grenze seiner Leistungsfähigkeit fordern.

Wie schon bei den experimentellen Arbeiten erhielt Herr Matheis auch beim Verfassen der Diplomschrift von meiner Seite nur ein Minimum an Betreuung. Solch selbständiges Arbeiten stellt für mich eine besondere Leistung dar. Innerhalb seiner Diplomarbeit hat Herr Matheis somit die entscheidenden Grundlagen für eine möglicherweise wegweisende neue Reaktion gelegt. Die nächsten Schritte hin zu nachhaltigen Ethersynthesen direkt aus Arenen und Alkoholen bestehen darin, das Reaktionskonzept auf rückstandslos entfernbare dirigierende Gruppen zu erweitern wie z. B. Carboxylatgruppen. Mit großem Interesse sehe ich den weiteren Entwicklungen auf diesem Gebiet entgegen.

Prof. Dr. Lukas J. Goßen

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2013 bis September 2013 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. J. Goossen im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Mein großer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. L. J. Goossen für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Bereitstellung des sehr interessanten Themas sowie für die Diskussionsbereitschaft und Hilfe bei den verschiedensten Fragestellungen.

Herrn Prof. Dr. S. Kubik danke ich für die Bereitschaft das Zweitgutachten dieser Arbeit zu erstellen.

Herrn Prof. Dr. F. W. Patureau danke ich für die hilfreichen Diskussionen zu den mechanistischen Untersuchungen.

Bei meinen Arbeitskollegen Sabrina Baader, Bilguun Bayarmagnai, Agostino Biafora, Dr. Grégory Danoun, Benjamin Erb, Benjamin Exner, Andreas Fromm, Dr. Matthias Grünberg, Dagmar Hackenberger, Dr. Liangbin Huang, Fan Jia, Dr. Kévin Jouvin, Thilo Krause, Dr. Patrizia Mamone, Dr. Christoph Oppel, Kai Pfister, Eugen Risto, Dr. Bingrui Song, Jie Tang, Stefania Trita, Dr. Minyan Wang, Philip Weber und Timo Wendling bedanke ich mich für die tolle Atmosphäre im Labor, die stetige Hilfsbereitschaft und vielen Diskussionen.

Mein Dank gilt ebenfalls Dr. Dmitry Katayev für die Synthese einzelner Startmaterialien, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Bei Dr. Sukalyan Bhadra bedanke ich mich in besonderem Maße für die Darstellung einiger Verbindungen der Anwendungsbreite sowie für die Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit.

Außerdem gilt mein Dank den Mitarbeitern der Analytikabteilungen für die Durchführung einer Vielzahl von Messungen sowie den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. S. Kubik und Prof. Dr. Ing. J. Hartung für ihre Hilfsbereitschaft bei den unterschiedlichsten Fragestellungen.

Meiner ganzen Familie danke ich für die uneingeschränkte Unterstützung und den Rückhalt auf meinem gesamten Lebensweg.

Bei meiner Freundin Anne-Kathrin bedanke ich mich ebenfalls für ihre Unterstützung und Motivation während meines Studiums.

Christian Matheis

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b> .....                                | <b>1</b>  |
| 1.1      | Arylether .....  | 1         |
| 1.2      | Gängige Methoden zur Darstellung von Arylethern .....  | 4         |
| 1.3      | Arylethersynthese unter C–H-Aktivierung .....          | 10        |
| 1.4      | Dehydrierende Kreuzkupplungen .....                    | 12        |
| <b>2</b> | <b>Aufgabenstellung</b> .....                          | <b>19</b> |
| <b>3</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....                 | <b>21</b> |
| 3.1      | Entwicklung einer dehydrierenden Alkoxylierung .....   | 22        |
| 3.2      | Optimierung der dehydrierenden Alkoxylierung .....     | 25        |
| 3.3      | Anwendungsbreite der dehydrierenden Alkoxylierung..... | 36        |
| 3.4      | Mechanistische Untersuchungen.....                     | 40        |
| <b>4</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....              | <b>45</b> |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil</b> .....                      | <b>47</b> |
| 5.1      | Allgemeine Arbeitsmethoden.....                        | 47        |
| 5.2      | Analytische Methoden .....                             | 47        |
| 5.3      | Durchführung der Reihenversuche.....                   | 50        |
| 5.4      | Darstellung der Aren-Ausgangsverbindungen .....        | 52        |
| 5.5      | Darstellung der Aryletherverbindungen .....            | 60        |
| 5.6      | Durchführung der mechanistischen Untersuchungen.....   | 82        |
| <b>6</b> | <b>Veröffentlichung</b> .....                          | <b>87</b> |

## Abkürzungsverzeichnis

|             |   |
|-------------|---|
| Ac          | Acetyl                                      |
| acac        | Acetylacetonato                             |
| Äquiv.      | Äquivalente                                 |
| Ar          | Aryl  |
| atm         | Atmosphäre                                  |
| ATR         | abgeschwächte Totalreflexion                |
| BINAP       | 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl |
| Bz          | Benzoyl                                     |
| Bu          | Butyl                                       |
| DG          | dirigierende Gruppe                         |
| DMF         | Dimethylformamid                            |
| DMSO        | Dimethylsulfoxid                            |
| DMAP        | 4-(Dimethylamino)-pyridin                   |
| E           | Elektrophil                                 |
| FG          | funktionelle Gruppe                         |
| GC          | Gaschromatographie                          |
| HRMS        | hochauflösende Massenspektrometrie          |
| <i>i</i> Pr | <i>iso</i> -Propyl                          |
| IR          | Infrarotspektroskopie                       |
| <i>J</i>    | Kopplungskonstante                          |
| Kat         | Katalysator                                 |
| Me          | Methyl                                      |
| MS          | Massenspektrometrie                         |
| <i>n</i>    | unverzweigt                                 |
| NMP         | <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon               |
| NMR         | Kernspinresonanzspektroskopie               |
| Nu          | Nukleophil                                  |
| Ph          | Phenyl                                      |
| Py          | 2-Pyridyl                                   |
| R           | Alkyl-/Arylrest                             |
| T           | Temperatur                                  |
| TBHP        | <i>tert</i> -Butylhydroperoxid              |
| Tf          | Trifluormethansulfonyl                      |
| <i>t</i> Bu | <i>tert</i> -Butyl                          |
| TEMPO       | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy           |
| TMEDA       | <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-diamin |