

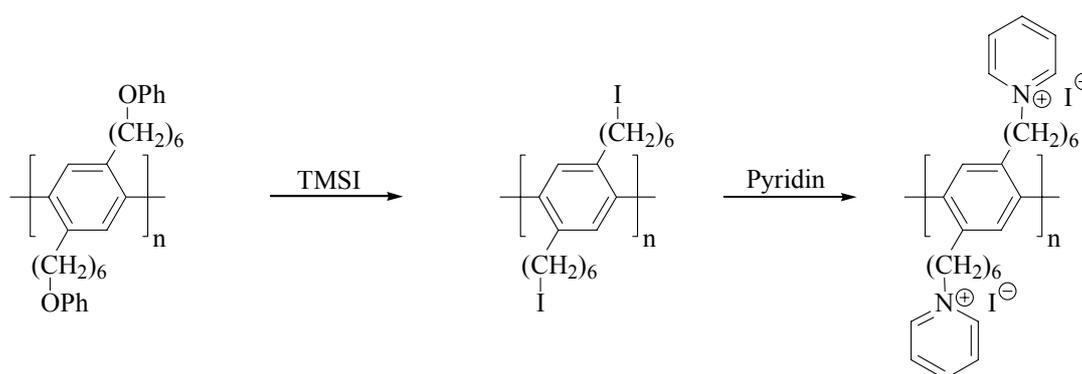
## 3 Kenntnisstand

### 3.1 Synthese von Poly(*para*-phenylen)en

#### 3.1.1 Bis 1998 erschienene Arbeiten

Zu Beginn dieser Arbeit gab es eine Vielzahl von Publikationen auf dem Gebiet der PPP's, die in Übersichtsartikeln<sup>17,18</sup> detailliert beschrieben wurden. Mit wenigen Ausnahmen haben alle diese Arbeiten zwei Gemeinsamkeiten. Sie berichten fast ausschließlich über PPP's, die aus Brommonomeren synthetisiert werden und Substituenten besitzen, die zur Erzielung einer besseren Löslichkeit benutzt werden, ansonsten aber keine nutzbaren Eigenschaften beisteuern. Einige interessante Arbeiten werden im folgenden Teil kurz beschrieben. Neben PPP's werden auch wenige Beispiele von Poly(*para*-phenylen-acetylen)en (PPE's) angeführt, da das rigide strukturgebende Polymerrückgrat dieser Polymerklasse mit dem der PPP's vergleichbar ist.

Die Arbeitsgruppe von Rehahn<sup>19</sup> beschäftigte sich mit der Polykondensation von Brommonomeren zu PPP's mit Phenoxyethern in der Peripherie. Die Ether wurden polymeranalog mit TMSI abgespalten und nach nukleophiler Substitution der entstandenen Alkyljodide mit Triethylamin oder Pyridin kationische Polyelektrolyte erzeugt (Schema 6). Eine spätere Arbeit wählt TMEDA als Amin aus und verdoppelt damit die Ladungsdichte des Polyelektrolyten.<sup>20</sup>



Schema 6: Synthese eines wasserlöslichen, kationischen PPP's nach Rehahn et al.

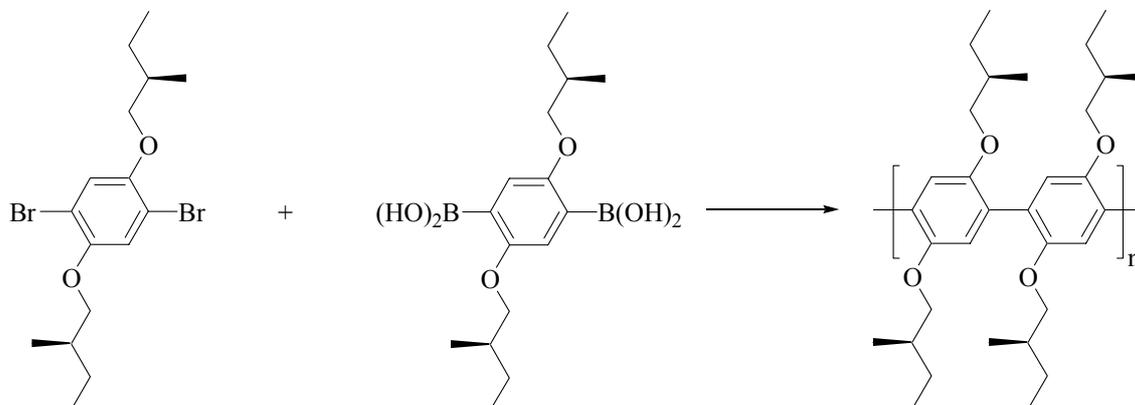
<sup>17</sup> Handbook of Conducting Polymers, 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker Inc. S. 209-224.

<sup>18</sup> A. D. Schlüter *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1533-1556.

<sup>19</sup> G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauf, M. Rehahn *Macromol.* **1996**, 6962-6965.

<sup>20</sup> M. Wittemann, M. Rehahn *Chem. Commun.* **1998**, 623-624.

Scherf *et al.*<sup>21</sup> berichten über die Synthese von PPP's, die mit chiralen Seitenketten substituiert sind. Diese PPP's bilden helikale Strukturen, die durch Circular dichroismus nachgewiesen werden konnten (Schema 7).



Schema 7: Synthese von chiralen PPP's nach Scherf *et al.*

Matile *et al.*<sup>22</sup> benutzt hydrophil substituierte Oligo(*para*-phenylene), um deren Aggregate und Einlagerung in Zellmembranen als Modell für Ionenkanäle zu untersuchen (Abb. 4).

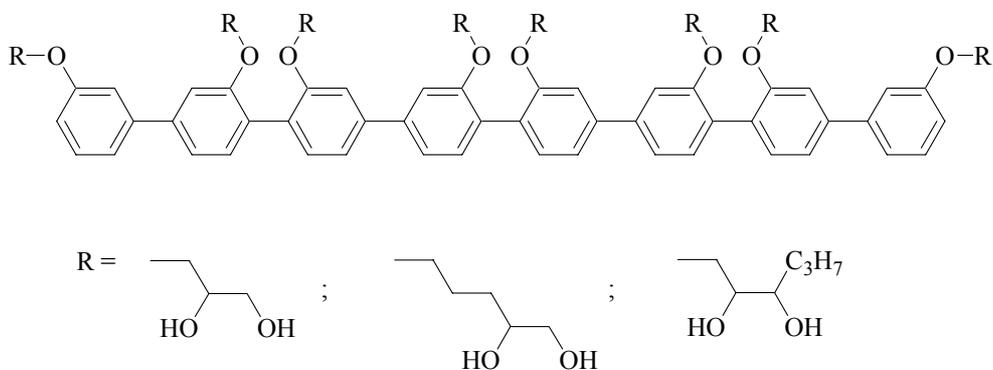


Abb. 4: Synthese von hydrophil substituierten Octaphenylene nach Matile *et al.*

Wegner *et al.*<sup>23, 24</sup> berichten über PPP's mit Oligoethylenglykolketten (Abb. 5). Das Polymer soll Li-Ionen Transport ermöglichen und als Matrix in Li-Ionen Batterien<sup>25</sup> eingesetzt werden.

<sup>21</sup> R. Fiesel, U. Scherf *Acta Polym.* **1998**, *49*, 445-449.

<sup>22</sup> a) N. Sakai, K.C. Brennan, L. A. Weiss, S. Matile *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8726-8727; b) L. A. Weiss, N. Sakai, B. Ghebremariam, C. Ni, S. Matile *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12142-12149; c) C. Ni, S. Matile *Chem. Commun.* **1998**, 755-756.

<sup>23</sup> U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner *Macromol.* **1997**, *30*, 2092-2101.

<sup>24</sup> U. Lauter, W. H. Meyer, V. Enkelmann, G. Wegner *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2129-2140.

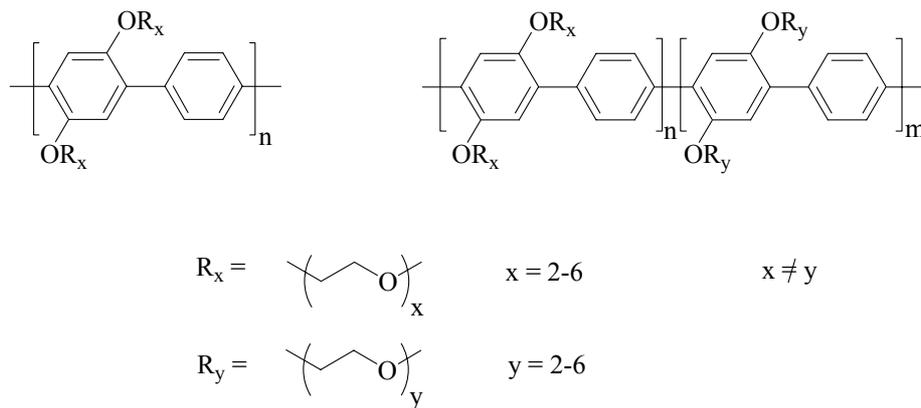
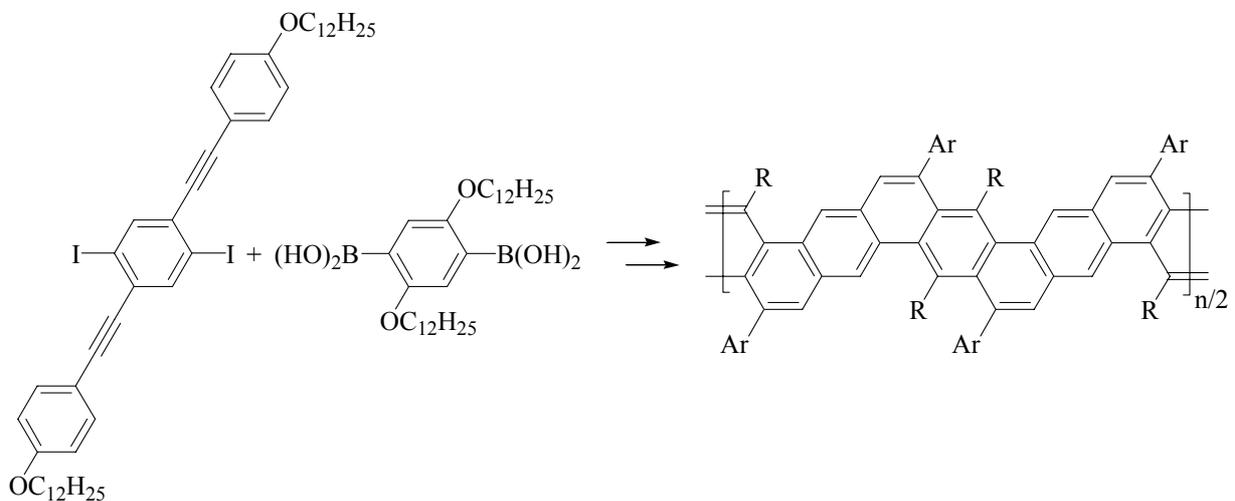


Abb. 5: PPP's mit Oligoethylglykolketten nach Wegner et al.

Swager *et al.*<sup>26</sup> stellten durch Suzuki-Polykondensation von Diiodaromaten und Bisboronsäuren PPP's mit Zahlenmitteln des Molekulargewichtes von  $M_n = 45-55000$  her, die polymeranalog zu Leiterpolymeren umgewandelt werden können. Interessant ist dieses Ergebnis für die vorliegende Arbeit besonders dadurch, da es eine der drei Veröffentlichungen ist, die Iodmonomere benutzen (Schema 8).



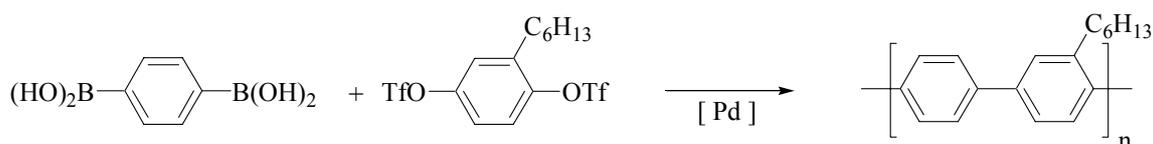
Schema 8: Synthese eines Leiterpolymers durch Suzuki-Polykondensation und polymeranaloge Anellierung nach Swager et al.

<sup>25</sup> J.Y. Song, Y.Y. Wang, C. C. Wan *Journal of Power Sources* **1999**, 77, 183–197.

<sup>26</sup> M. B. Goldfinger, T. M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7895-7896.

### 3.1.2 Arbeiten seit 1999

Bryce *et al.*<sup>27</sup> synthetisierten ein alkylsubstituiertes PPP (Schema 9) über Bistriflate und 1,4-Benzolbisboronsäuren, jedoch ist die Charakterisierung aufgrund von schlechter Löslichkeit dürftig. Bistriflate sind über Hydrochinone allgemein leicht zugänglich und liegen in ihrer Reaktivität zwischen Brom- und Iodarylen. In der Praxis wurden sie aber kaum eingesetzt, um PPP's aufzubauen. Das Beispiel von Bryce *et al.* zeigt, dass eine zu geringe Anzahl von löslichkeitsvermittelnden Seitenketten Solvationsprobleme mit sich bringt.



Schema 9: Synthese von PPP's über Triflatmonomere nach Bryce *et al.*

Andere Arbeiten von Wegner beschäftigen sich mit anionischen PPP's, die während der Polykondensation geschützte Sulfonsäuren tragen. Durch polymeranaloge Entschützung entstehen anionische Polyelektrolyte (Abb. 6).

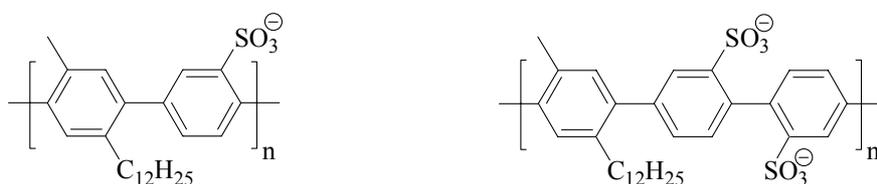


Abb. 6: Polyanionische PPP's nach Wegner *et al.*

Diese Polyelektrolyte wurden auf ihr Aggregationsverhalten hin untersucht.<sup>28</sup> In Abhängigkeit von der Konzentration bilden sich zunächst zylindrische Mizellen, die dann bei höheren Konzentrationen zu größeren Strukturen aggregieren (Abb. 7).

<sup>27</sup> C. Wang, M. Kilitziraki, J. A. H. MacBride, M. R. Bryce, L. E. Horsburgh, A. K. Sheridan, A. P. Monkman, I. D. W. Samuel *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 217-222.

<sup>28</sup> M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas *Macromol.* **2001**, *34*, 6359-6366.

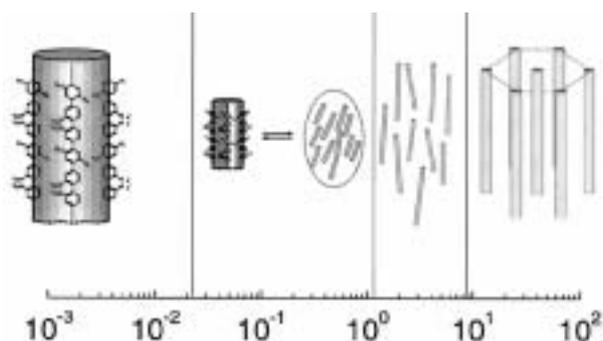


Abb. 7: Konzentrationsabhängige Aggregation von polyanionischen PPP's (Skala:  $c$  [g/l]).

PPE's mit amphiphilen Substitutionsmustern wurden von Swager *et al.*<sup>29</sup> als Sensoren für Kaliumionen veröffentlicht (Abb. 8). Dabei wurden Kronenether als Seitenketten eingesetzt, um eine Kaliumionen-induzierte Aggregation der PPE's durch UV/VIS Spektroskopie untersuchen zu können.

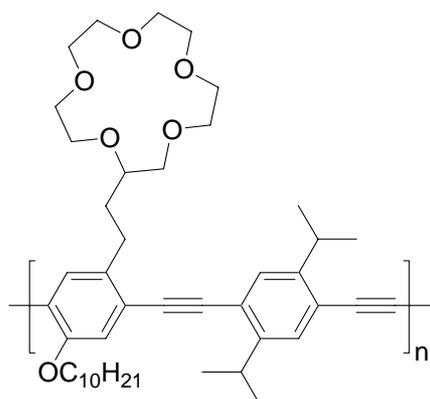


Abb. 8: Poly(*p*-phenylenacetylen) mit amphiphilen Substituenten nach Swager.

Ein weiterer Artikel von Swager *et al.*<sup>30</sup> beschreibt die photophysikalische Untersuchung von amphiphilen PPE's in Langmuir- und Langmuir-Blodgett Filmen.

Wasserlösliche, polykationische PPP's, die eine blaue Lumineszenz aufweisen, wurden von Reynolds *et al.*<sup>31</sup> publiziert.

Die Untersuchungen von Matile *et al.*<sup>32</sup> wurden durch Variation der hydrophilen Substituenten verfeinert und zum angenommenen Lipocalin-Modell der „Rigid-Rod  $\beta$ -

<sup>29</sup> a) J. Kim, D. T. McQuade, S. K. McHugh, T. M. Swager *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4026-4030; b) J. Kim, I. A. Levitsky, D. T. McQuade, T. M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7710-7718.

<sup>30</sup> J. Kim, I. A. Levitsky, D. T. McQuade, T. M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7710-7718.

<sup>31</sup> P. B. Balanda, M. B. Ramey, J. R. Reynolds *Macromol.* **1999**, *32*, 3970-3978.

Barrels“ erweitert. Es wurden unter anderem Kronenether und Oligopeptide als Substituenten benutzt.

Frahn<sup>33</sup> polykondensierte unterschiedliche amphiphile AB-Typ Monomere. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit Methyl-geschütztem Triethylenglykol als hydrophilem Substituent erzielt (Abb. 9). Außer Ethergruppen erwiesen sich andere Funktionalitäten wie Ester oder geschützte DNA-Basen als ungeeignet.

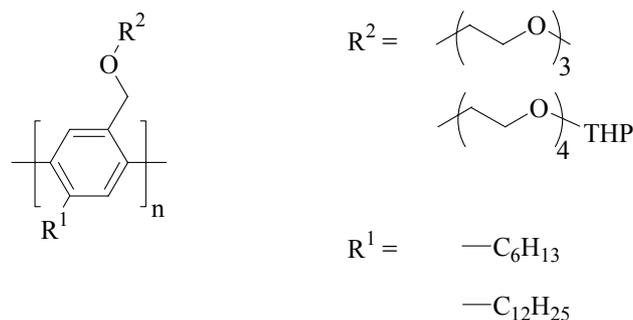


Abb. 9: Amphiphile Oligo(para-phenylene) nach Frahn.

Seit 1999 wurde von Heeger *et al.*<sup>34</sup> und später von Scherf *et al.*<sup>35</sup> über blau fluoreszierende Polyfluorene und copolykondensierte Polyfluorene berichtet (Abb. 10). Die Polymere von Scherf *et al.* werden durch die Yamamoto-Reaktion synthetisiert. Das von Heeger *et al.* synthetisierte Polymer wurde durch eine Suzuki-Polykondensation hergestellt. Die Überbrückung des PPP's durch eine Methylenbrücke verhindert eine Verdrillung der Biphenyleneinheit, wodurch eine bessere Konjugation der  $\pi$ -Elektronen erreicht wurde.

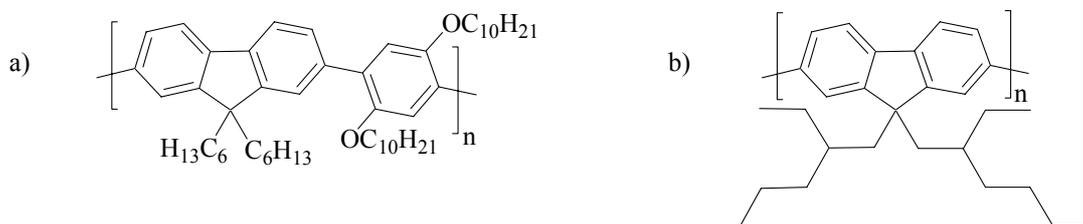


Abb. 10: Polyfluorene nach a) Heeger *et al.* und b) Scherf *et al.*

<sup>32</sup> a) J.-Y. Winum, S. Matile *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7961-7962; b) N. Sakai, S. Matile *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1731-1737; c) B. Baumeister, S. Matile *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1739-1749; d) B. Baumeister, N. Sakai, S. Matile *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2031-2034.

<sup>33</sup> J. Frahn *Dissertation*, FU Berlin **1999**.

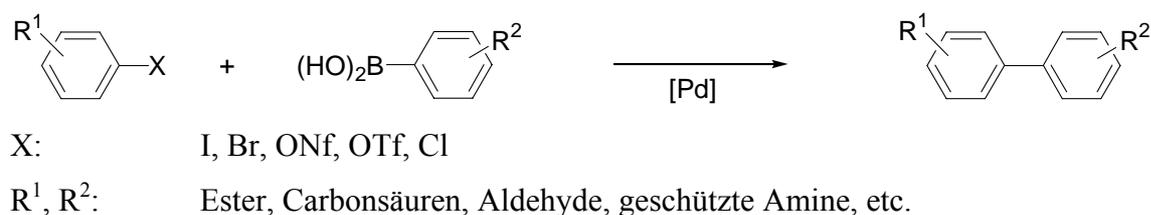
<sup>34</sup> W.-L. Yu, J. Pei, Y. Cao, W. Huang, A. J. Heeger *Chem. Commun.* **1999**, 1837-1838.

<sup>35</sup> M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671-675.

Die Substanzklasse der Polyfluorene ist ein möglicher Kandidat für die Anwendung in organischen LED's. Durch Substitution mit chiralen Seitenketten in 9,9'-Position wird eine sekundäre helikale Struktur induziert. Aufgrund dieser helikalen Anordnung der Polymerkette erzeugt der auf einer Oberfläche geordnete Polymerfilm, eingebaut in eine organischen LED, zirkular polarisiertes Licht.<sup>36</sup>

### 3.2 Die Suzuki-Reaktion

Die Suzuki-Reaktion ist in den vergangenen Jahren zu einer der meistgenutzten Kreuzkupplungsreaktionen in der organischen Synthesechemie geworden. Im Gegensatz zu anderen Kreuzkupplungen, wie z. B. der Heck- und Stille-Reaktion, ermöglicht die Suzuki-Reaktion durch eine erfolgreiche Weiterentwicklung von Katalysatoren und Reaktionsbedingungen mittlerweile sogar Kupplungen von C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen,<sup>37</sup> die wegen  $\beta$ -Hydrideliminierung intrinsisch schwierig zu bewerkstelligen sind.



Schema 10: Allgemeine Reaktionsgleichung der Suzuki-Reaktion.

Ein großer Vorteil der Reaktion ist ihre Kompatibilität gegenüber diversen funktionellen Gruppen. So lassen sich problemlos Ester, Carbonsäuren, Aldehyde, geschützte Amine und Alkohole sowie Ether als Edukte in einer Suzuki-Reaktion einsetzen (Schema 10). Die Suzuki-Reaktion wird formal unterteilt in die konventionelle Suzuki-Reaktion von Boronsäuren und deren Estern sowie der Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Boranderivaten.

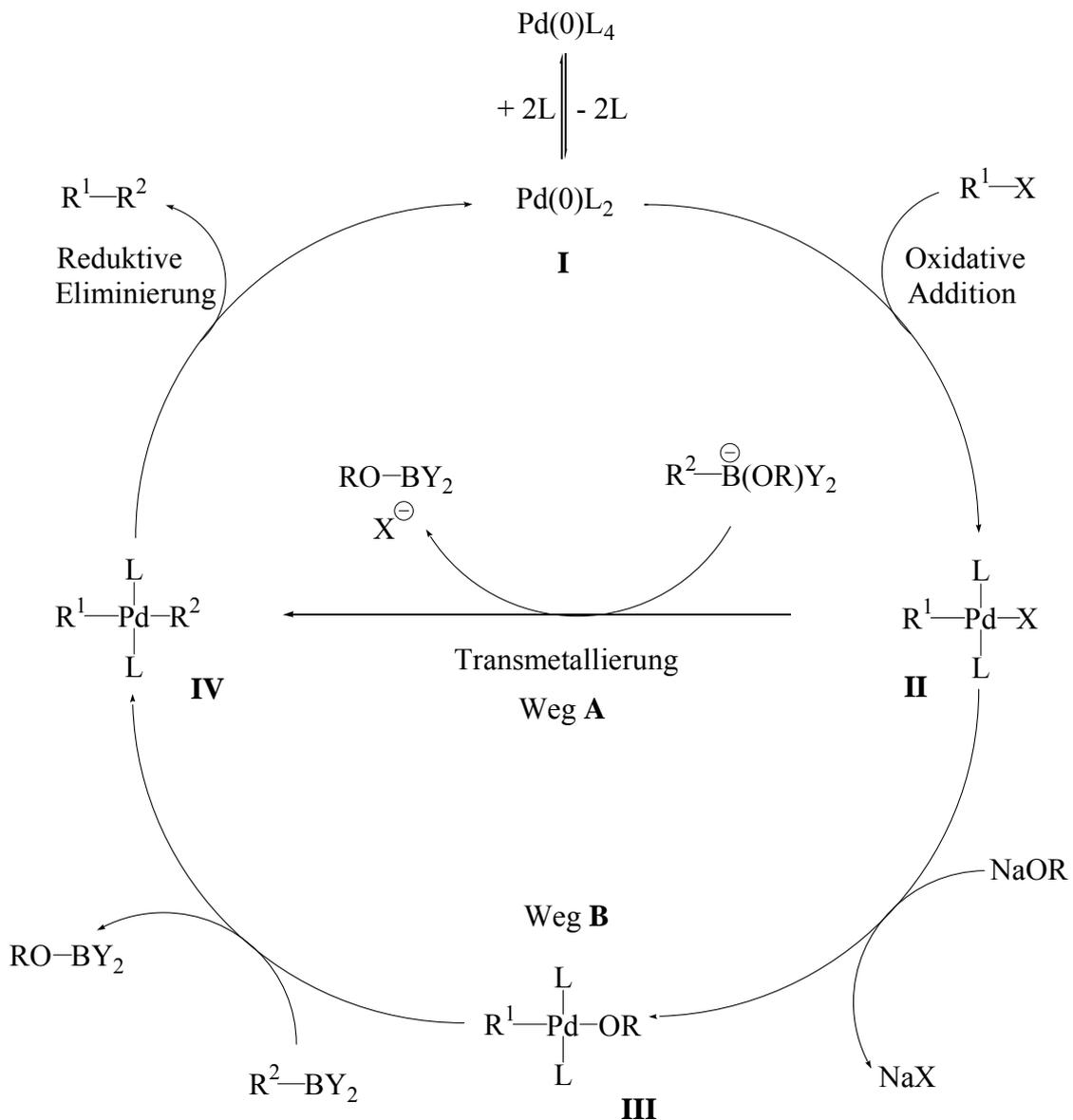
Die „normale“ Suzuki-Reaktion wurde, wie einleitend beschrieben, aufgrund ihrer hohen Ausbeuten als Polykondensationsreaktion in die Makromolekulare Chemie eingeführt. Dabei unterscheidet sich der angenommene Mechanismus von demjenigen der Suzuki-Miyaura-Reaktion (Schema 11). Zunächst sei derjenige der normalen Suzuki-Reaktion beschrieben.

<sup>36</sup> F. C. Grozema, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, A. Meisel, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1627-1630.

<sup>37</sup> M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099-10100.

Durch die Dissoziation zweier Liganden entsteht der aktive Katalysator **I**. Der  $\text{Pd}^0$ -Komplex insertiert nun in die Halogen-Kohlenstoff-Bindung in einer oxidativen Addition und liefert den  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplex **II**. Im Folgenden wurden die Wege **A** und **B** postuliert. Weg **A** beschreibt eine Transmetallierung mit der zuvor aktivierten Borkomponente durch das Nukleophil  $\text{RO}^-$  und wurde von Canary *et al.* postuliert.

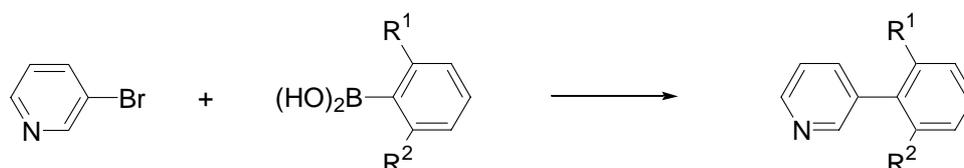
Auf dem Weg **B**, der von Suzuki beschrieben wurde, substituiert das Nukleophil zunächst das Halogenid am Komplex **II**. Erst dann erfolgt die Transmetallierung mit der Borkomponente. Auf die Darstellung der notwendigen *trans-cis*-Isomerisierung wurde der Anschaulichkeit halber verzichtet. Dieser Schritt erfolgt vor der reduktiven Eliminierung.



Schema 11: Postulierte Reaktionsmechanismen der Suzuki-Reaktion: Weg a) nach Canary; Weg b) nach Suzuki ( $\text{Y}_2 = \text{Pinakol}, 1,3\text{-Propandiol}, (\text{OH})_2, \text{etc}$ ).

Die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen begründen sich im Falle von Suzuki *et al.*<sup>38</sup> nur auf experimentelle Beobachtungen. Der von Suzuki *et al.* in einer früheren Arbeit angenommene Reaktionszyklus sieht ein zusätzlich auftretendes Intermediat **III** vor, das durch einen Austausch des Halogenids gegen ein Alkoholat entsteht.

Canary *et al.* versuchte, die Intermediate des Katalysezyklusses in der Reaktionsmischung durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) zu detektieren.<sup>39</sup> Zu diesem Zweck untersuchte er die Suzuki-Reaktion von 3-Brompyridin mit unterschiedlichen Boronsäuren (Schema 12).



Schema 12: Analyse der Suzuki-Reaktion durch ESI-MS der Reaktionsmischung nach Canary *et al.*

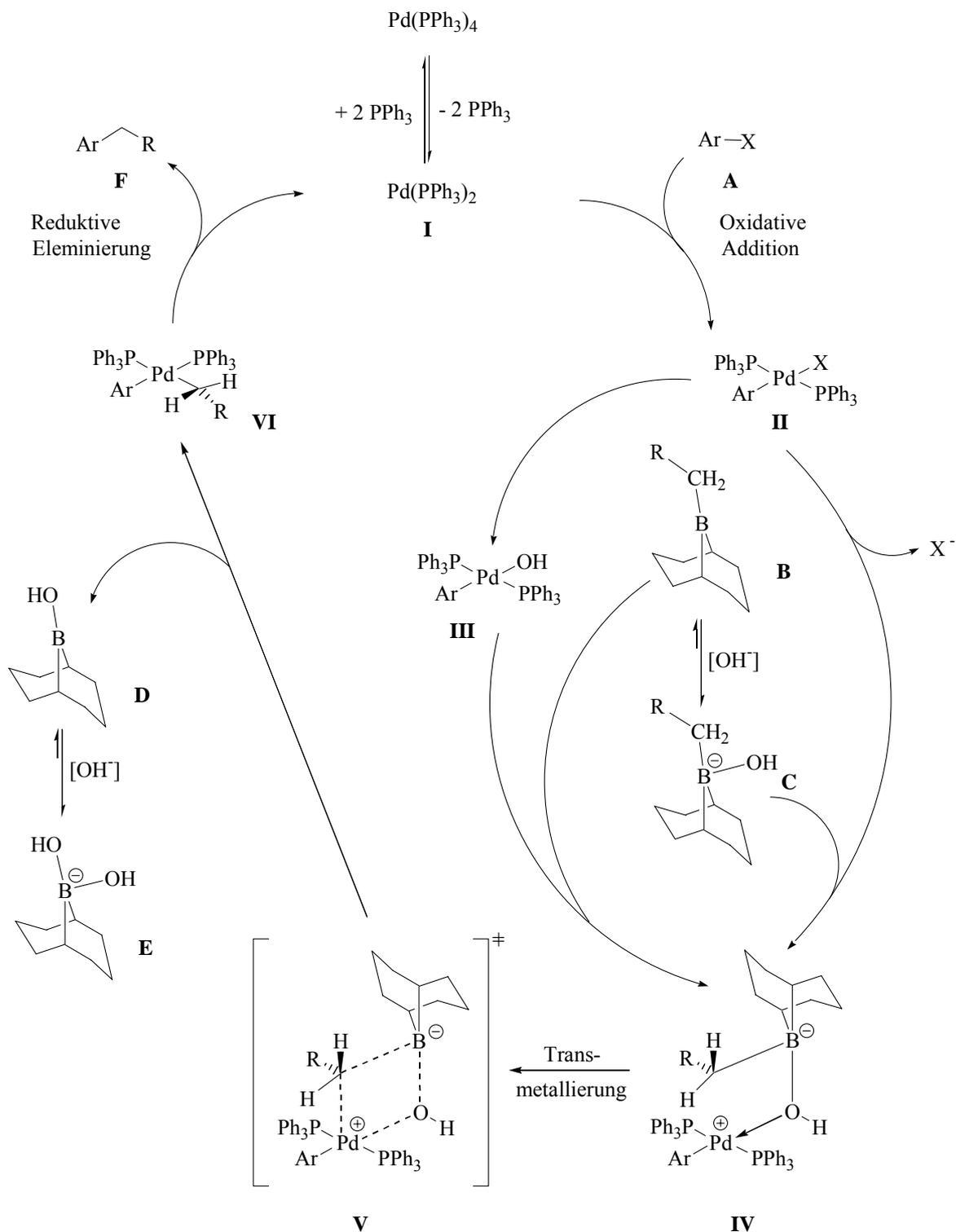
Bei diesen Untersuchungen entdeckte er die Spezies  $[(PyH)Pd-(PPh_3)_2Br]$  und  $[(PyH)(R^1R^2C_6H_3)Pd(PPh_3)_2]$ . Daraufhin wurde geschlossen, dass die Reaktionsmischung die beiden Schlüssel-Intermediate **II** und **IV** enthielt, wie ihn der Katalysezyklus aufzeigt (Schema 11).

Beide Mechanismen widersprechen sich nicht unbedingt, da die Substitution des Halogenids gegen ein anderes Anion von den gewählten Reaktionsbedingungen und Substraten abhängt und unter Umständen beide Varianten gleichzeitig durchlaufen werden. So steigt z. B. die Substituierbarkeit der Halogenide in der Reihenfolge  $Cl < Br < I$  an. Ebenso lässt sich über die Nukleophilie der Basen diskutieren. Ein Alkoholat ist nukleophiler als ein Hydroxidion. In der Konsequenz heißt das, dass in der Suzuki-Reaktion eines Aryliodids unter zu Hilfenahme einer starken Base Weg **B** favorisiert sein wird. Wählt man eine schwache Base und setzt ein Arylchlorid ein, sollte Weg **A** beschritten werden.

<sup>38</sup> N. Miyaura, K. Yamada, H. Sugimoto, A. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972-980.

<sup>39</sup> A. O. Aliprantis, J. W. Canary *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985-6986.

Da die Suzuki-Miyaura-Reaktion<sup>40</sup> in der vorliegenden Arbeit häufig Anwendung findet, soll sie an dieser Stelle eingehender erläutert werden. Ihr Mechanismus wurde von Soderquist *et al.*<sup>41</sup> wie folgt beschrieben (Schema 13).



Schema 13: Postulierter Reaktionsmechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion nach Soderquist *et al.*

<sup>40</sup> S. R. Chemler, D. Trauner und S. J. Danishefsky *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676-4701.

<sup>41</sup> K. Matos, J. A. Soderquist *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461-470.

Der Mechanismus unterscheidet sich vom vorgeschlagenen Katalysezyklus der „normalen“ Suzuki-Reaktion mit aromatischen Boronsäuren, da hier eine Aktivierung der elektronenarmen Borankomponente vorgelagert ist.<sup>42</sup> Der Katalysatorvorläufer Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> spaltet in Lösung zwei Phosphanliganden ab, und die koordinativ ungesättigte Pd<sup>0</sup>-Spezies **I** reagiert mit dem Kohlenstoff-Elektrophil **A** unter oxidativer Addition zum Pd<sup>II</sup>-Komplex **II**. Dieser für die Kupplung geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist schon bei Raumtemperatur möglich. Das *in situ* erzeugte Trialkylboran **B** liegt in Gegenwart einer starken Base fast ausschließlich als Hydroxoborat **C** vor. **C** reagiert schnell mit **II** unter Ausbildung eines  $\mu^2$ -verbrückten Hydroxo-Intermediates **IV**, das die Alkylboran→Pd-Transmetallierung über den viergliedrigen Übergangszustand **V** zum *cis*-Pd<sup>II</sup>-Komplex **VI** erleichtert. Die Transmetallierung verläuft unter Retention der Konfiguration an der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe des Alkylsubstituenten zum *cis*-Komplex **VI**.<sup>43</sup> Als Triebkraft für diesen Schritt wird der Elektronegativitätsunterschied zwischen Palladium (1.4) und Bor (2.0) angesehen.<sup>44</sup> Alternativ ist auch die Reaktion des neutralen Trialkylborans **B** möglich. Der Halogen-Pd-Komplex **II** tauscht das Halogenid gegen ein Hydroxidion aus und der gebildete Komplex **III** reagiert mit **B** wiederum zu **IV**. Dieser Reaktionspfad spielt jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da die Reaktion langsamer verläuft, als die von **II** mit **C**. Als zweites Produkt der Transmetallierung entsteht neben **VI** auch noch die Borinsäure **D**, die eine große Basenaffinität aufweist und der Reaktionslösung durch Bildung von **E** ein zweites Äquivalent Hydroxidionen entzieht. Der Komplex **VI** reagiert nun rasch unter reduktiver Eliminierung zum Kupplungsprodukt **F** bei gleichzeitiger Regeneration der katalytisch aktiven Spezies **I**. Die Suzuki-Miyaura-Kupplung liefert i. a. die Reaktionsprodukte in guten bis sehr guten Ausbeuten, auch sind Beispiele mit quantitativem Verlauf beschrieben. Zur Optimierung können verschiedene Bedingungen variiert werden: Das Lösungsmittelsystem, jeweils die Art und Menge der Base und des Katalysatorvorläufers und die Reaktionstemperatur und -dauer.

### Mögliche Nebenreaktionen

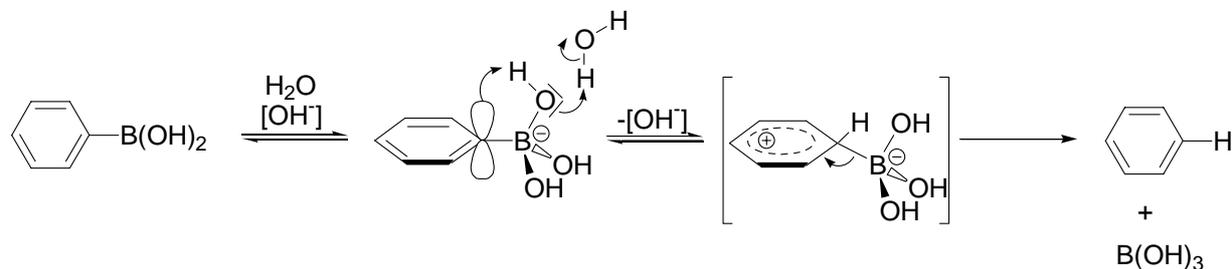
Bei der Suzuki-Polykondensation treten natürlich auch Nebenreaktionen auf. Um hohe Molmassen zu erreichen, ist es essentiell, diese Nebenreaktionen zu kennen und wenn

<sup>42</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483;

<sup>43</sup> B. H. Ridgway, K. A. Woerpel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 458-460.

<sup>44</sup> J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **1995**, S. 8.

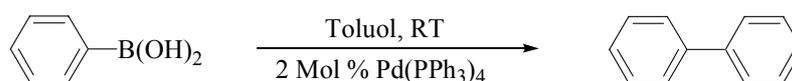
möglich, durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen und Katalysatoren zu minimieren. Eine der bekanntesten Nebenreaktionen ist die Hydrodeboronifizierung,<sup>45</sup> die in einer Polykondensation die Terminierung des wachsenden Kettenendes zur Folge hat.



Schema 14: Möglicher Mechanismus der basenkatalysierten Deboronifizierung.

Der Mechanismus ist bis heute nicht geklärt, es ist aber plausibel anzunehmen, dass eine *ipso*-Substitution auftritt, die auch säurekatalysiert verlaufen kann (Schema 14).

Eine weitere Nebenreaktion, die ebenfalls die Monomere mit Boronsäuren betrifft, ist die Homokupplung. So beschrieb Pleixats *et al.*<sup>46</sup> unter anderem die Homokupplung von Benzolbisboronsäure unter Bedingungen, die der Suzuki-Reaktion sehr ähneln (Schema 15). Dabei beobachten die Autoren, dass Luftsauerstoff die Homokupplung stark begünstigt. Elektronenziehende Gruppen wie z. B.  $-CF_3$  geben niedrigere Ausbeuten in der Homokupplung als elektronenschiebende Gruppen ( $-OMe$ ).



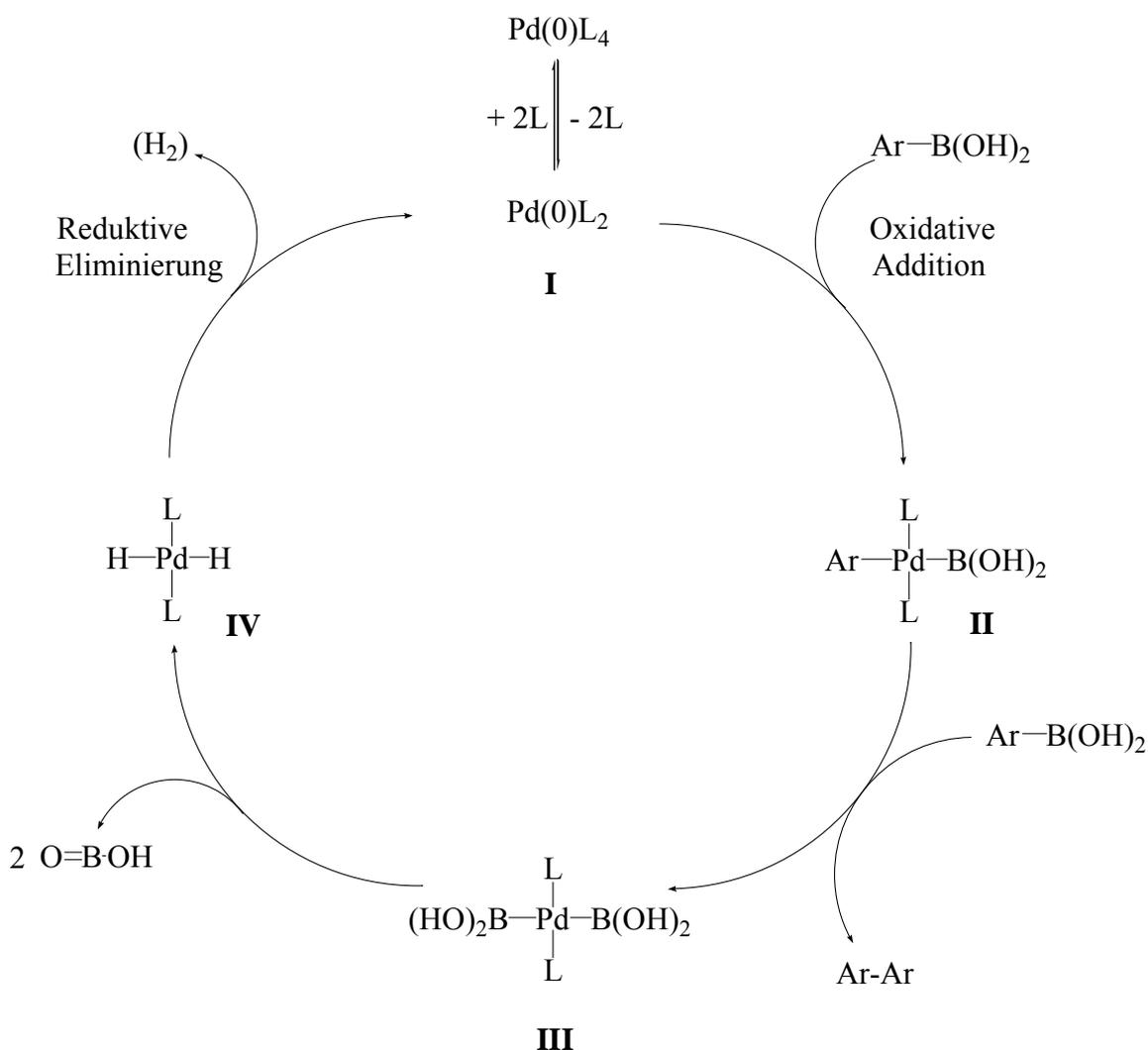
Atmosphäre	Biphenyl Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
Stickstoff	23	5
Luft	64	5
Sauerstoff	66	2.6

Schema 15: Beispiel einer Homokupplung von Boronsäuren.

<sup>45</sup> H. G. Kuivila, J. F. Reuwer Jr., J. A. Mangravite *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 3081-3090.

<sup>46</sup> M. Moreno-Mañas, M. Pérez, R. Pleixats *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346-2351.

Auch ein entsprechender Boronsäureester geht in Gegenwart von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  diese Homokupplung ein. Einen Mechanismus für diese Homokupplung zu entwickeln, ist schwierig und in der Literatur wurde kein solcher plausibel beschrieben. Der schwierigste Aspekt ist die Frage nach dem Oxidationsmittel, das offenbar notwendig ist, wenn zwei partiell negativ geladene C-Atome zu einer C-C-Bindung zusammen geführt werden sollen. Der Mechanismus, der von Pleixants *et al.* publiziert wurde, ist in Schema 16 abgebildet. Die aktive Katalysatorspezies **I** reagiert mit der Arylboronsäure zum oxidativen Additionsprodukt **II**. Durch Reaktion mit einer weiteren Arylboronsäure entsteht Spezies **III** unter Eliminierung des Homokupplungsproduktes. **III** eliminiert Borinsäure und führt *in situ* zum Hydrid **IV**. Diese soll durch Abspaltung von Wasserstoff oder durch Reduktion von Luftsauerstoff die aktive Katalysatorspezies **I** zurückbilden.



Schema 16: Postulierter Mechanismus der Homokupplung von Arylboronsäuren nach Pleixants *et al.*

Durch Addition von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid als Oxidationsmittel ist es gelungen, die Homokupplung von Boronsäuren so zu optimieren, dass sie nahezu quantitativ verlaufen.<sup>47</sup>

Bei Suzuki-Polykondensationen wurde mehrfach über Phosphorinkoperationen<sup>48</sup> berichtet. Dabei tritt ein Austausch der Arylsubstituenten des Phosphanliganden mit dem Arylliganden des Palladiums auf. Dieser Phosphoreinbau lässt sich durch zwei Maßnahmen auf ein Minimum reduzieren. Zum einen sollten die Katalysatorvorläufer immer frisch hergestellt werden und zum anderen führen sterisch anspruchsvollere Phosphanliganden wie P(*o*-Tol)<sub>3</sub> oder P(*p*-Tol)<sub>3</sub> zu stark verminderten Phosphorinkoperationen.

Von Iodaromaten ist bekannt, dass sie photolytisch Iod abspalten können (vgl. Abschnitt 4.3.1.1). Eine thermische Abspaltung ist unter den Temperaturen, die eine Suzuki-Reaktion erfordert, nicht zu erwarten. Aromatische Iodsubstituenten lassen sich leicht durch Reduktionsmittel<sup>49</sup> wie etwa LAH oder Palladium-katalysiert in Anwesenheit einer „Hydridquelle“ deiodieren. Dies sollte aber außer in der Monomersynthese für die Suzuki-Polykondensation selbst keine Rolle spielen. Ein älterer Artikel<sup>50</sup> berichtet über die radikalisch induzierte Deiodierung von Aromaten in Methanol mit Natriummethanolat. Dabei soll das Methanolat zu Formaldehyd oxidiert werden.

Homokupplungen von Iodaromaten wurden bisher nur in wenigen Fällen beobachtet. So wurde eine Ullmann-Typ-Reaktion mit einem neuen Palladazyklus beschrieben.<sup>51</sup> Die Amin-katalysierte Reaktion liefert hohe Ausbeuten.

Eine Pd-katalysierte Ullmann-Typ-Kupplung mit Hydrochinon als Reduktionsmittel wurde von Raval *et al.*<sup>52</sup> publiziert. Die Reaktion läuft in sehr guten Ausbeuten bei sterisch ungehinderten Aromaten. Orthosubstituierte Aromaten liefern gute Ausbeuten.

---

<sup>47</sup> G. W. Kabalka, L. Wang *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3067-3068.

<sup>48</sup> a) F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441-12453; b) J. Frahn, B. Karakaya, A. Schäfer, A. D. Schlüter *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15459-15467.

<sup>49</sup> F. Alonso, I. P. Beletskaya, and M. Yus *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4009-4091.

<sup>50</sup> J. F. Bunnett *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 139-147.

<sup>51</sup> D. A. Alonso, C. Nájera, M. C. Pachecho *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5588-5594.

<sup>52</sup> D. D. Hennings, T. Iwama, and V. H. Rawal *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1205-1208.