

# ***N*-Arylphenothiazine als stark reduzierende Photoredoxkatalysatoren für die nukleophile Alkoxylierung von Olefinen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

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



genehmigte

**DISSERTATION**

von

**M. Sc. Fabienne Seyfert**

aus Karlsruhe

**Karlsruhe, 2020**

Dekan:	Prof. Dr. Manfred Wilhelm
Referent:	Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht
Korreferent:	Prof. Dr. Joachim Podlech
Tag der mündlichen Prüfung:	09.12.2020



*Meiner Familie*





**„What if I fall?“**

**„Oh, but darling, what if you fly?“**

*- Erin Hanson and Winnie the Pooh*



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2017 bis Oktober 2020 am Institut für Organische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht durchgeführt.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht für die Möglichkeit bedanken diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Darüber hinaus bedanke ich mich insbesondere für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung, die Unterstützung bei diversen Problemen mit Geräten und/oder Reaktionen sowie für den nötigen Freiraum, eigene Ideen einzubringen und an dieser Arbeit zu wachsen.

Im Speziellen möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

- Dr. Andreas Rapp für die Hilfe bei den unzähligen Malen, in denen das NMR stillstand oder ich neue Messmethoden benötigte und für die immer freundliche und interessante Beratung bei Problemen mit dem NMR.
- Richard von Budberg für die personalisierte Anfertigung meiner Schlenkrohre und das sorgfältige Reparieren meiner Glasgeräte.
- Prof. Dr. Breher & Arbeitskreis für die vielen CV-Messungen an den Gloveboxen. Dafür, dass ich zu jeder Zeit messen durfte und alle Verbrauchsmaterialien zur Verfügung gestellt wurden.
- Prof. Dr. Meier & Arbeitskreis für die unzähligen GC, GC-MS und ASAP-Messungen, welche ich durchführen durfte.
- Claudia Sommer für die Hilfe jeglicher Art, für die guten Gespräche, für das immer offene Ohr und das Bewerkstelligen aller organisatorischen Probleme.
- Annette Hochgesand für die Hilfsbereitschaft bei jedem noch so speziellen Bestellwunsch.
- Meinen Kollegen: Dr. Barbara Reiß, Dr. Jeannine Steinmeyer, Dr. Sergej Hermann, Dr. Benjamin Lehmann, Dr. Robert Hofsäß, Dr. Christian Schwechheimer, Dr. Damian Ploschik, Dr. Ulrike Reisacher, Dr. David Rombach, Dr. Samantha Wörner, Dr. Yannic Fritz, Dr. Christoph Bickmann, Dr. Larissa Doll, Judith Winsauer, Joana Krämer, Manuel Schupp, Karen Möbius, Michaela Mijic, Lisa

Gramespacher, Sina Jaschik, Benjamin Felker, Fabienne Urbanek, Elena Foitzik, Fabian Weick, Arthur Kuhlmann, Nicola Seul, Fabian Lang, Sara Müller, Julian Gebhard, Hülya Ucar, Rita Michenfelder, Maximilian Seifermann, Katja Krell, Lara Hirsch, Daniel Sack, Dennis Harijan, Philipp Geng, Desirée Steuernagel, Dorothee Ganz, Anke Culetto und Franziska Rönicke für die angenehmen Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bei jeglicher Art von Probleme. Für viele lustige Einstände und diverse Aktivitäten außerhalb des KITs.

- Dr. Barbara Reiß für alles was du mir während meiner Bachelorarbeit und meines Hiwis beigebracht hast und dass du mich in die Welt der Photoredoxkatalyse mitgenommen hast.
- Deri, Philipp, Sarah, Fabian und Tobi für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Meinen Studenten: David, Madeleine und Mathis für eure interessierte und hilfreiche Mitarbeit und die lustige Zeit, während ihr im Lab203 gearbeitet habt. Für die teils großartigen Ideen und euer Vertrauen in mich.
- Meinen Hiwis Yannick, Mathis und Christian für eure Hilfe und euer Interesse an meiner Forschung. Für das Mitdenken und für die Versuche synthetische Probleme zu lösen.
- Meiner Azubine Sina für deine weibliche Unterstützung im Labor 203 und für deinen herrlich trockenen Humor.
- Meinen Laborkollegen Yannic, Arthur, Lisa, Sina und Fabian für die unheimlich lustige und einzigartige Zeit im Labor 2Q3. Danke euch allen für die internen Subgroups, die teils abartigen Gesprächsthemen und für die vielen 203 Abende, mit unserem Adoptivkind Julian.

Yannic aka der Schwabbel, für deine zahlreichen Erklärungen zu Beginn meiner Masterarbeit. Für deine immer aufmunternde Art und für die vielen Lachflashes, durch dein durchweg fröhliches, schwäbisches Wesen. Dafür, dass du immer ehrlich zu mir gewesen bist, selbst wenn du dabei nicht immer gut weggekommen bist (NMR von DDQ). Danke auch für die Einführung des berühmt berüchtigten Fabse-NMRs und Umbenennung in Fabienne Magdalena Esmeralda Speck. ArthurArthur, für die vielen gemeinsamen Kaffeepausen, für die guten und tiefgründigen Gespräche und deine Hilfe jeglicher Art. Für deinen tiefschwarzen Humor, der mich das eine oder andere Mal fast aus den Socken gehauen hat und für

dein immer offenes Ohr, egal zu welcher Uhrzeit. Und natürlich dafür, dass du mindestens einmal die Woche versucht hast, meine Rückenverspannungen zu lösen. Fabian Premium WEICK als du vor zwei Jahren mit deinem Laborkittel und der unsicheren Miene in unser Labor marschiert bist, hätte ich niemals gedacht, dass wir einmal so gute Freunde werden würden. Danke, für alles was du für mich in den letzten zwei Jahren getan hast. Dafür, dass du immer für mich da gewesen bist und mich dabei das eine oder andere Mal wieder auf den Boden der Tatsachen zurückgebracht hast. Danke, dass du immer sehr ehrlich zu mir gewesen bist und mir immer deine Meinung zu Situationen, im oder außerhalb des Labors, gesagt hast. Danke, für deine fachliche Expertise und dafür, dass du immer versucht hast eine Lösung für meine Probleme zu finden.

- Lisa Gramschpacher aus Hufflepuff. Danke, dass du mich immer aufgefangen hast, wenn es grad nicht mehr ging. Danke, dass du immer für mich da gewesen bist und mich in diversen Mittags- und Kaffeepausen hast erzählen lassen, was gerade nicht läuft. Danke, für die unzähligen Fitnessstudio- und Saunabesuche, bei denen ich abschalten und die Sorgen des Alltags kurz vergessen könnte.
- Fabian Lang für deine administrative Hilfe, wenn mein PC mal wieder nicht so wollte, wie ich. Dafür, dass du stets bemüht gewesen bist, die Mottotage durchzusetzen, auch wenn der restliche Arbeitskreis weniger begeistert war und für jegliche Organisation rund um den Arbeitskreis.
- Katja und Sara dafür, dass wir vor drei Jahren gemeinsam mit der Arbeit begonnen haben und seitdem das eine oder andere Praktikum zusammen gemeistert haben, auch wenn es manchmal schwerfiel. Und natürlich für unser Milcharrangement.
- Sara, dafür, dass du dich stets danach erkundigt hast, wie es gerade läuft und mir immer ein offenes Ohr für Probleme geschenkt hast. Danke auch für die vielen lustigen Gespräche über pubertierende Gardetänzerinnen.
- Julian, Adoptivkind, Monchhichi. Danke für deine lustige und offene Art und dafür, dass du für jeden Spaß zu haben bist. Danke auch, für die unzähligen Blackstories, die du einfach aus dem Ärmel geschüttelt hast. Namastase.
- Philipp Flip Bohni, danke für die gemeinsamen Praktika und Lernphasen. Danke für die vielen lustigen Kaffee und Mittagspausen, die guten Gespräche und dein immer offenes Ohr. Danke für die unzähligen Male, in denen du meine GC-MS und GC

Proben aufgesetzt hast oder die Geräte, nach einem hysterischen Anfall meinerseits, überhaupt erst zum Laufen gebracht hast.

- Meinen Freunden, besonders Deri, Max, Anne F., Janine, Anne W. und Sabrina, die immer Verständnis für mich und meine Lern- und Praktikumsphasen hatten. Für die jahrelange Unterstützung und Rücksichtnahme, wenn ich mal wieder sehr gestresst war. Für all die Hilfe, die Aufmunterungen und vor allem für die Freundschaft, die mich durch mein Studium und durch die Promotion begleitet hat.
- Meinen Familien (Speck & Seyfert 😊) für das Verständnis und stetige Interesse an meiner Arbeit. Allen voran möchte ich meiner Mutter und meinem Bruder danken, die mich während des gesamten Studiums immer unterstützt haben. Danke, dass ihr mir immer den Rücken gestärkt habt und mich immer aufgefangen haben, wenn es gerade zu viel war. Danke dafür, dass ihr mir immer zugehört habt, auch wenn ich mich über ein und dieselbe Geschichte 200mal aufgeregt hab. Tobi, danke für deine Hilfe bei fachlichen Fragen und natürlich für das Korrekturlesen. Mama, danke fürs Zuhören, Wiederaufbauen, Gutzureden, Massieren, für die unzähligen Male, die du mich von irgendwelcher Unifeierein abgeholt hast und dafür, dass du so unendlich stolz auf mich bist.
- Meinem Mann Felix, dass du nicht lockergelassen hast und mich dazu gedrängt hast ein Chemiestudium anzufangen. Danke für deine Fähigkeit mich auf den Boden der Tatsachen zurückzuholen. Danke dafür, dass du immer für mich da bist und mich unterstützt, wo es gerade nötig ist. Danke, für deine Rücksichtnahme vor allem in den letzten Wochen. ♡

# 1 Inhaltsverzeichnis

1. Motivation .....	1
2. Themenstellung.....	3
3. Theoretische Grundlagen.....	7
3.1 Photochemie .....	7
3.2 Photokatalyse.....	8
3.3 Photophysikalische Grundlagen.....	11
3.4 Photosensibilisierung .....	12
3.5 Photoredoxkatalyse .....	14
3.6 Photophysikalische Prozesse .....	18
3.7 Berechnungen photochemischer Größen .....	24
3.8 Bedeutung des experimentellen Aufbaus.....	27
4. Synthese und Charakterisierung .....	31
4.1 BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung.....	31
4.2 Synthese der Arylbromide .....	34
4.3 Synthese der potentiellen Photoredoxkatalysatoren .....	36
5. Optische Eigenschaften .....	53
5.1 Absorption – <i>N</i> -Arylphenothiazine.....	53
5.2 Absorption – bromierte <i>N</i> -Arylphenothiazine .....	59
5.3 Absorption – <i>N</i> -Arylbenzophenothiazine .....	61
5.4 Emission .....	63
6. Elektrochemische Eigenschaften.....	67
7. Einführung in die photoredoxkatalysierte Alkoxylierung.....	77
7.1 Photoredoxkatalyse mit <i>N</i> -Arylphenothiazinen.....	81
7.1.1 Neuartige Photoredoxkatalysen.....	83
7.1.2 Substratbreite – verschiedene Alkohole .....	86
7.1.3 Substratbreite – säurelabile funktionelle Gruppen.....	93
7.1.4 Substratbreite – aliphatische Olefine .....	97
7.1.5 Reduktion von Dreifachbindungen .....	101
7.2 Photoredoxkatalyse mit <i>N</i> -Aryl( <i>benzo</i> )phenothiazinen.....	108
8. Zusammenfassung.....	113
9. Experimenteller Teil.....	117

9.1	Geräte und Materialien.....	117
9.2	Organisch-chemische Synthesen.....	124
9.3	Photoredoxkatalysierte Alkoxylierungen.....	161
10.	Literaturverzeichnis.....	180
11.	Appendix.....	189
11.1	Publikationsliste.....	189
11.2	Konferenzen und Vorträge.....	189
11.3	Lehre.....	190
	Eidesstattliche Erklärung.....	192

# Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$ -MS	$\alpha$ -Methylstyrol
A	Akzeptor
ABPTA	<i>N</i> -Arylbenzophenothiazin
Abs	Absorption
aliph.	aliphatisch
AlkOH	Alkohol
An	Analyt
APTA	<i>N</i> -Arylphenothiazin
Äq.	Äquivalente
arom.	aromatisch
ATRA	<i>Atom Transfer Radical Addition</i>
berech.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br.	breit
Br <sub>2</sub> -Me-APTA	3,7-Dibrom-10-( <i>p</i> -tolyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
Br <sub>2</sub> -Me <sub>3</sub> -APTA	3,7-Dibrom-10-mesityl-10 <i>H</i> -phenothiazin
Br <sub>2</sub> -MeO-APTA	3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
Br <sub>2</sub> -SMe-APTA	3,7-Dibrom-10-(4-methylthiophenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
bzw.	beziehungsweise
COSY	<i>CO</i> rrelation <i>Sp</i> ectroscop <i>Y</i>
CV	Cyclovoltammetrie

CycPentOH	Cyclopentanol
$\Delta G_{ET}$	Freie Enthalpieänderung
D	Donor
DB	Doppelbindung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPA	Diphenylacetylen
$E_{lok,max}$	lokaler Extinktionskoeffizient
$E^{1}_{1/2}$	erstes Redoxpotential
$E^{2}_{1/2}$	zweites Redoxpotential
$E^{1*}_{1/2}$	erstes, angeregtes Redoxpotential
EE	Essigsäureethylester
Em	Emission
EnT	Energietransfer
EY	Eosin Y
$Fc^{+}/Fc$	Ferrocenium / Ferrocen
FRET	FÖRSTER-Resonanzenergietransfer
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
gew.-%	Gewichtsprozent

h	Stunde
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HR-EI-MS	<i>High Resolution Electron Ionization Mass Spectrometry</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IC	<i>Internal Conversion</i>
<i>i</i> PrOH	Isopropanol
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
IS	Interner Standard
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
Ir(ppy) <sub>3</sub>	Tris[2-phenylpyridinato]iridium (III)
K	Katalysator
λ	Wellenlänge
λ <sub>lok,max</sub>	lokales Maximum der Absorption
λ <sub>Em,max</sub>	Maximum der Emission
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M <sup>+</sup>	Basispeak des Molekülions
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
Me-APTA	10-( <i>p</i> -Tolyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
Me <sub>3</sub> -APTA	10-Mesityl-10 <i>H</i> -phenothiazin

MeCN	Acetonitril
MeO-APTA	10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
(MeO) <sub>2</sub> -APTA	10-(3,5-dimethoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
MeOH	Methanol
MePyr-APTA	10-(4-methylpyridin-2-yl)-10 <i>H</i> -phenothiazine
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge-Transfer</i>
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
Naph-APTA	10-(naphthalen-1-yl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -BuOH	<i>n</i> -Butanol
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	<i>N,N</i> -Diisobutyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)anilin
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -ABPTA	<i>N,N</i> -Diisobutyl-4-(10 <i>H</i> -benzophenothiazin-10-yl)anilin
NIR	<i>near infrared</i> / kurzwellige Infrarotstrahlung
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMe <sub>2</sub> -APTA	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)anilin
NMe <sub>2</sub> -ABPTA	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-(10 <i>H</i> -benzophenothiazin-10-yl)anilin
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NO <sub>2</sub> -APTA	10-(4-Nitrophenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -APTA	<i>N,N</i> -Diisopropyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)anilin
N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -ABPTA	<i>N,N</i> -Diisopropyl-4-(10 <i>H</i> -benzophenothiazin-10-yl)anilin
p.a.	<i>pro analysi</i>
P	Produkt
pET	photoinduzierter Elektronentransfer
VI	

Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)
photochem.	photochemisch
ppm	<i>parts per million</i>
PRK	Photoredoxkatalysatoren
PropCNOH	3-Hydroxypropionitril
PropenOH	Prop-2-en-1-ol
Quant	quantitativ
R <sub>f</sub> -Wert	Retentionsfaktor
R <sub>f</sub>	Responsefaktor
r <sub>K</sub>	Kernkonstante
RT	Raumtemperatur
Ru(bpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	Tris(bipyridine)ruthenium(II) chlorid
S	Substrat
S <sub>1</sub>	Singulett-Zustand
SCE	<i>Saturated calomel electrode</i>
SET	<i>Single-Electron-Transfer</i>
SMe-APTA	10-(4-(methylthio)phenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin
SMe-ABPTA	10-(4-(methylthio)phenyl)-10 <i>H</i> -benzophenothiazin
SOMO	<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>
T <sub>1</sub>	Triplett-Zustand
TEA	Triethylamin

THF	Tetrahydrofuran
$t_R$	Retentionszeit
UV	Ultraviolett
ü.N.	über Nacht
$\nu$	Schwingungs-Quantenzahl
VR	<i>Vibrational Relaxation</i>
vs	<i>versus/gegen</i>

---

Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur orientiert sich an den *Chemical Abstracts*<sup>1</sup> und an den von der *IUPAC-IUB-Kommission*<sup>2</sup> empfohlenen Richtlinien. Fachausdrücke aus dem Englischen werden *kursiv* gedruckt.

<sup>1</sup> *Chemical Abstracts*, Index Guide, 77.

<sup>2</sup> IUPAC *Commission on Nomenclature of Organic Chemistry* (CNOC).

# 1. Motivation

---

Lichtinduzierte Reaktionen auf der Erde sind signifikant älter als das Leben selbst. Der grundlegende Sachverstand für Prozesse, welche durch Beteiligung von Licht stattfinden, reicht demnach bis in sehr frühe Zeiten der Kulturgeschichte der Menschheit zurück. Um ein Beispiel für die Relevanz von lichtinduzierten Reaktionen zu nennen, präparierten die alten Ägypter vor 4500 Jahren die Mumien ihrer Pharaonen mit dem Licht des, von ihnen verehrten, Sonnengottes Re. Als eine der ersten photochemischen Reaktionen sei die Verwendung eines photochromen Farbstoffes von Alexander dem Großen genannt. Er nutzte die Farbveränderung durch Sonneneinstrahlung, um seine Truppen zu koordinieren.<sup>[1-2]</sup>

Obwohl das (Sonnen-)Licht Grundvoraussetzung für die Entstehung irdischen Lebens ist und trotz der vielfachen Nutzung von Sonnenlicht, nicht nur im thermischen Sinne, blieb das Phänomen Licht und dessen Nutzung für chemische Veränderungen über Jahrtausende hinweg ein Mysterium für die Menschheit.<sup>[1]</sup>

*„Who's afraid of Photochemistry?“*<sup>[3]</sup>

Erst als der Hamburger Alchemist Hennig Brand 1669 das Element Phosphor als „kaltes Licht“ in Calcinationsrückstand im menschlichen Urin entdeckte, konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass Licht nicht immer von Feuer und heißen Körpern ausgehen musste. Bei diesem Beispiel handelt es sich um den ältesten überlieferten Nachweis von Chemolumineszenz.<sup>[4]</sup>

Im Jahre 1862 konnte Edmond Becquerel zeigen, dass „kaltes Licht“ von Körpern erzeugt werden kann, welche zuvor mit Licht bestrahlt worden waren. Allerdings wurde keine stoffliche Veränderung festgestellt. Aus diesem Grund wurde die hier beobachtete Phosphoreszenz nicht zum Interesse der damaligen Forschung.<sup>[1, 5]</sup>

Erste Erkenntnisse zu den Vorgängen der Photosynthese konnten durch den Theologen, Philosoph und Chemiker Joseph Priestley erlangt werden. Er führte Versuche mit dem entstehenden „Gas“ der Pflanzen durch und wurde sich, in diesem Zusammenhang, der Gefahr der Atmung von sehr vielen Lebewesen bewusst. Er verdeutlichte damit den unabdingbaren Nutzen von Pflanzen für das Leben auf der Erde.<sup>[6-8]</sup>

## MOTIVATION

*„Der Schaden, der der Atmosphäre ständig durch die Atmung einer solch großen Zahl von Lebewesen [...] und durch die Verwesung pflanzlicher und tierischer Stoffen zugefügt wird, wird, zumindest teilweise, durch das Pflanzenwachstum wiedergutmacht!“<sup>[6]</sup>*

Eines der grundlegenden Gesetze der Photochemie wurde erstmals 1817 von Theodor Grotthuss und, unabhängig von ihm, 1842 von John William Draper vorgeschlagen und besagt, dass elektromagnetische Strahlung nur **photochemisch** wirksam sein kann, wenn sie von einem System, d.h. von einer Verbindung absorbiert wird. <sup>[3, 9]</sup> Das zweite Gesetz der Photochemie wurde von den beiden Physikern Johannes Stark und Albert Einstein benannt und drückt aus, dass Lichtabsorption ein **quantenmechanischer Prozess** ist. Das bedeutet, dass ein einziges Photon von genau einem Molekül absorbiert wird.<sup>[3, 10]</sup>

Treibende Kraft für weiterführende und zukunftsweisende Forschung im Bereich der präparativen Photochemie war Giacomo Luigi Ciamician im Jahre 1912 und später der deutschen Chemiker Alexander Schönberg.<sup>[11-12]</sup> Er beschrieb beispielsweise die photochemische Anlagerung an Olefine und Acetylene. Schönberg konnte mit seinen Arbeiten zur Photochemie organischer Verbindungen, welche er größtenteils im Sonnenlicht tropischer und subtropischer Länder durchführte, internationale Aufmerksamkeit erlangen.<sup>[13-15]</sup>

Auf dieser Grundlage wurde die Photochemie in den letzten Jahren zu einem wichtigen Bestandteil in allen wissenschaftlichen Teilbereichen, wie beispielsweise der Chemie, Biologie, Medizin, Biophysik und analytischen Chemie. Sogar aus unserem Alltag sind die Produkte der Photochemie und deren Funktionen nicht mehr wegzudenken. Informationstechnologie, Nanotechnologie, nachhaltige Energie, Kosmetik und Licht in Form von LEDs wurden zu einem unverzichtbaren Instrument des alltäglichen Lebens.<sup>[3]</sup>

Aber nicht nur die Photochemie, sondern vor allem die Photoredoxkatalyse wurde zu einem wertvollen Werkzeug in der modernen synthetisch-organischen Chemie und erzeugt damit ein wachsendes Interesse für industrielle Anwendungen.<sup>[16]</sup> Inspiriert durch die natürliche Photosynthese, bei der das Chlorophyll als Farbstoff dient, wurden in den letzten 50 Jahren synthetische Farbstoffe in der Welt der Photochemie etabliert.

*„In den letzten fünf Jahren hat sich die Photoredoxkatalyse von einer Laborkuriosität zu einer verlässlichen Synthesemethode gemausert.“<sup>[17]</sup>*

## 2. Themenstellung

---

Die zahlreichen Vorteile der Photochemie und der Photoredoxkatalyse, wie beispielsweise die Verwendung von (Sonnen-) Licht als leicht zugängliche, erneuerbare und saubere Energiequelle im Vergleich zur herkömmlichen Synthese sind trivial. Sichtbares Licht macht den größten Teil der einfallenden Sonnenstrahlung aus, sodass dieses Licht als Antrieb für chemische Reaktionen verwendet werden sollte. Die meisten organischen Moleküle absorbieren allerdings kein Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Wellenspektrums, weshalb das Sonnenlicht nicht als direkte Energiequelle für die photochemische Umsetzung dieser Verbindungen genutzt werden kann. Dies schränkt die Anwendung photochemischer Reaktionen ein und motiviert damit die Entwicklung effizienter Photokatalysatoren für chemische Reaktionen im Bereich des sichtbaren Lichts.

Photoredoxkatalysierte Reaktionen wurden bislang vor allem mit metallbasierten Photoredoxkatalysatoren (PRK) durchgeführt.<sup>[17]</sup>  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  ist wohl einer der bekanntesten Vertreter dieser Spezies.<sup>[18-19]</sup> Aber auch Iridium-Komplexe werden immer häufiger als potentielle PRK getestet.<sup>[20]</sup> Sie erlauben eine Anregung im langwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums, schaffen damit selektive Bedingungen bei der Belichtung und reduzieren gleichzeitig unerwünschte Nebenreaktionen auf ein Minimum. Forschungen bezüglich rutheniumbasierter Photoredoxkatalysatoren, um zukünftig Sonnenenergie als Energiequelle nutzen zu können, wurden von den Arbeitsgruppen MACMILLAN<sup>[21-22]</sup>, NICZEWICZ<sup>[23-24]</sup>, YOON<sup>[25-26]</sup> und STEPHENSON<sup>[27-29]</sup> untersucht. In diesen Arbeiten werden vor allem die Vorteile des beschriebenen Chromophors, wie die Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich von 452 nm und die lange Lebensdauer des so erzeugten photoangeregten MLCT-Zustands von ungefähr 600 ns, deutlich. Aufgrund der hohen Quantenausbeuten und der enormen chemischen Stabilität des Photoredoxkatalysators wurden eine Vielzahl an Derivaten entwickelt.

Iridium- sowie Ruthenium-Katalysatoren sind jedoch nicht nur teuer, sondern auch giftig. Aus diesem Grund ist das Bestreben, die metallbasierten Katalysatoren durch kostengünstigere, rein organische Chromophore zu ersetzen, in den letzten 10 bis 15 Jahren, stetig gewachsen.<sup>[23-24, 30-32]</sup> Einer der ersten Vertreter solch organischer

## THEMENSTELLUNG

Katalysatoren ist bislang Eosin Y.<sup>[33]</sup> Umfangreiche photoredoxchemische Untersuchungen und entsprechende Anwendungen mit besagtem Farbstoff wurden von KÖNIG et al. und ZEITLER et al. veröffentlicht.<sup>[34-35]</sup> Sie berichten über verschiedene photoredoxkatalysierte Reaktionen mit Eosin Y als Chromophor, welche zu Knüpfung von C – C – oder C – P – Bindungen führen.<sup>[34]</sup>

Um die Bandbreite an Substraten erweitern zu können, wurden in der vorliegenden Dissertation neuartige organische Photoredoxkatalysatoren, ausgehend vom Grundgerüst Phenothiazin, synthetisiert und diese auf ihre Verwendbarkeit als Photoredoxkatalysatoren getestet. *N*-Arylphenothiazine stellen nicht nur eine Leitstruktur für frühe pharmazeutisch aktive Verbindungen dar<sup>[1]</sup>, sondern versprechen durch ihre Eigenschaften aussichtsreiche Ergebnisse als organische Photoredoxkatalysatoren.

*N*-Arylphenothiazine sind durch Synthese gut zugänglich, photochemisch stabil und können durch elektronenschiebende oder elektronenziehende Gruppen entweder am Phenothiazinkern oder am *N*-Arylsubstituenten modifiziert werden, um die optoelektronischen Eigenschaften zu variieren.<sup>[17]</sup> Aus diesen Gründen verwenden andere Arbeitsgruppen *N*-Arylphenothiazin für Dehalogenierungen<sup>[36]</sup> und für die ATRA (*Atom Transfer Radikal Addition*) – Polymerisation.<sup>[37-38]</sup> Aufgrund ihres starken Reduktionspotentials im angeregten Zustand konnten *N*-Arylphenothiazine sogar inertes SF<sub>6</sub> aktivieren, um pentafluorsulfanylierte organische Verbindungen zu isolieren.<sup>[39-40]</sup>

Eines der Hauptziele dieser Arbeit bestand darin, die Redoxpotentiale der potentiellen Katalysatoren in den Bereich  $< -2.4$  V zu verschieben. Durch die Verbesserung der Redoxpotentiale sollten Reaktionen mit weniger substituierten und damit weniger aktivierten Olefinen ermöglicht werden. Dabei wurde vor allem die photoredoxkatalytische Alkoxylierung in MARKOVNIKOV-Orientierung untersucht. Des Weiteren sollte die Belichtung an der Grenze des sichtbaren Lichtes realisiert werden, um die beschriebene Photoredoxkatalyse unter selektiveren und damit günstigeren Bedingungen durchführen zu können.<sup>[41]</sup>

## THEMENSTELLUNG

Abbildung 1 zeigt die zwei beschriebenen metallbasierten Ruthenium- und Iridium-Verbindungen, Eosin Y als Vorreiter für rein organische Photoredoxkatalysatoren und die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten *N*-Arylphenothiazine (APTA) und *N*-Arylbenzophenothiazine (ABPTA) sowie deren Redoxpotentiale angegeben gegen das Referenzsystem der Kalomelelektrode (SCE).

In der Abbildung ist zu erkennen, dass mit den literaturbekannten PRK die Reduktionspotentiale von weniger aktivierten Alkenen nicht erreicht werden können und es somit zu keiner Reaktion kommt.<sup>[42-43]</sup> Mit den neu synthetisierten APTAs und ABPTAs können innovative Wege, wie die Aktivierung von wenig substituierten Olefinen, beschritten werden.

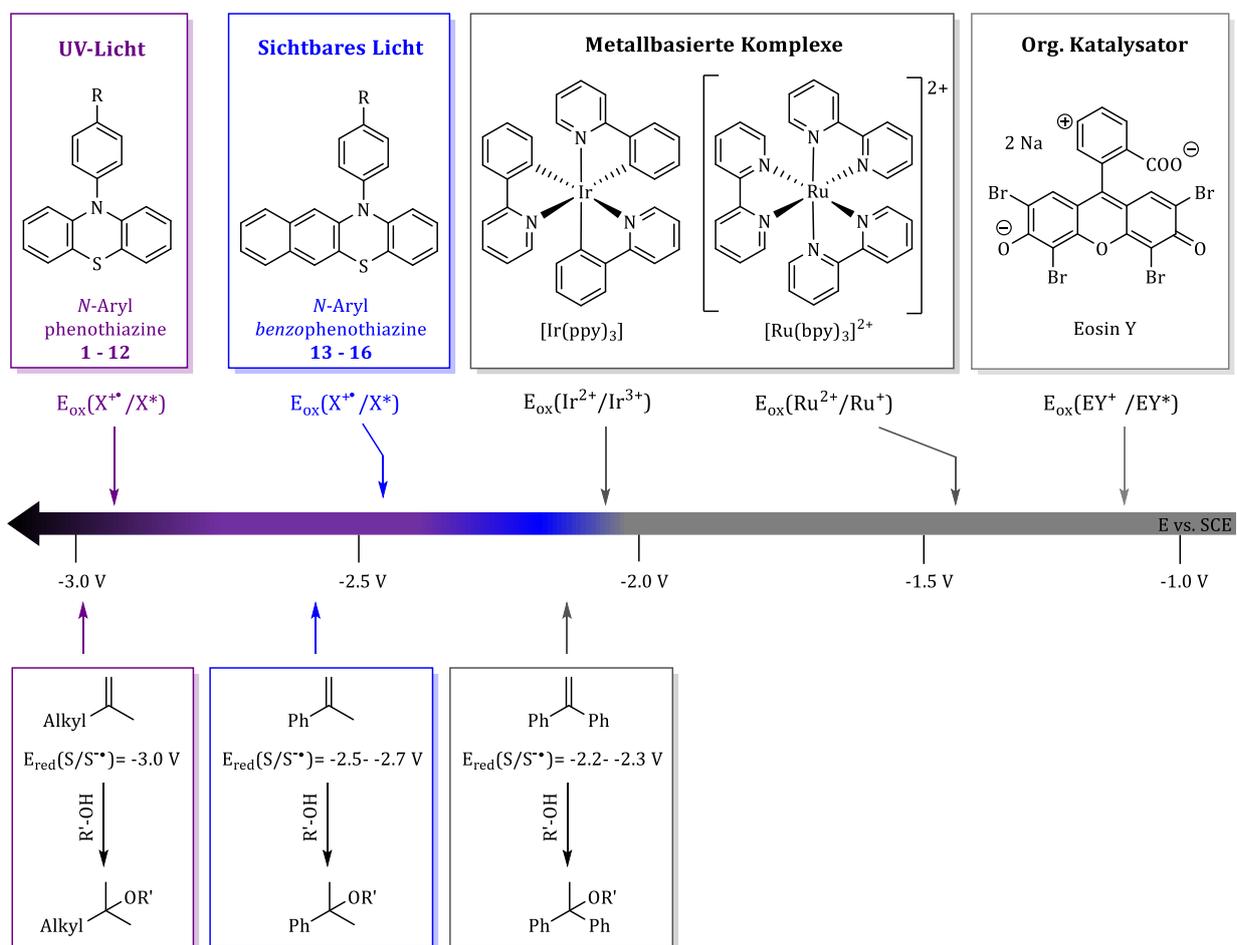


Abbildung 1: Metallbasierende Ruthenium- und Iridiumkatalysatoren, Eosin Y und APTA/ABPTA mit den entsprechenden Werten für die Redoxpotentiale vs. SCE sowie die Reduktionspotentiale der Olefine als Substrate. Zusätzlich dargestellt sind die Alkoxylierungen von verschiedenen Olefinen in MARKOVNIKOV-Orientierung.



### 3. Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Photochemie

In der klassischen Photochemie finden chemische (Transformations-)Reaktionen statt, indem die Moleküle direkt durch Photonen angeregt werden.<sup>[17, 44]</sup> Sehr bekannte Beispiele für photochemische Reaktionen findet man im Bereich der Cycloadditionen. Beispielsweise sind [2+2]-Cycloadditionen photochemisch erlaubt. Eine der bekanntesten Reaktionen dieser Art ist die PATERNÒ-BÜCHI-Cycloaddition. Sie wurde erstmals im Jahre 1909 von Emanuele Paternò untersucht und 1954 als postuliertes Reaktionsprodukt durch Goerge Hermann Büchi bestätigt.<sup>[45-47]</sup> Diese Reaktion ermöglicht die Bildung von viergliedrigen Oxetan-Ringen aus einer Carbonylgruppe und einem Alken.

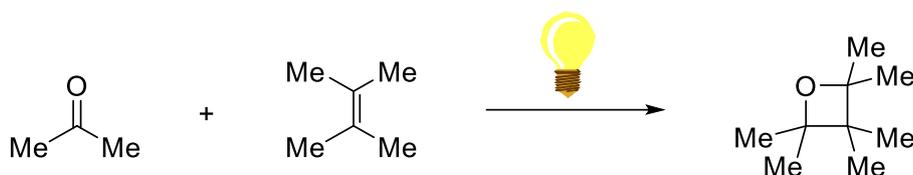


Abbildung 2: Photochemische [2+2] – PATERNÒ – BÜCHI – Cycloaddition von Aceton und 2,3-Dimethylbut-2-en.

Bei der, in Abbildung 2, dargestellten Reaktion wird in der Regel die Carbonylkomponente elektronisch mit Licht im Wellenlängenbereich zwischen 270 – 300 nm angeregt. Die angeregte Carbonylgruppe, welche dann als Biradikal vorliegt, greift nun die C-C-Doppelbindung des Alkens an und es kommt zur Bildung des Oxetans.

Da die meisten organischen Verbindungen, wie im obigen Beispiel Aceton, Absorptionsbanden im ultravioletten Bereich besitzen, muss für diese Art von Anregung hochenergetisches Licht, welches im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt, verwendet werden. Das energiereiche UV-Licht sorgt damit für relativ harsche und unspezifische Reaktionsbedingungen und hat oft den Nachteil vieler unerwünschter Nebenreaktionen.

Nicht nur die unspezifischen und wenig selektiven Reaktionsbedingungen sowie die Intoleranz gegenüber funktioneller Gruppen, welche mit der Verwendung von

energiereichem UV-Licht einhergehen, sondern auch das zunehmende Interesse für die Minimierung des Gefährdungspotentials einer Reaktion treiben das Konzept der Photo(redox)katalyse, als ein Teilabschnitt von „Grüner Chemie“ weit voran. [48-50]

### 3.2 Photokatalyse

---

*„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“ [51]*

*Friedrich Wilhelm Ostwald*

Die obige Definition für einen klassischen Katalysator nach dem deutsch-baltischen Chemiker und Philosophen Friedrich Wilhelm Ostwald ist heute noch gültig. Er erhielt für seine Arbeiten im Bereich der Katalyse und des Gleichgewichtsverhaltens 1909 den Nobelpreis in Chemie. [51] Er beschreibt, dass Katalyse im herkömmlichen Sinne die Beschleunigung oder das Bewerkstelligen eines gehemmt verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines, formal nicht an der Reaktion teilnehmenden, fremden Stoffes ist.

Dabei ist der Katalysator ein fremder Stoff, welcher, ohne im Endprodukt der chemischen Reaktion zu erscheinen, die Geschwindigkeit ändern kann.

In der Photochemie bzw. Photo(redox)katalyse entspricht der Katalysator allerdings nicht den herkömmlichen Anforderungen, wie beispielsweise dem Herabsenken der Aktivierungsenergie. Vielmehr ermöglicht der Photo(redox)katalysator eine Reaktion über einen Energie- und/oder Elektronentransfer, wodurch reaktive Radikationen als aktivierte Intermediate aus den Substraten entstehen. Da es im Bereich der Photokatalyse viele unterschiedliche Teilgebiete gibt, welche eine eindeutige Definition verlangen, sind im Folgenden die wichtigsten Prozesse dargestellt und beschrieben. [52-53] Dabei wird der Verbrauch der Photonen in zwei unterschiedliche Bereiche eingeteilt - katalytisch oder stöchiometrisch. [54]

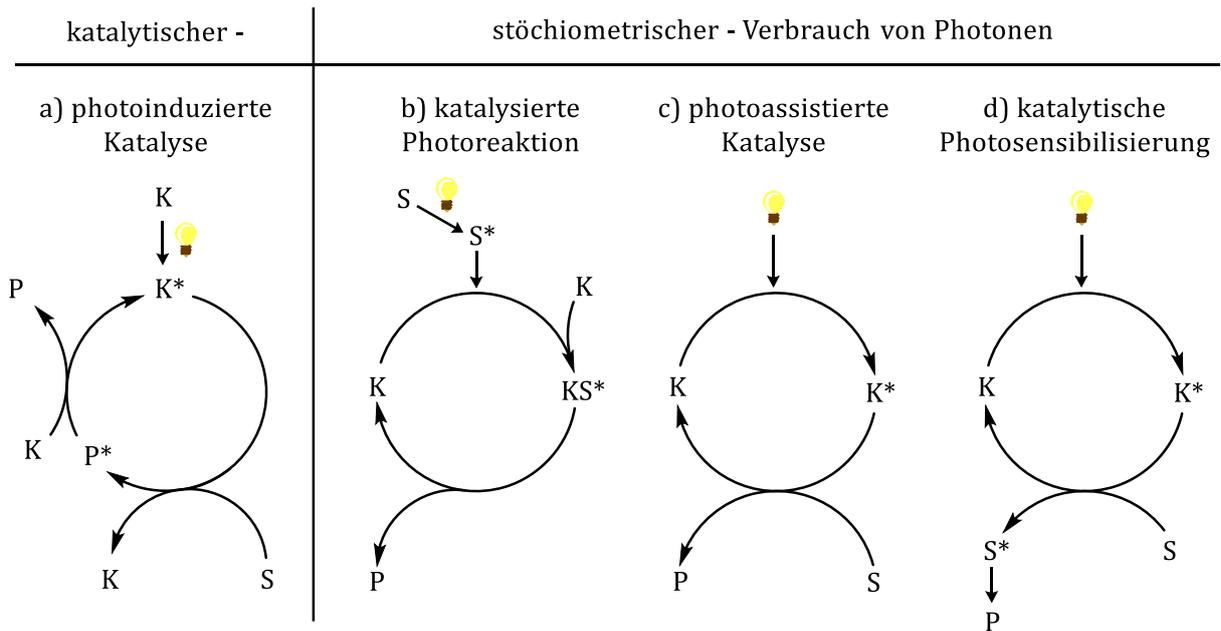


Abbildung 3: Katalytischer und stöchiometrischer Verbrauch von Photonen in photochemischen Prozessen; Katalysator (K), angeregter Zustand (\*), Produkt (P), Substrat (S).

Die in Abbildung 3 graphisch dargestellten unterschiedlichen Prozesse werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Bei der **photogenerierten** oder **photoinduzierten Katalyse, a)**, werden die Photonen nur in katalytischen Mengen verbraucht, das bedeutet, der Katalysator (K) wird einmalig angeregt. Der angeregte Katalysator (K\*) bewirkt im Anschluss, in Anwesenheit eines Substrates (S), eine Umwandlung von S zu einem Übergangszustand P\*. Dieser ist anschließend in der Lage den Katalysator (K\*) zu regenerieren und das gewünschte Produkt zu bilden. Durch die Rückgewinnung des Katalysators, direkt in den angeregten Zustand, wird für einen weiteren Zyklus, nicht erneut das Einstrahlen von Photonen benötigt. Bei der photoinduzierten Katalyse sind die Grundzustände des Katalysators und des Substrats an der katalytischen Stufe beteiligt. [52, 54]

Dem gegenüber steht der stöchiometrische Verbrauch von Photonen, wie in den Beispielen **b)** bis **d)** dargestellt. Bei der sogenannten katalysierten Photoreaktion sind entweder der Katalysator (K), das Substrat (S) oder beide in einem angeregten Zustand, der den katalytischen Schritt beschreibt, beteiligt. Aus diesem Grund werden die Photonen stöchiometrisch verbraucht und es ist eine dauerhafte Belichtung/Bestrahlung der jeweiligen Spezies nötig.

Bei der **katalysierten Photoreaktion, b)**, kommt es durch die Anregung des Substrates ( $S^*$ ) und der anschließenden Wechselwirkung mit dem Katalysator (K) zur Reaktion. Es entsteht ein Übergangszustand ( $KS^*$ ), welcher in der Lage ist das Produkt auszubilden und den Katalysator - hier allerdings im Grundzustand - zurückzugewinnen. Ohne die (dauerhafte) Anregung des Substrates wird die Reaktion in diesem Beispiel nicht fortgesetzt.

Bei den Reaktionstypen **photoassistierte Katalyse, c)**, und **katalytische Photosensibilisierung, d)**, kommt es durch die permanente Einwirkung von Licht geeigneter Wellenlänge zu einem angeregten Zustand des Katalysators ( $K^*$ ). Der Katalysator ist nun in der Lage die absorbierten Photonen in Form von Energie oder Elektronen an das Substrat zu übertragen. Im Fallbeispiel **c)** läuft ein Eielektronentransfer zwischen dem Katalysator und dem Substrat ab. Bei der **katalytischen Photosensibilisierung** kommt es zur Energieübertragung auf das Substrat, welches folglich selbst in einen angeregten Zustand gehoben wird. Im Anschluss gelangt der Katalysator in beiden Fällen zurück in den Grundzustand und muss erneut angeregt werden. Auch hier ist ohne die permanente Einwirkung von Licht die Reaktion beendet.<sup>[54]</sup>

In der Photokatalyse können die photoangeregten Spezies über verschiedene Mechanismen mit anderen Reaktionskomponenten interagieren. Dabei wird zwischen drei Arten der Wechselwirkung unterschieden. Wie bereits beschreiben, kann es dabei zu einem Energietransfer (Sensibilisierung) oder einem photoinduzierten Elektronentransfer (pET) kommen - zusätzlich ist ein Atomtransfer (HAT) möglich.<sup>[53, 55]</sup> Im folgenden Abschnitt werden Energietransfer und photoinduzierter Elektronentransfer genauer beschrieben.

### 3.3 Photophysikalische Grundlagen

Angeregte Zustände weisen in der Regel Reaktivitäten auf, welche sich wesentlich von der Reaktivität der Grundzustände unterscheiden. Durch die Veränderung der Bindungsstärke, Polarität oder Spinmultiplizität können die angeregten Zustände verwendet werden, um chemische Transformationsreaktionen durchzuführen, welche in den Grundzuständen nicht möglich wären. Dabei greift man auf die einfachste Methode, der direkten Photoanregung durch Bestrahlung, zurück. Statt die starke UV-Bestrahlung zu nutzen, welche unter anderem Auswirkungen auf die Produktselektivität haben kann, wurden unterschiedliche Strategien entwickelt, um das harsche und energiereiche UV-Licht zu umgehen. Dabei müssen die Konzepte der Elektronenübertragung im Vergleich zur Energieübertragung klar unterschieden werden. [50]

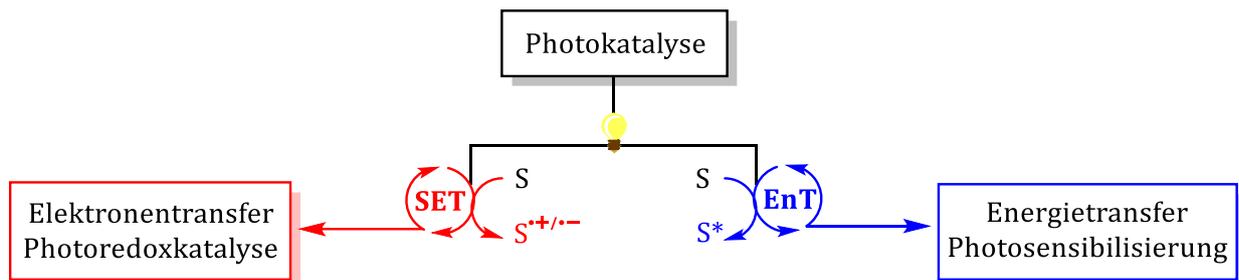


Abbildung 4: Unterschiedliche Konzepte des Elektronen- und Energietransfers. *Single electron transfer* (SET), Energietransfer (EnT), Substrat (S).

Bei der Elektronentransferphotokatalyse wird die hohe Redoxaktivität des angeregten Zustands eines Moleküls ausgenutzt, um die Übertragung eines Elektrons über einen Einelektronentransfer (SET, *Single Electron Transfer*) möglich zu machen. Im Gegensatz dazu steht die Energietransferphotokatalyse, welche als photophysikalischer Prozess beschrieben wird. Hierbei überträgt ein angeregtes Molekül – der Donor – Energie auf ein zweites Molekül im Grundzustand – dem Akzeptor. Dabei wird der Donor in einen energetisch tiefer liegenden, deaktivierten Zustand versetzt, wogegen der Akzeptor in einen höheren Energiezustand gehoben wird. Der Akzeptor beziehungsweise das Substrat wird indirekt angeregt oder sensibilisiert. Die Begrifflichkeiten Photoredoxkatalysator und Photosensibilisator sind aus diesem Grund sauber zu trennen, um zu verdeutlichen, ob es sich um einen Elektronen (SET)- oder Energie (EnT)- Transfer handelt.

### 3.4 Photosensibilisierung

Die Anregung des Photosensibilisators, welcher meist aus Übergangsmetallkomplexen oder aus organischen Chromophoren besteht, erfolgt identisch zur Anregung des Photoredoxkatalysators. Dabei führt die Absorption eines Photons zu einer Anregung aus dem Grundzustandsniveau  $S_0$  in einen angeregten Singulett-Zustand  $S_n$ . Die angeregten Singulett-Zustände sind meist sehr kurzlebig und fallen schnell, durch beispielsweise Prozesse wie innere Umwandlung oder Fluoreszenz, zurück in den Grundzustand. Durch *Intersystem-Crossing-Prozesse* gelangen Moleküle in einen längerlebigen Triplett-Zustand ( $T_1$ -Zustand). Da der strahlungsfreie Zerfall aus diesem Zustand sehr langsam ist und die Triplett-Zustände eine Lebensdauer von bis zu 4100 ns besitzen, sind aus diesem Zustand bimolekulare Prozesse – wie beispielsweise ein Energietransfer auf ein Akzeptormolekül – möglich. Da diese Akzeptoren meist keine signifikante Absorption des sichtbaren Lichts aufweisen, wodurch die Photosensibilisierung erst sinnvoll wird, folgt der Energietransfer (EnT) einem strahlungsfreien Mechanismus. Für strahlungsfreie EnT wurden zwei unterschiedliche Konzepte formuliert: FÖRSTER – Resonanzenergietransfer (FRET) und DEXTER – Transfer. [50, 56-57]

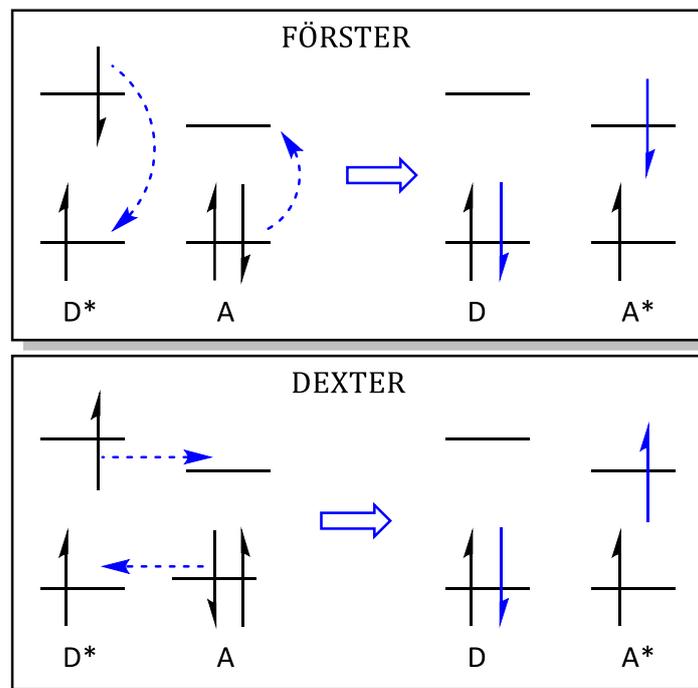


Abbildung 5: Konzepte der Photosensibilisierung. FÖRSTER-Resonanzenergietransfer (oben) und DEXTER-Energietransfer (unten), Donor (D), Akzeptor (A).

## THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Beim FRET wird die Energie durch strahlungslose Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf ein Akzeptormolekül übertragen. Die klassische Physik beschreibt den Vorgang als Oszillation des angeregten Donors. Die elektronische Schwingung des angeregten Zustands induziert einen Dipol, welcher eine elektronische Schwingung des Grundzustands des Akzeptors erzeugt und es zur Energieübertragung kommt. Beim FÖRSTER – Resonanzenergietransfer bleiben die quantenmechanischen Eigenschaften des Spins, sowohl des Donors als auch des Akzeptors, unverändert, weshalb der FRET in der Regel nur bei Singulett-Singulett-Transfers auftritt.<sup>[56]</sup> Die Theorie des FRETs, aufgestellt durch Theodor Förster, spielt in der natürlichen Photosynthese, bei der Fluoreszenzmarkierung und beim Bioimaging eine große Rolle.<sup>[58-59]</sup>

Demgegenüber kann ein EnT-Prozess, ausgehend von einem angeregten Triplett-Zustand, nicht mit dem Konzept des FÖRSTER-Resonanzenergietransfers erklärt werden. Dafür greift man auf den 1953 erstmals von David L. Dexter beschriebenen Mechanismus des DEXTER-Energietransfers zurück.<sup>[57]</sup> Beim DEXTER-EnT erfolgt die Übertragung von Energie über einen doppelten Elektronenaustausch, welcher sowohl als Singulett-Singulett- als auch als Triplett-Triplett-Transfer ablaufen kann.

Dabei überträgt der energetisch angeregte Donor ein Elektron auf den Akzeptor, welcher wiederum ein Elektron aus einem energetisch niedrigeren Zustand zurück auf den Donor überträgt. Der EnT kann als konzertiert beschrieben werden. Bei diesem Mechanismus ist die räumliche Nähe zwischen Donor und Akzeptor essentiell, da der Elektronenaustausch und die Energieübertragung nur dann stattfinden kann, wenn die Orbitale überlappen. Dieser Fall tritt in einem Nahbereich von 5-10 Å ein. <sup>[60]</sup>

Im Vergleich dazu findet bei der Photoredoxkatalyse ein Elektronentransfer auf ein geeignetes Substrat statt, ohne dass dabei eine indirekte Anregung erfolgt. Donor- und Akzeptormolekül liegen nach dem SET als Radikalanion und -kation-Paar vor.

## 3.5 Photoredoxkatalyse

Bei den sogenannten Photoredoxkatalysatoren handelt es sich um anorganische oder organische Chromophore<sup>[30]</sup>, welche bedingt durch ihre Farbigkeit, im sichtbaren und langwelligen Bereich angeregt werden können. Die Benutzung von sichtbarem Licht, gemäß den Prinzipien von „Grüner Chemie“, stellt eine Energiequelle dar, welche weder gesundheitsschädlich ist, noch Abfall erzeugt und zusätzlich aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden kann. <sup>[48, 61]</sup>

Die Katalysatoren fungieren als Photonenakzeptoren und werden idealerweise mit Licht geeigneter Wellenlänge in einen relativ langlebigen, angeregten Zustand gehoben. Dabei handelt es sich um  $S_1$ - oder  $T_1$ -Zustände. Die angeregten Zustände dieser Chromophore sind in der Regel deutlich reaktiver und deshalb anschließend in der Lage, die photonische Energie zu nutzen, um einen chemischen Prozess über einen Eielektronentransfer (SET) zu ermöglichen oder zu beschleunigen.<sup>[3]</sup> Diese Übertragungsreaktionen eines Elektrons können prinzipiell in zwei Richtungen ablaufen. Der Photoredoxkatalysator kann im angeregten Zustand entweder ein Elektron auf ein Substrat übertragen oder ein Elektron von einem Substrat aufnehmen. In diesem Zusammenhang spricht man von einer *reduktiven* oder einer *oxidativen Löschung*. Das Substrat gelangt durch diese Elektronenübertragung selbst in einen elektronisch angeregten Zustand und kann weitere Reaktionen eingehen.

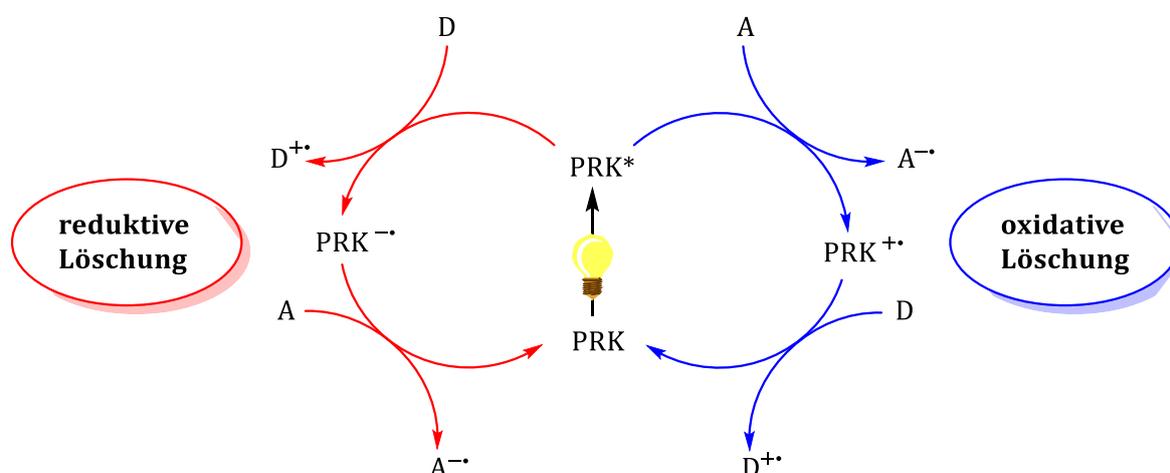


Abbildung 6: Reduktive und oxidative Löschung des angeregten Zustands; Photoredoxkatalysator (PRK), Donor (D), Akzeptor (A).

## THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Aus diesem Grund ist ein wesentlich wichtiges Merkmal dieser Photoredoxkatalysatoren, dass sie im angeregten Zustand sowohl als starke Oxidationsmittel als auch als starke Reduktionsmittel wirken können.<sup>[62-63]</sup>

In Abbildung 6 ist nicht nur der reduktive, sondern auch der oxidative Löschverlauf einer Photoredoxkatalyse dargestellt. Nach der Anregung des Photoredoxkatalysators ist dieser, bei der **reduktiven Löschung** in der Lage, ein Elektron eines Donors (D) aufzunehmen und wird dabei selbst **reduziert**. Das Donormolekül liegt anschließend als Radikalkation vor und der PRK als Radikalanion. Das Donor-Radikalanion ist in diesem Zustand sehr viel reaktiver und kann eine Folgereaktion eingehen. Anschließend kommt es zu einem Elektronen-Rücktransfer (*back-electron-transfer*) bei dem der Katalysator mit Hilfe eines Akzeptors (A) alias „Opfermolekül“ in den Ausgangszustand zurückgebracht wird. Der Katalysator wird reduziert und der Akzeptor zu einem Radikalanion oxidiert. Die Regeneration des Photoredoxkatalysators schließt den Katalysezyklus, wodurch der PRK erneut angeregt werden kann. Für den Verlauf einer *reduktiven Löschung* werden in der Regel elektronenarme Photoredoxkatalysatoren verwendet, sodass sie nach der Anregung in der Lage sind, ein Elektron aufzunehmen.<sup>[18, 64]</sup>

Die **oxidative Löschung** hingegen wird mit elektronenreichen Photoredoxkatalysatoren durchgeführt. Sie werden, wie bei der reduktiven Löschung, mit Licht geeigneter Wellenlänge, in einen angeregten Zustand gebracht und können anschließend, durch die Anregung und den Elektronenüberschuss, ein Elektron an ein Akzeptormolekül abgeben. Der Katalysator wird an dieser Stelle **oxidiert**, der Akzeptor reduziert. Im Anschluss kommt es zum Elektronen-Rücktransfer und der Katalysator wird mit Hilfe eines Donors regeneriert. Damit ist der Katalysezyklus vollständig und der PRK kann erneut angeregt werden.<sup>[17-18, 65]</sup>

Da die Lebensdauer der angeregten Singulett-Zustände meist im Femto- bzw. Picosekundenbereich liegt und damit in der Regel nicht langlebig genug ist, um einen stabilen ladungstrennten Zustand zu gewährleisten, werden als Photoredoxkatalysatoren häufig Chromophore verwendet, welche angeregt Triplett-Zustände besitzen. Die wohl bekanntesten Photoredoxkatalysatoren sind derweil die organometallischen Polypyridin-Komplexe von Ruthenium(III) und Iridium(I).<sup>[66]</sup> Durch die hohe Effizienz und das vielseitige Einsatzgebiet dieser Komplexe etablierten sie

sich in den meisten photoredoxkatalysierten Reaktionen. Durch die einfache Handhabung einer Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich und die Bildung von langlebigen, angeregten Triplett-Zuständen, verfügen die metallischen Komplexe über Vorteile, welche nicht von der Hand zu weisen sind. Dem gegenüber stehen viele Nachteile, wie beispielsweise die potentiell toxische Wirkung und mögliche Umweltschädigung infolge der verwendeten Schwermetalle. Der aber wohl relevanteste Nachteil bei der Verwendung von metallhaltigen Verbindungen ist die limitierte Verfügbarkeit von Übergangsmetallen auf der Erde. Aus diesem Grund ist das Bestreben, die metallischen Photoredoxkatalysatoren durch rein organische Katalysatoren zu ersetzen, insbesondere durch die fortwährende Entwicklung und damit erreichten Erfolge der Photokatalyse, stetig angestiegen.

NICEWICZ publizierte 2008 bereits die photoredoxkatalytische Hydrotrifluormethylierung an Styrol-Derivaten mit Hilfe von Mesityl-Acridinium als rein organischer Photoredoxkatalysator. Über den Eielektronentransfer des Katalysators auf das Trifluormethylsulfanit-Salz konnte an mehr als 20 Beispielen die erfolgreiche Einführung von Trifluoromethangruppen gezeigt werden. Es konnten mit dieser Reaktion Ausbeuten von bis zu 74 % erreicht werden.<sup>[67]</sup>

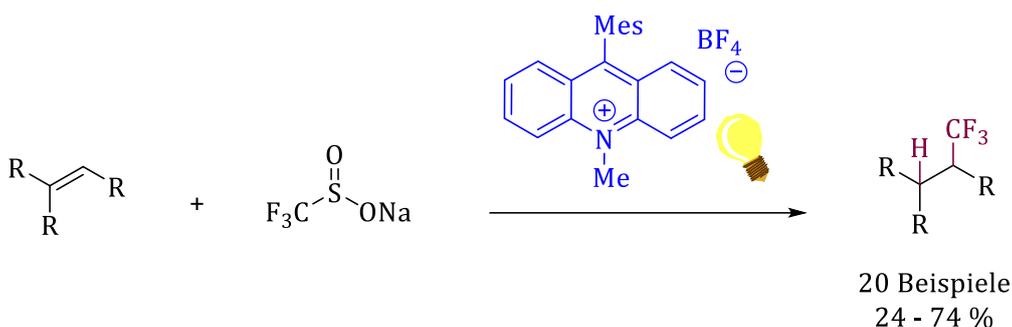


Abbildung 7: Photoredoxkatalytische Hydrotrifluormethylierung von Styrol-Derivaten mit Mesityl-Acridinium als Photoredoxkatalysator.

Die dehydrierende Kupplung zwischen *N*-Aryltetrahydroisochinolinen und Nitromethan von TAN et al. konnte ebenfalls mit Hilfe von rein organischen Chromophoren demonstriert werden. Für diese photoredoxkatalysierten C-C-Bindungsknüpfung konnten organische Farbstoffe wie Bengalrosa, Rhodamin B, Methylenblau und Eosin Y erfolgreich eingesetzt werden. Der große Vorteil der photochemischen Reaktion im Gegensatz zur

## THEORETISCHE GRUNDLAGEN

klassisch-synthetischen Route ist, dass die reaktiven Intermediate *in situ* hergestellt und direkt verbraucht werden können. Dadurch können zusätzliche Reaktionsschritte oder Vorfunktionalisierungen der Substrate vermieden werden und der Syntheseweg wird kürzer und atomökonomischer. [68]

---

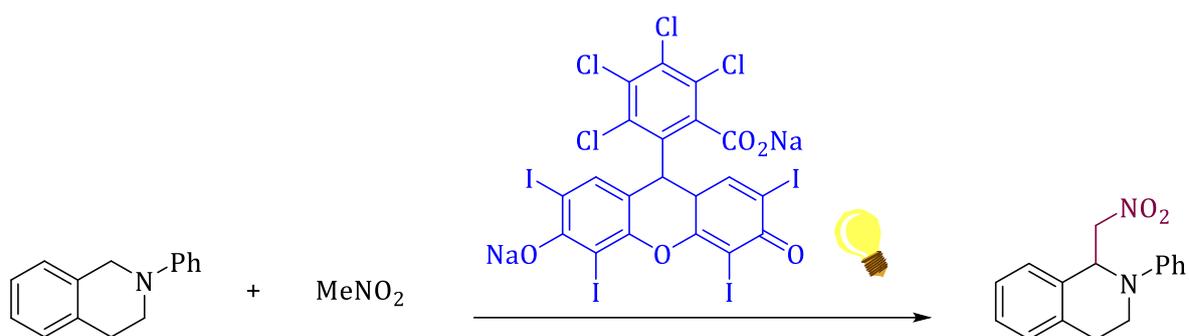


Abbildung 8: Photoredoxkatalysierte C-C-Bindungsknüpfung von *N*-Aryltetrahydroisochinolin und Nitromethan mit rein organischen Photoredoxkatalysatoren, am Beispiel von Bengalrosa.

## 3.6 Photophysikalische Prozesse

### JABŁOŃSKI-Diagramm

Um die ablaufenden photophysikalischen Prozesse, bei den oben bereits beschriebenen Photoredoxkatalysen, aufzuzeigen, eignet sich das, in folgender Abbildung dargestellte, JABŁOŃSKI-Diagramm.<sup>[69-71]</sup>

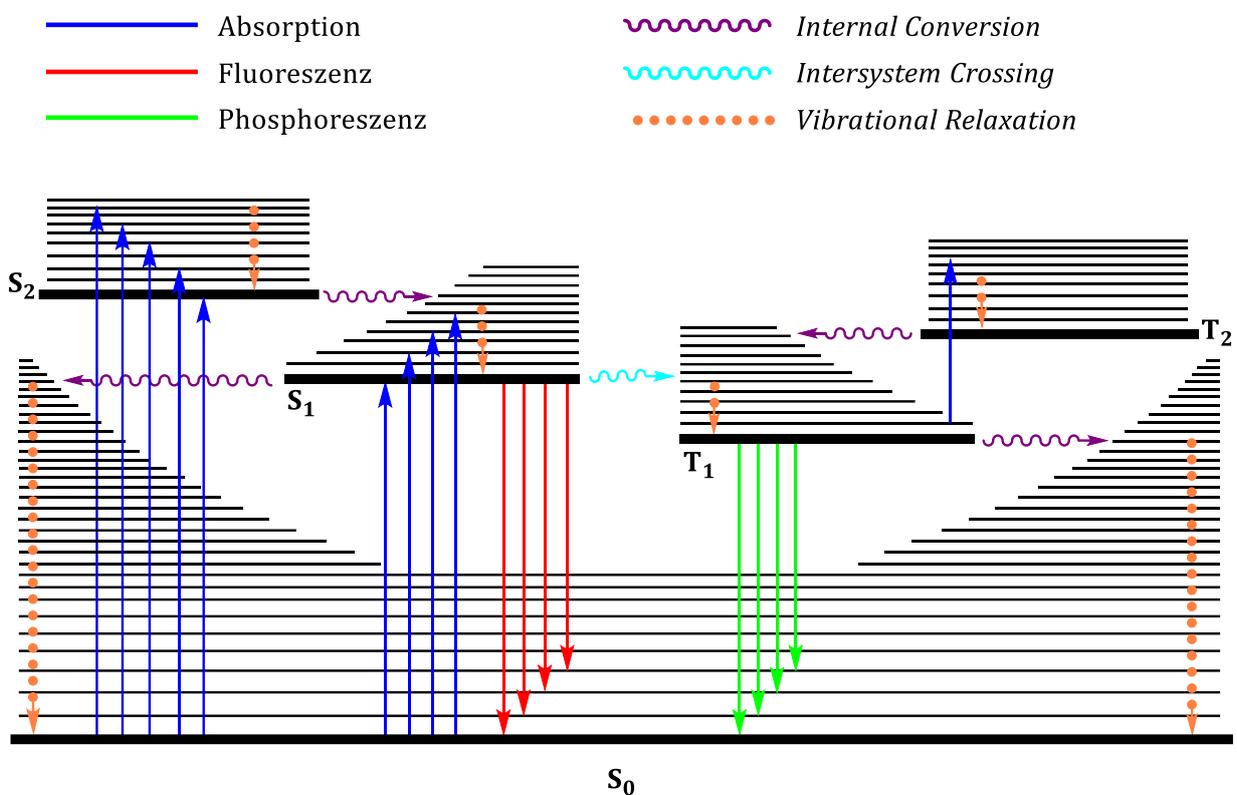


Abbildung 9: JABŁOŃSKI-Diagramm. Singulett-Zustände (S), Triplett-Zustände (T).

Zunächst kommt es durch Bestrahlung und anschließender Aufnahme von Photonen zur Anregung von Molekülen. Dieser Vorgang wird als **Absorption** bezeichnet und ist in Abbildung 9 blau dargestellt. Die Anregung erfolgt aus dem elektronischen Grundzustand  $S_0$  in einen elektronischen angeregten Zustand  $S_1$ ,  $S_2$  oder  $S_n$ . Je höher der Energiegehalt der absorbierten Strahlung, desto höher liegende  $S_n$ -Zustände können erreicht werden. Die Absorption, das heißt die Änderung des elektronischen Zustands, dauert ca.  $10^{-15}$  s. [3]

## THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Nach der Absorption der Energie sind mehrere Anschlussprozesse möglich. Um von höheren Schwingungsniveaus in das jeweils niedrigste Niveau zu gelangen, sind strahlungslose Prozesse nötig. Durch diese strahlungslose Relaxation gelangt das Molekül aus angeregten Zuständen  $S_n$  in das jeweils niedrigste Schwingungsniveau oder direkt zurück in den Grundzustand  $S_0$ . Diese strahlungslosen Vorgänge werden als Innere Umwandlung (IC, *Internal conversion*) oder als *Vibrational Relaxation* (VR) bezeichnet und laufen unter Beibehaltung der Spinmultiplizität ab. Bei der IC kommt es zu einem Abfallen in ein niedrigeres Energieniveau, beispielsweise von  $S_2$  in  $S_1$ . Bei strahlungslosen Relaxationen wird der jeweils niedrigste Schwingungszustand desselben Energieniveaus erreicht. Die beschriebenen Übergänge sind in Abbildung 9 lila (IC) und orange (VR) dargestellt. Die Relaxation in den niedrigsten, elektronischen Schwingungszustand  $S_1$  dauert zwischen  $10^{-13}$  und  $10^{-15}$  s.<sup>[3]</sup>

Wird diese Energie in Form von Strahlung wieder abgegeben, handelt es sich um **Fluoreszenz**, in Abbildung 9 rot dargestellt. Nach der Regel von KASHA kann die Fluoreszenz nur aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustands  $S_1$  in den Grundzustand  $S_0$  erfolgen.<sup>[72]</sup> In einigen wenigen Ausnahmen kann die Fluoreszenz aus dem niedrigsten, elektronischen Schwingungsniveau höhere Zustände  $S_n$  erfolgen. Beispiele für solche Moleküle sind das  $\alpha$ -Naphthil oder Benzol-Derivate.<sup>[73-76]</sup> Durch die vorausgegangenen strahlungslosen Übergänge in das niedrigste Schwingungsniveau des  $S_1$ -Zustands, ist das daraus resultierende Emissionsmaximum der Fluoreszenz nach dieser Regel zu größeren Wellenlängen verschoben und unterliegt einer sogenannten STOKES-Verschiebung.<sup>[77]</sup> Der  $S_1$ -Zustand, aus dem die Fluoreszenz erfolgt, hat eine Lebensdauer von ca.  $10^{-9}$  s und ist damit relativ kurzlebig.<sup>[3]</sup>

Um längerlebige, angeregte Zustände zu erreichen, sind Triplett-Zustände  $T_n$  nötig. Diese Triplett-Zustände können durch *Intersystem Crossing* (ISC) aus den angeregten Singulett-Zuständen erreicht werden. Dabei handelt es sich um einen Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen, welche sich in ihrer Spinmultiplizität unterscheiden. Aus diesem Grund ist für ein ISC die Umkehr des Spins nötig, welcher quantenmechanisch und nach den Auswahlregeln für optische Übergänge verboten ist. Aufgrund von schwacher Spin-Bahn-Kopplung bestimmter Moleküle sind dennoch strahlungslose Übergänge aus Singulett-Zuständen in Triplett-Zustände oder umgekehrt möglich. Dabei liegt der

## THEORETISCHE GRUNDLAGEN

entsprechende Triplett-Zustand energetisch niedriger als der Singulett-Zustand. Die Zeitkonstanten für den ISC ( $S \rightarrow T$ ) liegen zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-6}$  s. Im umgekehrten ISC Prozess ( $T \rightarrow S$ ) ist die Zeitkonstante deutlich größer und liegt im Bereich von  $10^{-9}$  –  $10^1$  s. Eine erhöhte ISC-Rate wird vor allem dann beobachtet, wenn sich die Art der Orbitale zwischen den verschiedenen Zuständen ändert. Die *EL-SAYED*-Regeln, welche nach dem ägyptisch-amerikanischen Chemiker Mostafa *EL-SAYED* benannt sind, besagen, dass beispielsweise Übergänge zwischen einem  $\pi, \pi^*$ -Singulett-Zustand und einem  $n, \pi^*$ -Triplett-Zustand relativ schnell ablaufen, während ein Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen mit gleicher  $\pi$ -Symmetrie ( ${}^1\pi, \pi^* \rightarrow {}^3\pi, \pi^*$ ) langsam abläuft. [3]

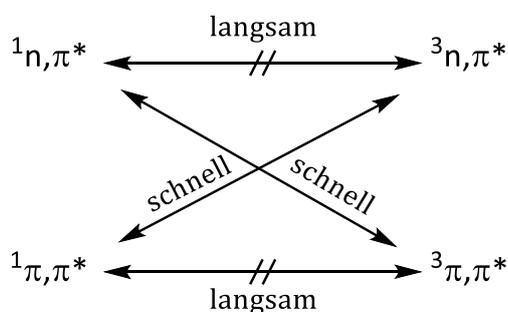


Abbildung 10: Darstellung der *EL-SAYED*-Regeln für *Intersystem Crossing*-Prozesse.

Prozesse, welche in Abbildung 10 als schnell bezeichnet sind ( ${}^1n, \pi^* \rightarrow {}^3\pi, \pi^*$  und  ${}^1\pi, \pi^* \rightarrow {}^3n, \pi^*$ ) erlauben einen Spinwechsel des Elektrons, da sich hierbei der Bahndrehimpuls der beteiligten Orbitale ( $\sigma$  nach  $\pi$  /  $\pi$  nach  $\sigma$ ) ändert. Der Gesamtspin des Übergangs ist damit konstant und nicht verboten. Im umgekehrten Fall ändert sich nach dieser Theorie die Gesamtmultiplizität und der Spinwechsel ist somit verboten. Veranschaulicht wird dies, in den Übergängen, welche in Abbildung 10 als langsam beschrieben sind ( ${}^1n, \pi^* \rightarrow {}^3n, \pi^*$  und  ${}^1\pi, \pi^* \rightarrow {}^3\pi, \pi^*$ ). [78]

Nach erfolgtem ISC wird, nach erneuten strahlungslosen Prozessen sowie unter Beibehaltung der Spinmultiplizität, die Energie aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des  $T_1$ -Zustands wieder abgegeben und das Molekül gelangt zurück in den Grundzustand  $S_0$ . Man bezeichnet diesen Vorgang als **Phosphoreszenz**. Dabei kommt es erneut zu einer Umkehr des Spins. Aus diesem Grund ist der Triplett-Zustand deutlich langlebiger als der  $S_1$ -Zustand.

## FRANCK-CONDON-Prinzip

---

Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip ist die Wahrscheinlichkeit für Übergänge, bei denen alle geometrischen Parameter unverändert bleiben, am größten. Dabei bestimmt beispielsweise die Lage der Potentialkurven zueinander, die Form der Absorptionsbanden. Es ist durchaus möglich, dass die Schwingungsfeinstruktur bei bestimmten Verbindungen in den Absorptionsspektren so gut aufgelöst ist, dass dadurch Informationen über die elektronisch angeregten Zustände gewonnen werden können. Im Detail bedeutet das, dass der innere Zustand eines Moleküls durch eine Wellenfunktion und den jeweiligen Energiewert beschrieben werden kann. In Abbildung 11 sind unterschiedliche elektronische Zustände dargestellt ( $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$ ), welche jeweils zusätzlich durch verschiedene Vibrationszustände  $v = 0, 1, 2, n$  beschrieben werden und zugleich unterschiedliche Wellenfunktionen aufweisen.<sup>[79-80]</sup>

Das FRANCK-CONDON-Prinzip besagt, dass der Wechsel zwischen zwei Elektronen aus verschiedenen Zuständen so schnell stattfindet, dass sich der Kernabstand der Moleküle während der Anregung nicht ändert. Analog zur BORN-OPPENHEIMER-Näherung wird diese Annahme durch die geringe Masse des Elektrons im Vergleich zum Kern begründet. Der Übergang zwischen zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen ist nach diesem Prinzip also umso wahrscheinlicher, je kompatibler die entsprechenden Wellenfunktionen der Vibrationszustände sind. Nach dieser Theorie sind einige vibronische Übergänge und Zustände, aufgrund der jeweiligen Wellenfunktionen, wahrscheinlicher als andere.<sup>[79, 81-82]</sup>

Neben den strahlenden und strahlungslosen Prozessen sind weitere Vorgänge aus den angeregten Schwingungszuständen möglich. Durch die Anregung entstehen sogenannte *Single Occupied Molecular Orbitals* (SOMO), welche durch die ungepaarten Elektronen einen radikalischen Charakter besitzen. Aus diesem Grund können sowohl aus  $S_1$  als auch aus  $T_1$  photochemische Reaktionen erfolgen. Wie bereits beschrieben, kann es deshalb zu Energie- oder Elektronentransferprozessen kommen. Diese Prozesse sind in Abbildung 11 grün dargestellt.

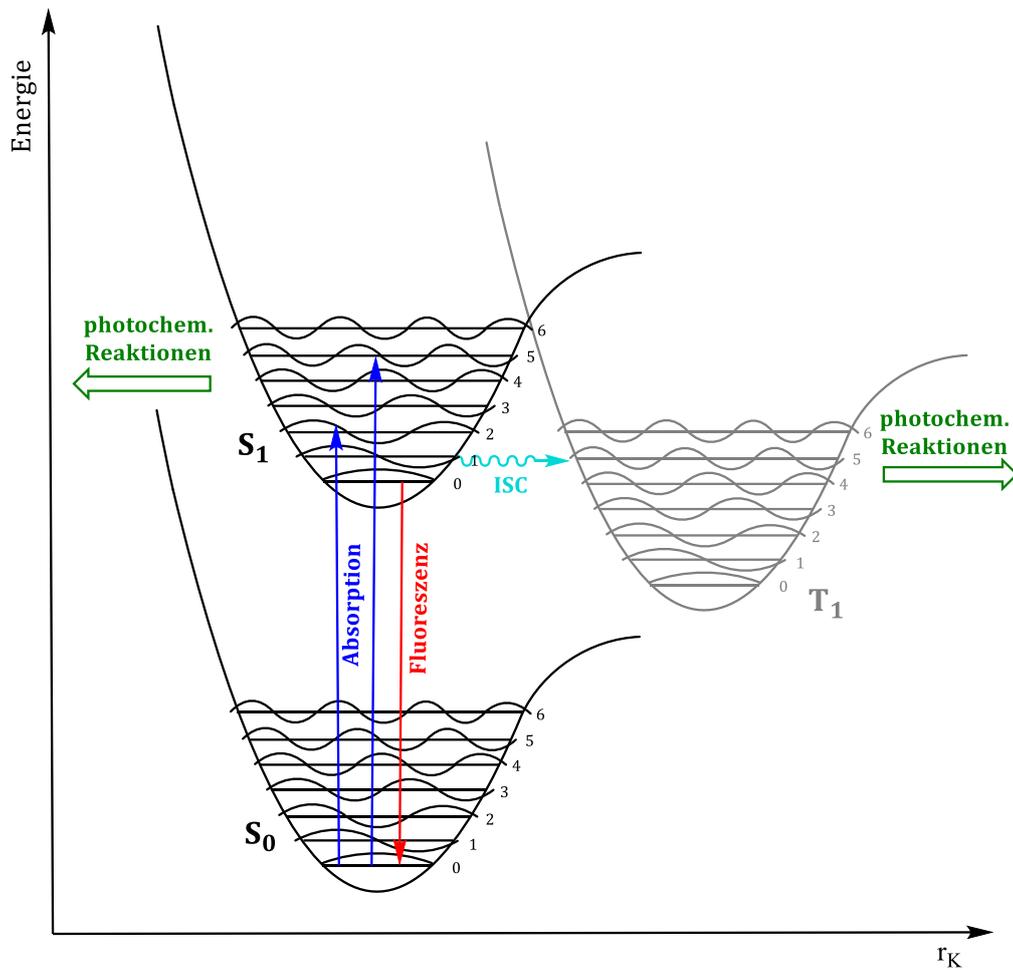


Abbildung 11: Vereinfachte schematische Darstellung von drei verschiedenen elektronischen Zuständen. Aufgetragen ist die Energie gegen die Kernkoordination ( $r_K$ ). Die vibronischen Zustände sind mit Zahlen von 0 bis 6 gekennzeichnet. *Intersystem Crossing* (ISC), Singulett-Zustände (S, schwarz) und Triplett-Zustände (T, grau).

Durch die Modifizierung der Moleküle, beziehungsweise das Einführen verschiedener Substituenten, können die Eigenschaften so verändert werden, dass bestimmte angeregte Zustände erreicht, und damit photoinduzierte Reaktionen realisiert, werden können.<sup>[83]</sup>

In Tabelle 1 sind alle photophysikalischen Prozesse sowie deren Dauer zusammengefasst. Um die Zeiträume bzw. die Dauer der jeweiligen Übergänge besser in einen Zusammenhang bringen zu können, werden in Abbildung 12 alle wichtigen Prozesse anhand eines Zeitstrahles verdeutlicht.<sup>[3]</sup>

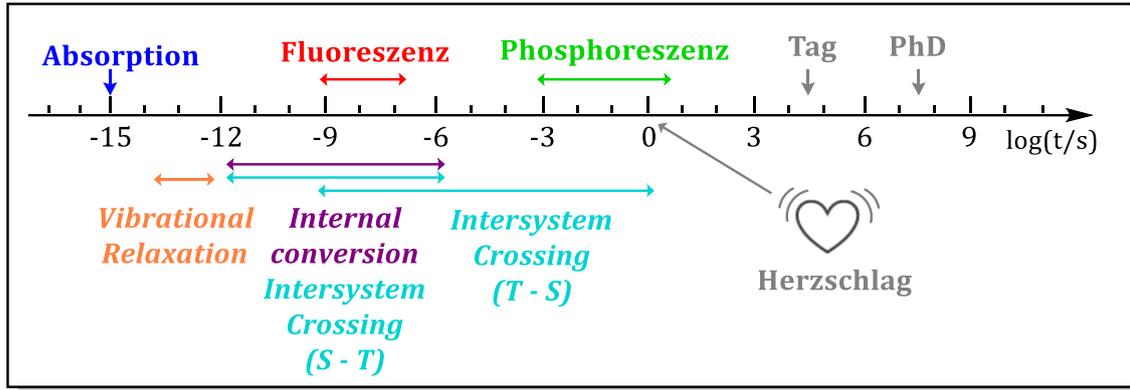


Abbildung 12: Zeitskala der photophysikalischen Prozesse.

Tabelle 1: Zusammenfassung der photophysikalischen Prozesse mit zugehöriger Dauer.<sup>[3]</sup>

Prozess	Dauer [s]
Absorption	$10^{-15}$
Fluoreszenz	$10^{-9} - 10^{-7}$
Phosphoreszenz	$10^{-6} - 10^{-3}$
<i>Internal conversion</i>	$10^{-12} - 10^{-6}$
<i>Intersystem crossing (S - T)</i>	$10^{-12} - 10^{-6}$
<i>Intersystem crossing (T - S)</i>	$10^{-9} - 10^1$
<i>Vibrational Relaxation</i>	$10^{-13} - 10^{-12}$

## 3.7 Berechnungen photochemischer Größen

### Extinktionskoeffizient

---

Die hauptsächlich durch Absorption hervorgerufene Abschwächung der elektromagnetischen Wellen, welche ein optisch dichtes Medium passieren, lässt sich durch den sogenannten dekadischen Extinktions- oder spektralen Absorptionskoeffizienten quantifizieren. Die Extinktion ist der dekadische Logarithmus des Verhältnisses der Intensität der einfallenden Strahlung vor und nach dem Passieren des Mediums.<sup>[84-85]</sup>

Der Extinktionskoeffizient ist dimensionslos und konzentrationsabhängig, wodurch er experimentell durch konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen und Berechnungen mit Hilfe des BOURGUER-LAMBERT-BEERSchen Gesetzes zu bestimmen ist. Zusätzlich ist er abhängig von der Wellenlänge, der Temperatur und oftmals auch vom verwendeten Lösungsmittel. Aus diesem Grund wird er meist für das Absorptionsmaximum oder im Fall der Photokatalyse bei der zur Belichtung der Reaktion verwendeten Wellenlänge angegeben. Die gängige Einheit des Extinktionskoeffizienten ist L/mol·cm. Angaben zur Absorption, Emission und dem Extinktionskoeffizienten sind für eine vollständige Analyse und Charakterisierung von photoredoxkatalytisch aktiven Chromophoren nötig.<sup>[86-87]</sup>

---

$$E_{\lambda} = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Formel 1: BOURGUER-LAMBERT-BEERSches Gesetz zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten.

$E_{\lambda}$	=	Extinktion (wellenlängenabhängig)
$I_0$	=	Intensität des einfallenden Lichts
$I_1$	=	Intensität des transmittierten Lichts
$\varepsilon_{\lambda}$	=	Extinktionskoeffizient
$c$	=	Konzentration der verwendeten Substanz
$d$	=	Schichtdicke der Küvette

## REHM-WELLER-Gleichung

---

Neben den optischen Eigenschaften von potentiellen Photoredoxkatalysatoren sind die elektrochemischen Eigenschaften für eine vollständige Charakterisierung notwendig. Die Bestimmung der Redoxpotentiale und die anschließende Abschätzung der thermodynamischen Triebkraft einer photoredoxkatalytischen Reaktion bieten Anhaltspunkte über die Brauchbarkeit von relevanten Verbindungen. Dabei gilt, je negativer bzw. positiver die Redoxpotentiale von Chromophoren sind, desto ausgeprägter ist das Bestreben Elektronen aufzunehmen oder abzugeben.

Für eine Bestimmung der Redoxpotentiale werden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt, welche anschließend über die REHM-WELLER-Gleichung eine Abschätzung der freien Enthalpieänderung zulassen. Damit lässt sich die thermodynamische Triebkraft eines photoinduzierten Elektronentransfers abschätzen und es können erste Anhaltspunkte über das Gelingen einer Photokatalyse erhalten werden. Im Folgenden wird die REHM-WELLER-Gleichung beschrieben. [88-90]

---

$$\Delta G_{ET}^0 = n \cdot e \cdot \left[ E_{ox} \left( \frac{D^+}{D} \right) - E_{red} \left( \frac{A}{A^-} \right) \right] - E_{00}(D) + C$$

Formel 2: REHM-WELLER-Gleichung zur Berechnung der freien Enthalpieänderung und damit zur Abschätzung der Triebkraft des photoinduzierten Elektronentransfers.

$\Delta G_{ET}^0$	=	Freie Enthalpieänderung
n	=	Anzahl übertragener Elektronen
e	=	Elementarladung
$E_{ox}(D^+/D)$	=	Redoxpotential der Oxidation des Donors im Grundzustand
$E_{red}(A/A^-)$	=	Redoxpotential der Reduktion des Akzeptors im Grundzustand
$E_{00}$	=	Energiedifferenz zwischen HOMO-LUMO des Donors
C	=	Coulomb-Energie

Der Coulomb-Term in der obigen Gleichung ist für polare Lösungsmittel vernachlässigbar klein und wird in diesen Fällen nicht miteinbezogen. Die Energieänderung zwischen HOMO und LUMO des Donors ist eine essentielle Größe, welche im Vorfeld berechnet werden muss.

## HOMO-LUMO-Lücke

---

Die HOMO-LUMO-Lücke kann über Formel 3 berechnet werden und ist experimentell über den Schnittpunkt von Absorptions- und Emissionsspektrum der jeweiligen Verbindung bestimmbar.

---

$$E_{00} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Formel 3: Berechnung zur Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus von HOMO und LUMO des Donors.

$E_{00}$	=	Energie der HOMO-LUMO-Lücke
$h$	=	Plancksches Wirkungsquantum
$\nu$	=	Frequenz eines Photons
$c$	=	Lichtgeschwindigkeit
$\lambda$	=	Wellenlänge des Schnittpunkts zwischen Absorption und Emission.

## 3.8 Bedeutung des experimentellen Aufbaus

### Lichtquellen

---

Ziel bzw. Motivation für die (Weiter-)Entwicklung von photoredoxkatalysierten Reaktionen, ist die Verwendung von sauberem, leicht zugänglichem und vor allem preiswertem Sonnenlicht.<sup>[91-92]</sup> Ein entscheidender Nachteil dabei ist allerdings die kleine und variable Intensität von Sonnenlicht und der große NIR-Anteil. Nur ca. 42 % des auf der Erde ankommenden Sonnenlichts sind Vis-Strahlen. 5 % des Lichts liegen im UV-Bereich und die restlichen 53 % sind NIR-Strahlen. <sup>[61]</sup> Zudem ist die Sonnenstrahlung und die Intensität des Lichts, welche auf der Erde ankommt, stark wetterabhängig und kann damit für chemische Reaktionen nicht konstant gehalten werden.

Abhilfe können beispielsweise Niederdruck-, Mitteldruck- oder Hochdruck-Quecksilberlampen verschaffen. Die Probleme hierbei sind, dass auch diese Lichtquellen keine definierte Wellenlänge emittieren, die Lampen eine kurze Lebenszeit aufweisen und Quecksilber relativ teuer und giftig ist.<sup>[61, 93]</sup>

Aus diesen Problemen ergibt sich die Nutzung von LEDs. Diese LEDs sind zu einer sehr wichtigen Applikation in Bezug auf photoinduzierte Reaktionen geworden. Als entscheidende Vorteile, die bei der Verwendung von LEDs aufgezeigt werden können, gelten die einfache Handhabung, die langen Lebenszeiten und vor allem, dass sie kompatibel mit vielen Mikroreaktoren, d.h. auch mit Durchflussreaktoren, sind. Vis-LEDs, welche in der Wellenlänge variieren und gezielt eingesetzt werden können, haben zusätzlich den Vorteil, dass sie preiswert zu erwerben sind.<sup>[61]</sup>

---

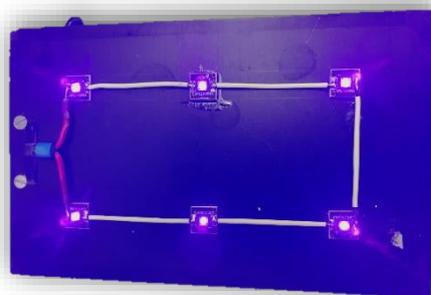


Abbildung 13: Aufbau für die Nutzung von LEDs in der Photokatalyse. Plateau mit 6 verlöteten 365 nm LEDs.

## Durchflussreaktoren

---

Infolge der geringen Eindringtiefe des Lichts in die Reaktionslösung wurden photokatalytische Reaktionen bislang kaum industriell durchgeführt. Trotz der Vielzahl an Vorteilen der Photokatalyse im Vergleich zu thermisch gesteuerten Reaktionen, stellt der experimentelle Aufbau, d.h. die großflächige Bestrahlung von Reaktionslösungen, die Industrie noch vor große Probleme.

Abhilfe schaffen dabei sogenannte Durchflussreaktoren, welche im Vergleich zu den *Batch*-Experimenten das Oberflächen-Volumen-Verhältnis deutlich verbessern. Die Bestrahlung der Reaktionslösung in einem solchen Reaktor erhöht den Photonenfluss, ist damit weitaus intensiver und kann so in einem größeren Maßstab realisiert werden. Durch die Verwendung von Durchflussreaktoren können Reaktionen nicht nur im industriellen großen Maßstab durchgeführt, sondern in den meisten Fällen kann auch eine Minimierung der Reaktionszeit erreicht werden.<sup>[94-95]</sup>

---

*Batch*-Experimente



Durchfluss-Experimente

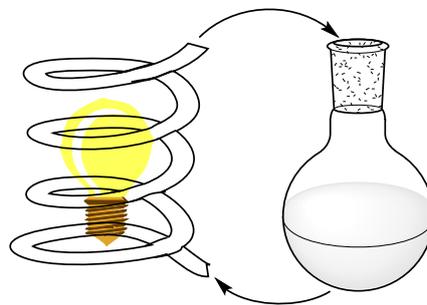


Abbildung 14: Vereinfachte schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus von *Batch*- vs. Durchflussapparaturen.

Nicht nur die Vorteile der Ansatzgrößen oder Verringerung der Reaktionszeit sprechen für die Verwendung von Durchflussreaktoren im Vergleich zu *Batch*-Experimenten, sondern auch eine konstante Produktqualität, welche durch die kontrollierte Flussrate, Wärmeübertragung sowie das kontrollierte Mischen und den besseren Massentransport gewährleistet werden kann.<sup>[61]</sup>

## THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Arbeitsgruppe von STEPHENSON konnte beobachten, dass bei der Durchführung einer oxidativen Aza-HENRY-Reaktion mit MeNO<sub>2</sub> an Tetrahydroisochinolin die Verwendung von Durchflussreaktoren signifikante Vorteile erreicht werden konnten. Beispielsweise wird die Reaktionszeit von 3 Stunden in *Batch*-Experimenten auf eine Dauer von 30 Minuten mit vergleichbaren Ausbeuten reduziert. Außerdem ist es möglich, die Ansatzgröße der Reaktion auf 1 g zu steigern. Nach Bestätigung der erhöhten Reaktionseffizienz durch den photochemischen Flussaufbau wurden eine Reihe anderer Reaktionen der Arbeitsgruppe von STEPHENSON untersucht - darunter auch intramolekulare Radikalzyklisierungsreaktionen. Die Zyklisierungsreaktionen konnten mit einer Reaktionsdauer von nur einer Minute in ähnlichen Ausbeuten wie bei den *Batch*-Experimenten durchgeführt werden. Selbige Reaktion wurde in einem Maßstab von 2 g in *Batch*-Experimenten durchgeführt, zeigte allerdings nach zwei Tagen Reaktionszeit keinen vollständigen Umsatz. Durch die Verwendung des Durchflussreaktors kann eine größere Substratmenge trotz verringerter Reaktionsdauer erreicht werden.<sup>[96-97]</sup>



## 4. Synthese und Charakterisierung

*N*-Arylphenothiazine stellen eine sehr vielversprechende Klasse an neuen Photoredoxkatalysatoren dar. Durch die enorme Variation und Vielfalt an Substituenten können die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse direkt an die Bedingungen der jeweiligen Katalyse angepasst werden. Die jeweiligen Synthesen und die entsprechenden Erneuerungen, im Vergleich zur Literatur, werden im folgenden Abschnitt beschrieben und aufgeführt. <sup>[98]</sup> Abbildung 15 zeigt die zwei unterschiedlichen Grundgerüste, welche für die neuen potentiellen Photoredoxkatalysatoren verwendet wurden – *N*-Arylphenothiazine (APTA) **1** - **12** und *N*-Arylbenzo[*b*]phenothiazine (ABPTA) **13** - **16**.

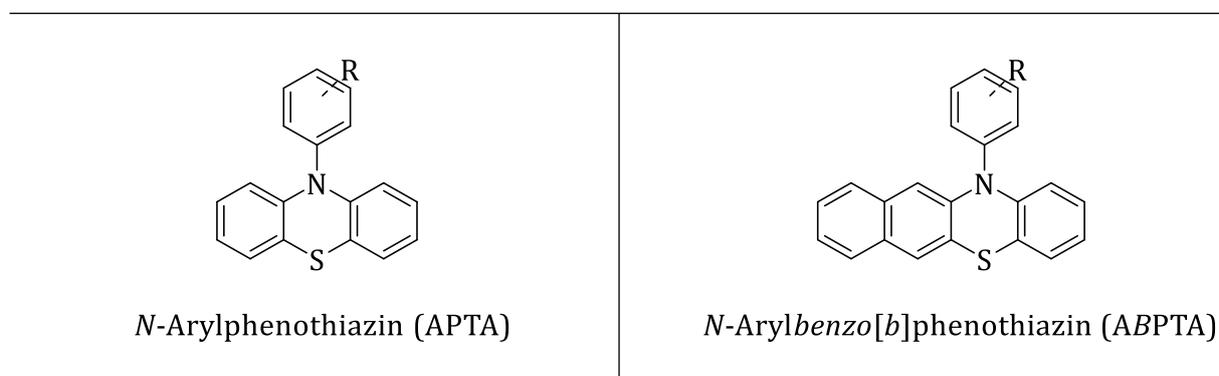


Abbildung 15: Grundgerüst der verschieden substituierten potentiellen Photoredoxkatalysatoren. *N*-Arylphenothiazine (APTA, links) **1** - **12** und *N*-Arylbenzo[*b*]phenothiazine (ABPTA, rechts) **13** - **16**.

### 4.1 BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung

Die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, potentiellen Photoredoxkatalysatoren **1** - **16**, erfolgte in allen Fällen über die sogenannte BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion.<sup>[99-101]</sup> Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zu Arylaminen, ausgehend von Arylhalogeniden oder Triflaten und primären oder sekundären Aminen. Wie bei den meisten Kreuzkupplungsreaktionen handelt es sich bei den für die Kreuzkupplung verwendeten Katalysatoren um Palladiumverbindungen, welche in der Regel Phosphorliganden tragen.<sup>[102]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium verwendet, um in einer *in situ*-Reaktion mit

Tricyclohexylphosphan die katalytisch aktive Spezies herzustellen. Zum anderen wurden Verbindungen, wie [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]palladium(II)dichlorid, verwendet, welche ohne die weitere Zugabe von Liganden direkt katalytisch aktiv sind. Als Base für diese Art von Reaktion eignen sich Alkoholatsalze, wie beispielsweise Kalium- oder Natrium-*tert*-Butanolat, welche sich durch ihre starke Basizität und ihren nicht-nukleophilen Charakter auszeichnen.

Als Amin diente in den vorliegenden Fällen Phenothiazin (**17**) bzw. Benzophenothiazin (**18**). Das elektronenreiche Phenothiazin ist kommerziell erhältlich und kann direkt für die Synthese eingesetzt werden. Im Gegensatz dazu wurde Benzophenothiazin (**18**) zunächst in einer doppelten Kondensationsreaktion ausgehend von 2,3-Dihydroxynaphthalin (**19**) und 2-Aminothiophenol (**20**) hergestellt. Für die Synthese zu den unterschiedlich substituierten *N*-Arylphenothiazinen **1 – 12** und *N*-Arylbenzophenothiazinen **13 – 16**, wurden entsprechende Iod- bzw. Bromverbindungen als Kupplungspartner verwendet. Ein Großteil dieser Moleküle ist, wie auch das Phenothiazin (**17**), kommerziell erhältlich, kostengünstig und nicht umweltgefährdend oder gesundheitsschädlich. Ausnahmen stellen dabei 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (**21**) und 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin (**22**) dar. Die jeweiligen bromierten Spezies wurden eigenständig synthetisiert und vollständig charakterisiert.

Abbildung 16 stellt die beschriebene BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion und die Synthese zu den potentiellen Photoredoxkatalysatoren **1 – 16** dar. Dabei wurden die Bedingungen für die Reaktion der Arylhalogenide mit dem Phenothiazin- und Benzophenothiazin-Grundgerüst nicht variiert.

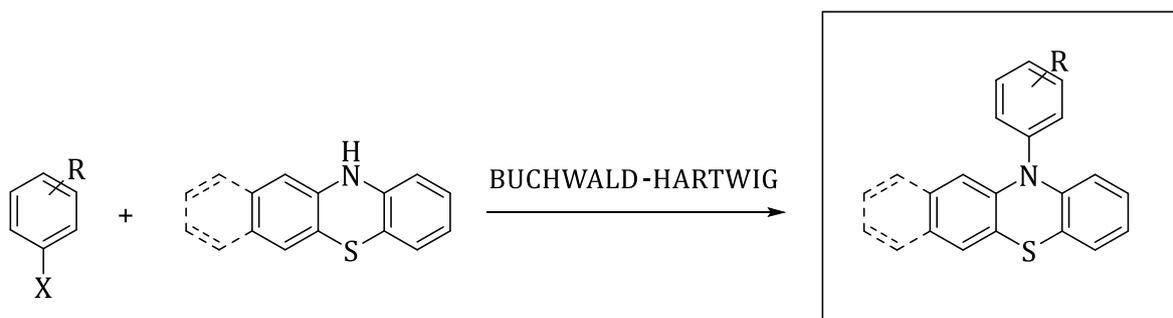


Abbildung 16: Allgemeine Darstellung der BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion für die Synthese der funktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **1 – 12** und *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16**.

In Abbildung 17 sind alle in der vorliegenden Arbeit synthetisierten *N*-Arylphenothiazine **1** – **12** dargestellt.

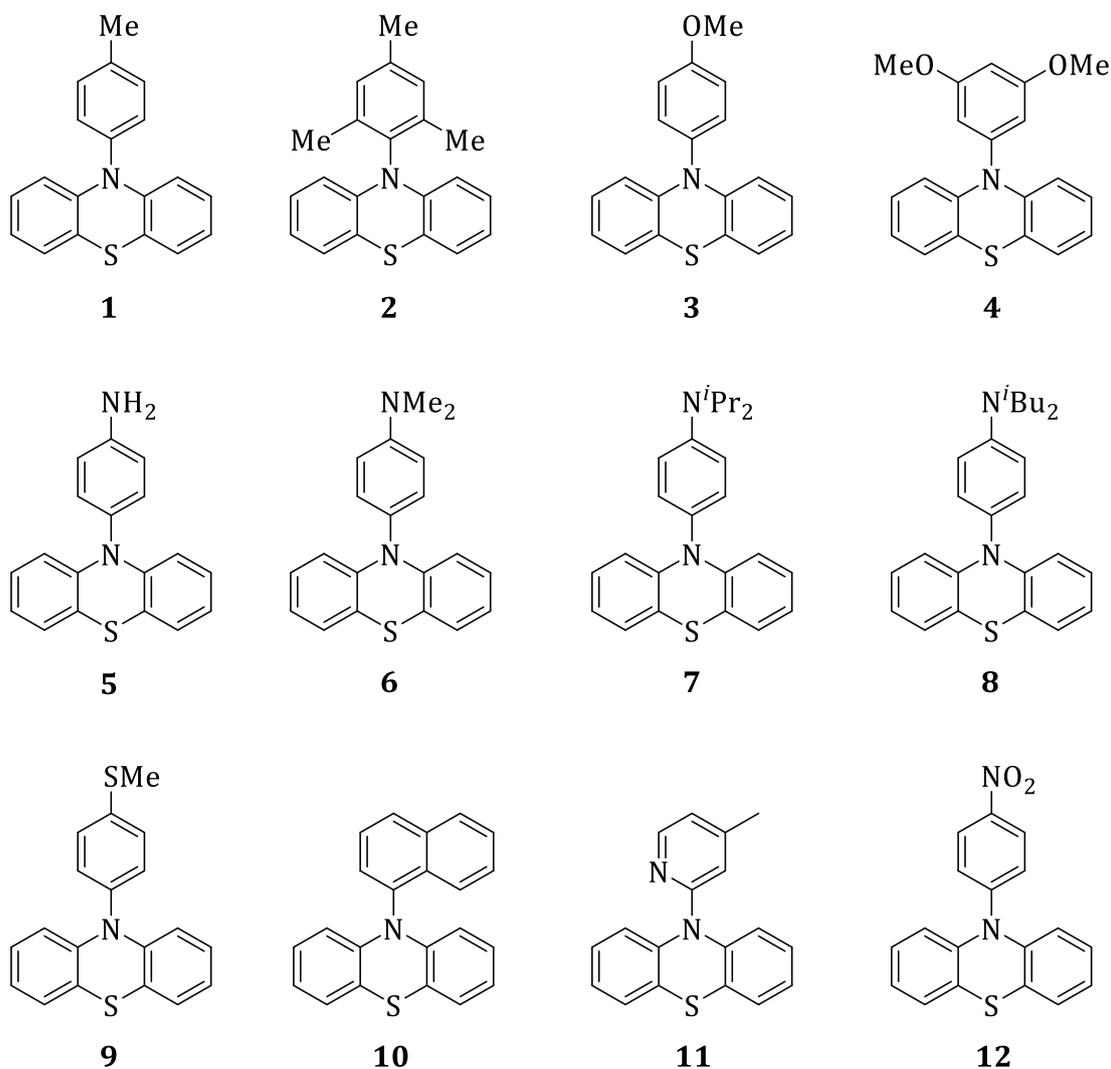


Abbildung 17: Unterschiedlich substituierte Arylphenothiazine, unterteilt in funktionelle Gruppen, darunter Methyl- (**1** - **2**) und Methoxygruppen (**3** - **4**), Aminogruppen (**5** - **8**), Thioether (**9**), Naphthalin (**10**) sowie elektronenziehende Gruppen wie Methylpyridin-(**11**) und Nitrogruppe (**12**).

Die Funktionalisierung des Phenothiazins (**17**) erfolgte durch die Kupplung mit (hetero)aromatischen Verbindungen, die unterschiedliche Substituenten tragen. Darunter sind Methyl- und Methoxygruppen, verschiedene Amine, wie beispielsweise Dimethylamin oder langkettigere Vertreter, wie Diisopropylamin und Diisobutylamin, aber auch Thioether, Nitrogruppen oder aromatische Systeme, wie Naphthalin und Methylpyridin vertreten. Mit Ausnahme der Nitro-Verbindung **12** und der

Methylpyridin-Verbindung **11** handelt es sich bei den verwendeten Substituenten ausschließlich um elektronenschiebende Funktionalitäten.

Die so eingeführten Modifikationen an den Photoredoxkatalysatoren beeinflussen maßgeblich deren optoelektronische Eigenschaften, wie ausführlicher in Kapitel 5, 6 und 7 beschrieben wird.

## 4.2 Synthese der Arylbromide

Die Ausgangsstoffe für die Synthese der rein organischen Photoredoxkatalysatoren sind halogenierte Aryl-Derivate. Viele dieser Derivate sind kommerziell erhältlich und können leicht und unkompliziert für die Kupplungsreaktion eingesetzt werden. Vor allem aber die verschieden langkettigen bzw. verzweigten Amino-Substituenten für die Synthese von Verbindung **7** und **8** sind nicht verfügbar und mussten eigenständig hergestellt und bromiert werden. In Abbildung 18 ist die Synthese zu 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (**21**) dargestellt.<sup>[103]</sup>

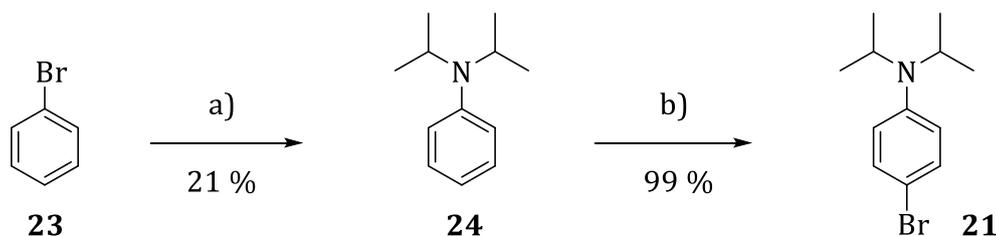


Abbildung 18: Synthese zu 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (**21**). BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung und anschließende Bromierung. a) 1.00 Äq. Brombenzol, 1.50 Äq. Diisopropylamin, 1.50 Äq. Na<sup>t</sup>OBu, 0.002 Äq. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, DMSO, 120 °C, ü.N., 21 %; b) 1.05 Äq. NBS, DMF, 0 °C, 40 min, 99 %.

Für Photoredoxkatalysator **NiPr<sub>2</sub>-APTA** wurde ausgehend von Brombenzol (**23**) und Diisopropylamin zunächst ebenfalls über eine BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung das unbromierte Amin **24** hergestellt. Eine direkte Aminierung an Dibrombenzol führte in diesem Fall, trotz entsprechender Äquivalente, zu vielen unerwünschten Nebenprodukten, wie der zweifach aminierten Spezies, weshalb die Synthese über zwei Stufen durchgeführt wurde. Für die erste Stufe dieser Reaktion wurde DMSO als

Lösungsmittel und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> als Katalysator verwendet. Verbindung **24** konnte in einer Ausbeute von 21 % als gelbes Öl erhalten werden.

Im zweiten Schritt wurde mit *N*-Bromsuccinimid an Position 4 zweitsubstituiert. NBS dient als mildes Bromierungsreagenz, da ohne den Zusatz von elementarem Brom oder starken Säuren gearbeitet werden kann. Durch die Verwendung von NBS und die damit verbundene „Brom-Kationen“-Quelle handelt es sich bei dieser Reaktion um eine elektrophile aromatische Substitution, wodurch die Ortho- und Para-Position des Anilins bromiert werden können. Durch den Einsatz von nur 1.05 Äquivalenten NBS und durch die Kühlung der Reaktion während der langsamen Zugabe der Reagenzien wurde effektiv ausschließlich die Para-Position bromiert. Verbindung **21** konnte ebenfalls als ein gelbes Öl in einer Ausbeute von 99 % erhalten werden.

Weiterhin wurde für den Photoredoxkatalysator **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** das entsprechende bromierte Arylhalogenid **22** synthetisiert. Das Amin *N,N*-Diisobutylanilin (**25**) ist kommerziell erhältlich und musste aus diesem Grund nicht synthetisiert werden. Eine schonende Bromierung mit NBS an *N,N*-Diisobutylanilin (**25**) führte zu Verbindung **22**.

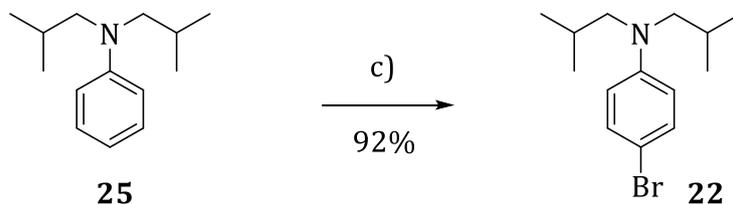


Abbildung 19: Synthese zu 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin (**22**). c) 1.05 Äq. NBS, DMF, 0 °C, 40 min, 92 %.

Die Bromierung von *N,N*-Diisobutylanilin (**25**) verlief in nahezu quantitativer Ausbeute. Nach Waschen mit gesättigter NaCl-Lsg. und 1 M NaOH-Lsg. konnte das Produkt als gelbes Öl isoliert werden. Nach Umrühren dieses Öls und anschließender minutenschneller Kristallisation konnte ein gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 92 % erhalten werden. Die Verbindungen 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (**21**) und 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin (**22**) wurden unter Schutzgas und Kühlung aufbewahrt und für die anschließenden Kreuzkupplungsreaktionen ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

## 4.3 Synthese der potentiellen Photoredoxkatalysatoren

### Methylsubstituierte *N*-Arylphenothiazine

Um die Redoxpotentiale von Phenylphenothiazin in extrem reduktive Bereiche zu verschieben, wurde der elektronenschiebende positiv induktive Effekt von Methylgruppen genutzt.

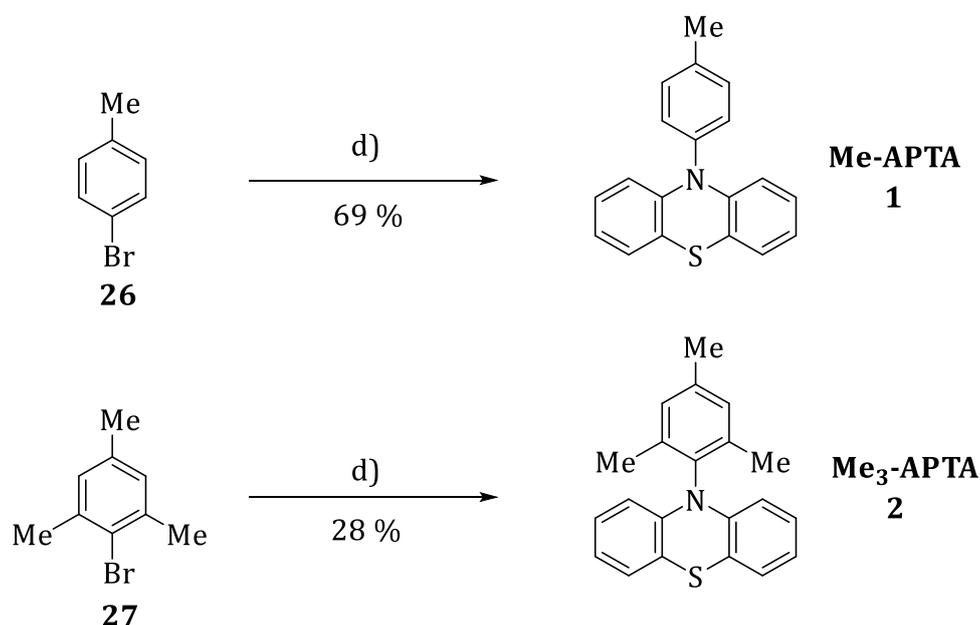


Abbildung 20: Synthese zu *N*-(*p*-Tolyl)phenothiazin (**1**) und *N*-Mesitylphenothiazin (**2**). d) 1.00 Äq. Phenothiazin (**17**), 1.50 Äq. Arylhalogenid (**21**) bzw. (**22**), 2.50 Äq. NaO-*t*-butanolat, 0.07 Äq. Tricyclohexylphosphan, 0.05 Äq. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Toluol, 120 °C, ü.N., 69 % (**1**) bzw. 28 % (**2**).

Sowohl 1-Brom-4-methylbenzol (**26**) als auch 2-Brommesitylen (**27**) wurden in einer BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung mit Phenothiazin (**17**) umgesetzt. Verbindung **Me-APTA** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 69 % als weißes Pulver erhalten werden. **Me<sub>3</sub>-APTA** konnte nach einer Umkristallisation aus DCM/MeOH 1:1 und einer anschließenden säulenchromatographischen Aufreinigung als weißes Pulver in einer Ausbeute von 28 % erhalten werden.<sup>[104]</sup>

Der Vorteil der mesitylfunktionalisierten Verbindung **2** im Vergleich zu der Verbindung **1** mit der einzelnen Methylgruppe ist der dreifach methylierte Phenylring, der die Elektronendichte im gesamten System deutlich erhöht. Damit könnte ein

Elektronentransfer auf ein geeignetes Substrat in der Photoredoxkatalyse begünstigt werden. Ein weiterer Vorteil des Mesityl-Substituenten ist dessen Substitutionsmuster in unmittelbarer Nähe zum Phenothiazinkern. Durch die räumliche Anordnung kommt es zu einer Verdrehung des Moleküls, wodurch der Grundbaustein Phenothiazin und der Mesitylen-Substituent in einem  $88.6^\circ$ -Winkel zueinanderstehen (siehe Abbildung 21). Dieser Winkel wurde von der Arbeitsgruppe ROESKY im Zuge einer Röntgenstrukturanalyse vermessen.<sup>[105]</sup> Durch die verdrehte Struktur könnte sich eine partielle Entkopplung der beiden aromatischen Systeme ergeben, was zu einer Stabilisierung des ladungstrennten Zustands führen könnte und einen Vorteil bezüglich eines Elektronentransfers auf entsprechende Substrate verspräche. Im Vergleich dazu liegt der Winkel des, für Photoredoxkatalyse bekannten, 9-Mesityl-10-methylacridinium-Salzes zwischen  $80.2^\circ$  und  $79.3^\circ$  und ist damit weniger stark verdreht als  $\text{Me}_3\text{-APTA}$  <sup>[106-107]</sup>.

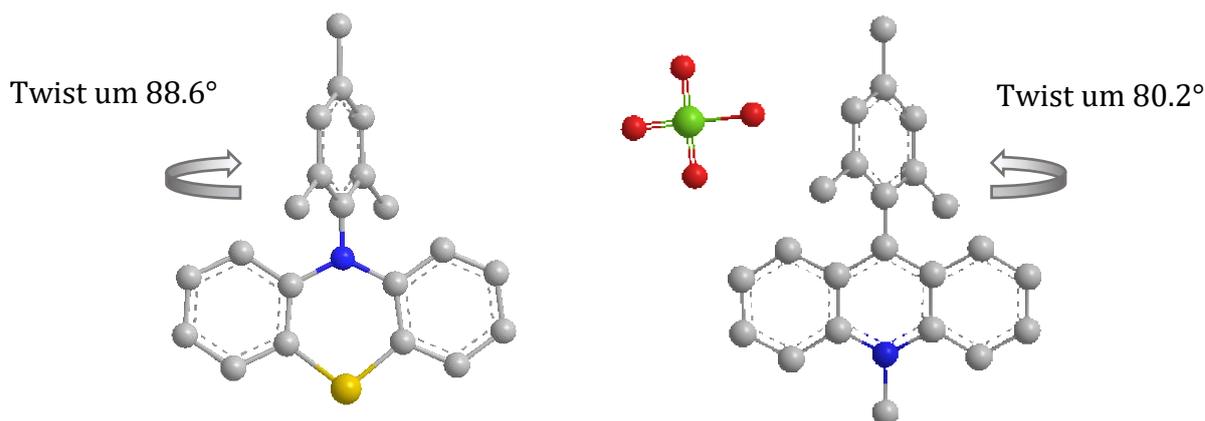


Abbildung 21: 3D-Modell von *N*-Mesitylphenothiazin (**2**), links und 9-Mesityl-10-methylacridinium perchlorat, rechts. Twist des Mesityl-Restes im Vergleich zum Phenothiazinkern. Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Schwefel (gelb), Sauerstoff (rot), Chlor (grün). Darstellung ohne Wasserstoff-Atome.

Methoxysubstituierte *N*-Arylphenothiazine

Aufgrund des stärker aktivierenden +M-Effekts von Methoxy-Substituenten im Vergleich zu dem +I-Effekt der Methylgruppen, wurden 10-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**3**)<sup>[108]</sup> und 10-(3,5-Dimethoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**4**) synthetisiert. Die Synthesen sind in Abbildung 22 dargestellt.

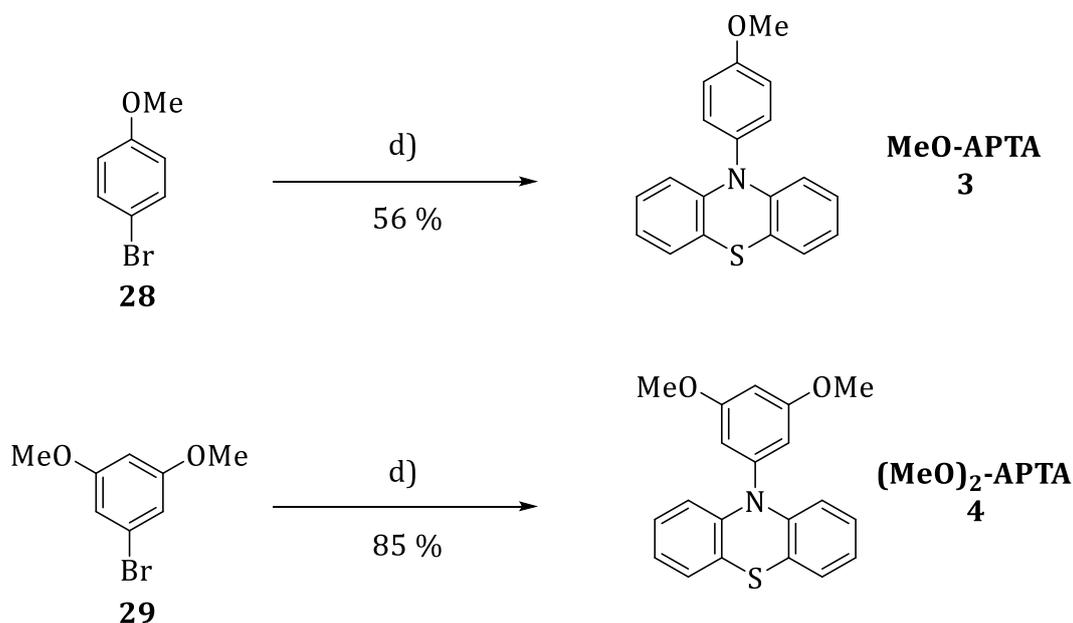


Abbildung 22: Synthese zu 10-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**3**) und 10-(3,5-Dimethoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**4**). d) 1.00 Äq. Phenothiazin (**17**), 1.50 Äq. Arylhalogenid (**29**) bzw. (**30**), 2.50 Äq. NaO-*t*-butanolat, 0.07 Äq. Tricyclohexylphosphan, 0.05 Äq. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Toluol, 120 °C, ü.N., 56 % (**3**) bzw. 85 % (**4**).

Zunächst wurde 4-Bromanisol (**28**) mit Phenothiazin (**17**) zu Methoxyphenyl-10*H*-phenothiazin (**3**) umgesetzt. Nach mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 56 % als weißer Feststoff erhalten werden.

Ähnlich wie beim Mesityl-Substituenten wurden auch in diesem Beispiel mehrere Methoxygruppen eingeführt, um den elektronenschiebenden Effekt auf das gesamte Molekül weiter zu steigern. Dafür wurde im vorliegenden Fall 1-Brom-3,5-dimethoxybenzol (**29**) verwendet. 10-(3,5-Dimethoxyphenyl)-10*H*-phenothiazine (**4**) konnte in einer Ausbeute von 85 % als weißes Pulver erhalten werden.

## Aminosubstituierte *N*-Arylphenothiazine

Der stark ausgeprägte mesomere Effekt von Aminogruppen ist literaturbekannt. Aus diesem Grund wurden Aminogruppen als weitere Alternative zu Methyl- oder Methoxygruppen als stark elektronenschiebende Gruppe verwendet.<sup>[109]</sup>

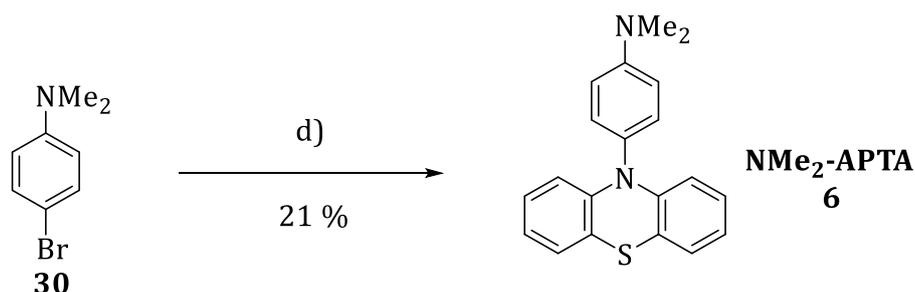


Abbildung 23: Synthese zu *N,N*-Dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (**6**). d) 1.00 Äq. Phenothiazin (**17**), 1.50 Äq. 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**30**), 2.50 Äq. NaO-*t*-butanolat, 0.07 Äq. Tricyclohexylphosphan, 0.05 Äq. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Toluol, 120 °C, ü.N., 21 %.

Aus oben genanntem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Amine als Substituenten für die Synthese der Photoredoxkatalysatoren verwendet. Zunächst wurde aus 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**30**) in der bereits mehrfach beschriebenen BUCHWALD-HARTWIG-Synthese *N,N*-Dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (**6**) synthetisiert.

Trotz der unveränderten Vorgehensweise und den gleichen Bedingungen im Vergleich zu den Verbindungen **1** bis **4** konnte das Produkt in einer schlechten Ausbeute von lediglich 21 % als weißer Feststoff erhalten werden.

Eines der größten Probleme dieser Synthese bestand in der Aufreinigung von **NMe<sub>2</sub>-APTA**. Das eingesetzte Phenothiazin (**17**) konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung kaum vom gewünschten Produkt **6** separiert werden. Durch ein sehr ähnliches Laufverhalten (*R<sub>f</sub>*-Wert) von Edukt (**17**) und Produkt (**6**) konnten auch unterschiedliche Lösungsmittelgemische und verschiedene stationäre Phasen für keine bessere Auftrennung des Gemisches sorgen. Auch der Versuch, Phenothiazin (**17**) durch starke Basen zu deprotonieren und in einer wässrigen Aufarbeitung vom Produkt **6** zu trennen, blieb erfolglos. Ein weiterer Lösungsansatz bestand in der Reduzierung der

## SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Äquivalente an Phenothiazin (**17**), um einen möglichst vollständigen Umsatz des Phenothiazins gewährleisten zu können und so die darauffolgende Aufreinigung zu erleichtern. Mit diesem Ansatz konnten maximale Ausbeuten von 23 % erreicht werden.

Es konnte beobachtet werden, dass sich eine Lösung von Verbindung **6** in chlorierten Lösungsmitteln, wie beispielsweise Chloroform oder Dichlormethan, unter Einfluss von UV-Licht der Wellenlänge  $< 400$  nm, von leicht gelblich nach türkis verfärbt, siehe Abbildung 24 a). In den beiden Glasgefäßen wurde die Verbindung **NMe<sub>2</sub>-APTA** in DCM gelöst. Die Lösung im rechten Gefäß wurde im Anschluss circa eine Minute mit einer UV-Lampe belichtet, während die Lösung im linken Gefäß abgedunkelt wurde. Ein ähnliches Phänomen konnte ebenfalls bei der Durchführung einer Säulenchromatographie bzw. Dünnschichtchromatographie beobachtet werden. Die dem Produkt zugehörigen Banden bzw. Spots verfärbten sich bei Kontakt mit dem Silikagel und Bestrahlung durch eine UV-Lampe blau, Abbildung 24 b) und c).

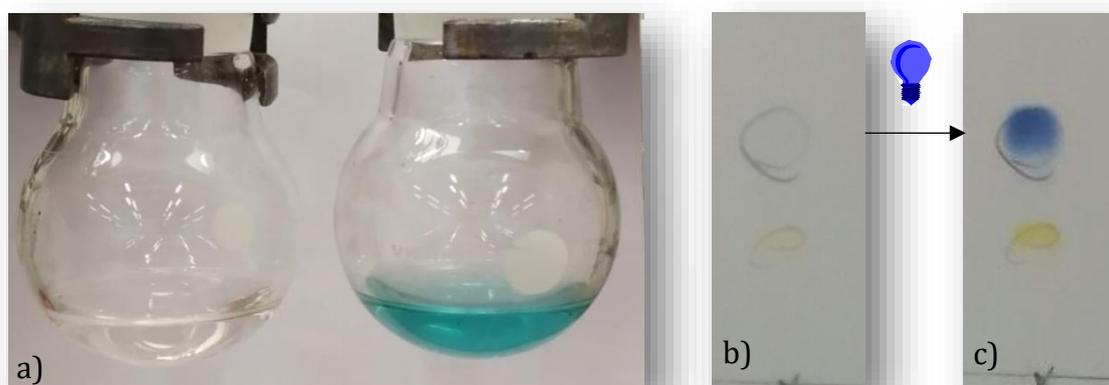


Abbildung 24: a) Verbindung **6** gelöst in DCM, ohne Belichtung (links), Belichtung durch eine UV-Lampe ( $< 400$ nm) (rechts). b) Dünnschichtchromatographie von **6**. c) Dünnschichtchromatographie von **6** nach Belichtung mit einer UV-Lampe ( $< 400$  nm).

Nach Abdunkeln der Dünnschichtchromatographie konnte beobachtet werden, dass sich der blaue Spot wieder entfärbte.

Eine Erklärung für das Phänomen der Farbigkeit in chlorierten Lösungsmitteln und den Effekt auf die Dünnschicht- und Säulenchromatographie könnte eine Ladungstrennung innerhalb des Moleküls sein. Durch den elektronenschiebenden Effekt der

Dimethylaminogruppe kann ein, durch die Einwirkung von Licht geeigneter Wellenlänge generierter, ladungstrennter Zustand für kurze Zeit stabilisiert werden.

Für die Stabilisierung dieses kurzlebigen Zustands könnten die erwähnten chlorierten Lösungsmittel oder das saure Kieselgel förderlich sein. Abbildung 25 zeigt die mögliche Stabilisierung eines ladungstrennten Biradikals innerhalb des Moleküls.

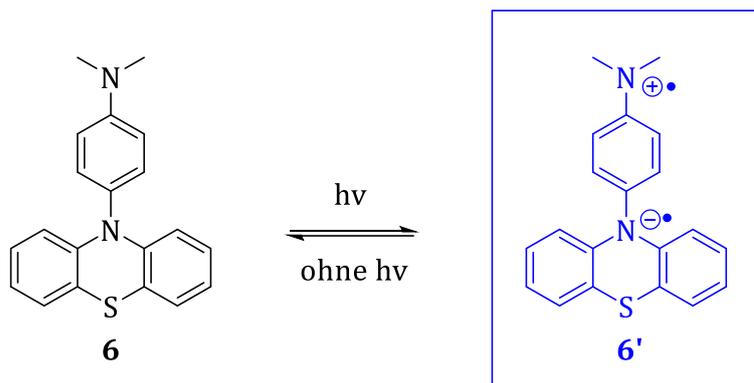


Abbildung 25: Mögliche Bildung eines Diradikals von Verbindung **6**.

Möglicherweise könnte das Auftreten dieser zwitterionischen Form von Verbindung **6** auch ein Grund für die geringen Ausbeuten sein. Durch die deutlich erhöhte Polarität des Diradikals mit dem ladungstrennten Zustand ist es denkbar, dass Verbindung **6** eine stärkere Wechselwirkung mit dem Kieselgel erfährt, was einer erfolgreichen Aufreinigung im Weg steht.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Aufreinigung wurde eine alternative Syntheseroute getestet. Dafür wurde, erneut über eine BUCHWALD - HARTWIG-Reaktion, das nitrosubstituierte *N*-Arylphenothiazin **NO<sub>2</sub>-APTA**, ausgehend vom 1-Brom-4-nitrobenzol (**31**), hergestellt.<sup>[110]</sup> In diesem ersten Syntheseschritt konnte das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 45 % isoliert werden. Anschließend wurde die Nitrogruppe mit Hilfe von Hydrazin, Palladium auf Aktivkohle und MeOH zum primären Amin reduziert. Die Ausbeute für diesen Schritt konnte in mehreren Versuchen und durch Änderung des Lösungsmittels von EtOH zu MeOH auf 79 % gesteigert werden. Verbindung **NH<sub>2</sub>-APTA** konnte als weißes, kristallines Pulver erhalten werden.<sup>[111-112]</sup>

Auf dieser Grundlage konnte in einem letzten Syntheseschritt über eine ESCHWEILER-CLARKE-Reaktion unter Methylierung des primärenamins das gewünschte Produkt **6**

synthetisiert werden.<sup>[113-116]</sup> Die Ausbeute des letzten Syntheseschrittes betrug 10 %. Über die drei dargestellten Syntheseschritte konnte eine Gesamtausbeute von nur 4 % erhalten werden. Die beschriebene alternative Syntheseroute konnte damit zwar die Aufreinigung erleichtern, allerdings keine Ausbeutesteigerungen erbringen, was sie für den praktischen Gebrauch zu ineffizient macht. Abbildung 26 zeigt die beschriebene alternative Syntheseroute zu Verbindung **6**.

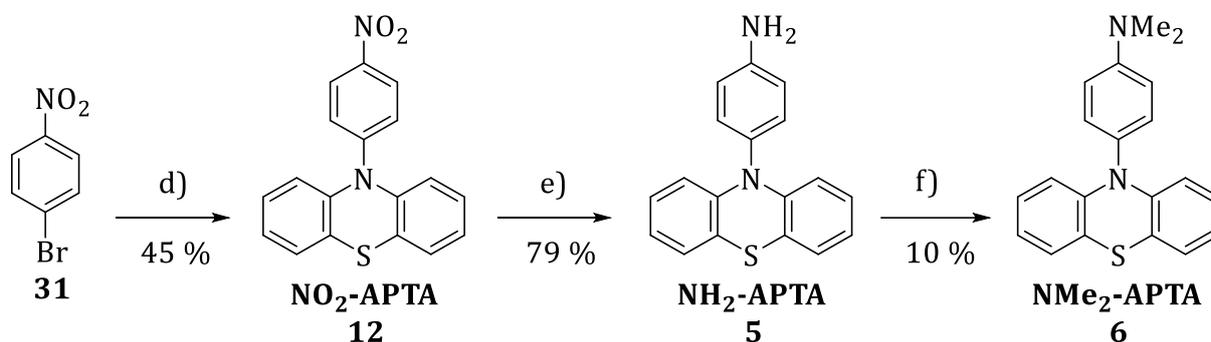


Abbildung 26: Alternative Syntheseroute zu **6**. d) 1.00 Äq. Phenothiazin (**17**), 1.50 Äq. 1-Brom-4-nitrobenzol (**31**), 2.50 Äq. NaO-*t*-butanolat, 0.07 Äq. Tricyclohexylphosphan, 0.05 Äq. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Toluol, 120 °C, ü.N., 45 %, e) 0.06 Äq. Pd/C (10 gew.- %), 1.00 Äq. **12**, 3.30 Äq. Hydrazin Monohydrat, MeOH, 70 °C, ü.N., 79 %, f) 200 Äq. Ameisensäure, 33.2 Äq. Formaldehyd, 13.1 Äq. NaBH<sub>4</sub>, MeCN, RT, 48 h, 10 %.

Da die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften des dimethylamino-substituierten Photoredoxkatalysators **6**, wie sie in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben werden, und die photoredoxkatalytischen Experimente vielversprechende Ergebnisse lieferten, wurden weitere *N*-Arylphenothiazine mit Aminosubstituenten hergestellt. Die Erhöhung des elektronenschiebenden +I-Effekts durch langkettige aliphatische Gruppen, wie Diisopropyl und Diisobutyl, am Amin sollte die optoelektronischen Eigenschaften der potentiellen Katalysatoren weiter verbessern.

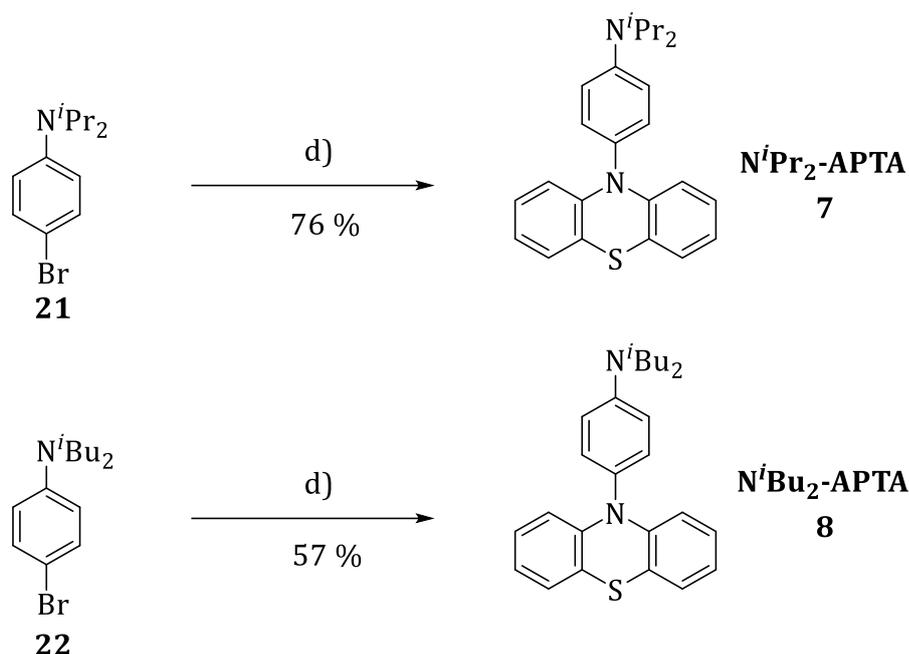


Abbildung 27: Synthese zu *N,N*-Diisopropyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (**7**) und *N,N*-Diisobutyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (**8**). d) 1.00 Äq. Phenothiazin (**17**), 1.50 Äq. 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (**21**) bzw. 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin (**22**), 2.50 Äq. NaO-*t*-butanolat, 0.07 Äq. Tricyclohexylphosphan, 0.05 Äq. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Toluol, ü.N., 120 °C, 76 % (**7**) bzw. 57 % (**8**).

Die Syntheseroute der Edukte **21** und **22** wurde bereits unter „Synthese der Arylbromide“ beschrieben. Die entsprechenden Amine 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (**21**) und 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin (**22**) wurden im Anschluss über die BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung zum gewünschten *N*-Arylphenothiazin **7** und **8** umgesetzt. Trotz identischer Synthesebedingungen, im Vergleich zu *N,N*-Dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (**6**), und gleicher Stoffklasse konnte in beiden Fällen eine sehr viel höhere Ausbeute erreicht werden.

Nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie konnte **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** in einer Ausbeute von 76 % und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** in einer Ausbeute von 57 % jeweils als weißer Feststoff isoliert werden. Auffällig in diesen beiden Beispielen war sowohl die Verfärbung der Produktbande während der Säulenchromatographie als auch die Blaufärbung des entsprechenden Spots bei der Dünnschichtchromatographie, wie bereits bei **NMe<sub>2</sub>-APTA** beobachtet. Auch das Phänomen der Verfärbung einer Lösung des PRKs in chlorierten Lösungsmitteln konnte hier erneut beobachtet werden. Von Verbindung **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** wurde ein NMR in deuteriertem Chloroform vor und nach einer Belichtung mit einer

Wellenlänge < 400 nm aufgenommen. In der folgenden Abbildung 28 sind die jeweiligen NMR-Spektren abgebildet. Im oberen Spektrum, a) sind die Signale deutlich und deren Aufspaltungsmuster scharf aufgelöst. Beispielsweise ist das Heptett für das Proton mit einer chemischen Verschiebung von 3.89 ppm im oberen Spektrum deutlich zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist dasselbe Signal im unteren Spektrum b) sehr breit und wenig aufgelöst. Auch die Signale der aromatischen Protonen im Bereich 6.70 – 7.30 ppm sowie das Dublett bei 6.30 ppm zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Unterschiede in der Auflösung der Aufspaltungsmuster können durch den paramagnetischen Einfluss von Radikalen, wie bereits bei der Synthese von **NMe<sub>2</sub>-APTA** beschrieben, ausgelöst werden. Die permanente Ladung hat einen Effekt auf die zur Resonanz notwendigen Feldstärke, weshalb eine höher notwendige Resonanzfeldstärke zu erwarten ist. Da die beiden Proben allerdings ohne Veränderung der Parameter vermessen wurde, äußert sich das in einer schlechten Aufspaltung der Signale.<sup>[117]</sup>

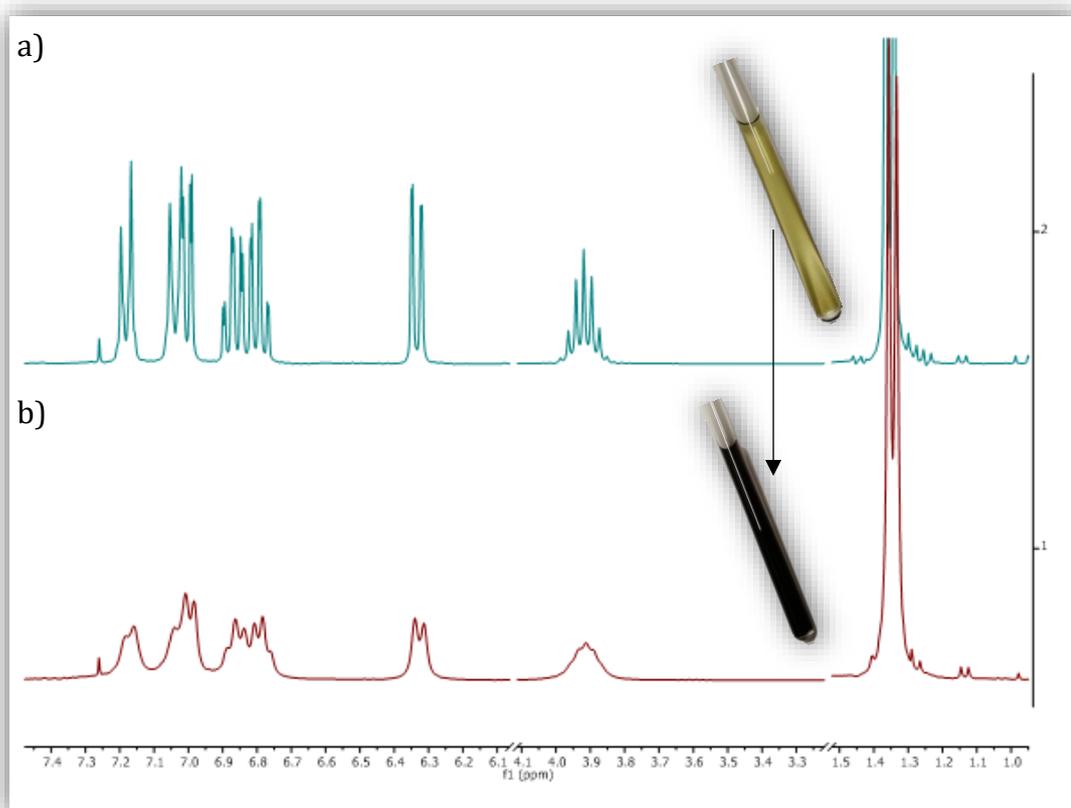


Abbildung 28: NMR-Spektren von **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>. a) ohne Belichtung, gelb gefärbte Lösung, b) mit Belichtung bei < 400 nm, dunkelgrün bis schwarz gefärbte Lösung.

Unterschiedlich substituierte *N*-Arylphenothiazine

Um die Vielfalt an unterschiedlichen Photoredoxkatalysatoren zu erweitern, wurden weitere Substituenten am Grundgerüst Phenylphenothiazin (**17**) eingeführt. In folgender Abbildung 29 sind die Synthesen zu 10-(4-(Methylthio)phenyl)-10*H*-phenothiazin (**9**), 10-(Naphthalin-1-yl)-10*H*-phenothiazin (**10**) und 10-(4-Methylpyridin-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**11**) dargestellt.

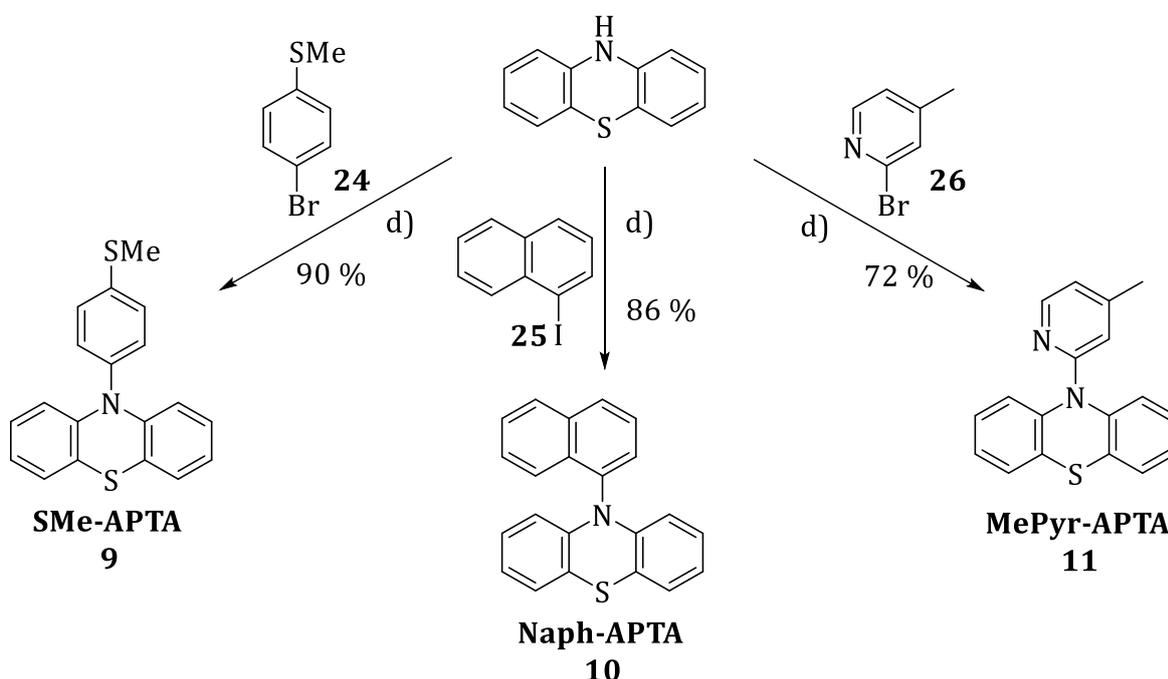


Abbildung 29: Synthese von 10-(4-(methylthio)phenyl)-10*H*-phenothiazin (**9**), 10-(Naphthalin-1-yl)-10*H*-phenothiazin (**10**) und 10-(4-Methylpyridin-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**11**), d) 1.00 Äq. Phenothiazin (**17**), 1.50 Äq. 4-Bromthioanisol (**32**) bzw. 1-Naphthylidid (**33**) bzw. 2-Brom-4-methylpyridin (**34**), 2.50 Äq. NaO-*t*-butanolat, 0.07 Äq. Tricyclohexylphosphan, 0.05 Äq. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Toluol, ü.N., 120 °C, 90 % (**9**) bzw. 86 % (**10**) bzw. 72 % (**11**).

Ausgehend von 4-Bromthioanisol (**32**) konnte der potentielle Photoredoxkatalysator **SMe-APTA** synthetisiert werden. Der Thioether-Substituent sollte durch seine hohe Elektronendichte und den damit verbundenen starken elektronenschiebenden Effekt die elektronischen Eigenschaften weiter verbessern. Nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie konnte das gewünschte Produkt als weißes Pulver mit aromatischem Glanz in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden. Für den potentiellen Photoredoxkatalysator **Naph-APTA** wurde im Gegensatz zu den bereits beschriebenen

*N*-Arylphenothiazinen kein Arylbromid, sondern 1-Naphthyljodid (**33**) verwendet. Das Produkt konnte auch hier in einer guten Ausbeute von 72 % als gelblicher Feststoff erhalten werden. Als Vertreter für einen Substituenten mit elektronenziehenden Eigenschaften vom  $\sigma$ -Typ wurde aus 2-Brom-4-methylpyridin (**34**) Verbindung **MePyr-APTA** synthetisiert. Auch hier konnte das Produkt nach Aufreinigung durch eine Säulenchromatographie als weißer Feststoff in einer ausgezeichneten Ausbeute von 86 % erhalten werden.

## Unterteilung der Substituenten

---

Die gewonnene Bandbreite an neuen Photoredoxkatalysatoren und die damit verbundene Optimierung der optoelektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen verspricht ein breites Anwendungsgebiet.

In Abbildung 30 ist die Unterteilung der verschiedenen Substituenten aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften zu erkennen. Im Zuge dieser Arbeit wurden eine Reihe von stark reduzierenden Photoredoxkatalysatoren synthetisiert. Es wird erwartet, dass der *N*-Arylphenothiazinkern mit zusätzlichen elektronenschiebenden Gruppen, wie Amino- oder Methoxygruppen, sehr niedrige Reduktionspotentiale im Bereich von -2.5 bis -3.0 V erreichen kann. Damit könnte der Umfang an Redoxpotentialen von organischen Photoredoxkatalysatoren bis zu einem Anwendungsbereich von -3.0 V erweitert werden. Aus diesem Grund wurden überwiegend Substituenten mit einem elektronenschiebenden Charakter, wie Amine oder Methoxygruppen, verwendet. Die Katalysatoren und zugehörigen Potentiale sind zukunftsweisend, da sie im Reduktionsbereich von festem Natrium und den BIRCH-Bedingungen liegen. <sup>[118]</sup> Dabei kann zwischen Elektronendonoren vom  $\pi$ -Typ – geprägt durch Heteroatome – und vom  $\sigma$ -Typ – wie die Methylgruppen – unterschieden werden.

Zusätzlich wurden einige potentielle Photoredoxkatalysatoren mit elektronenziehenden Substituenten, ebenfalls vom  $\pi$ -Typ und  $\sigma$ -Typ synthetisiert. Allerdings konnten die spektroelektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen in den

photoredoxkatalytischen Experimenten nicht überzeugen. Die jeweiligen Eigenschaften, wie Absorption, Emission und die cyclovoltammetrischen Messungen, sind in den Kapiteln 5 und 6 detailliert beschrieben.

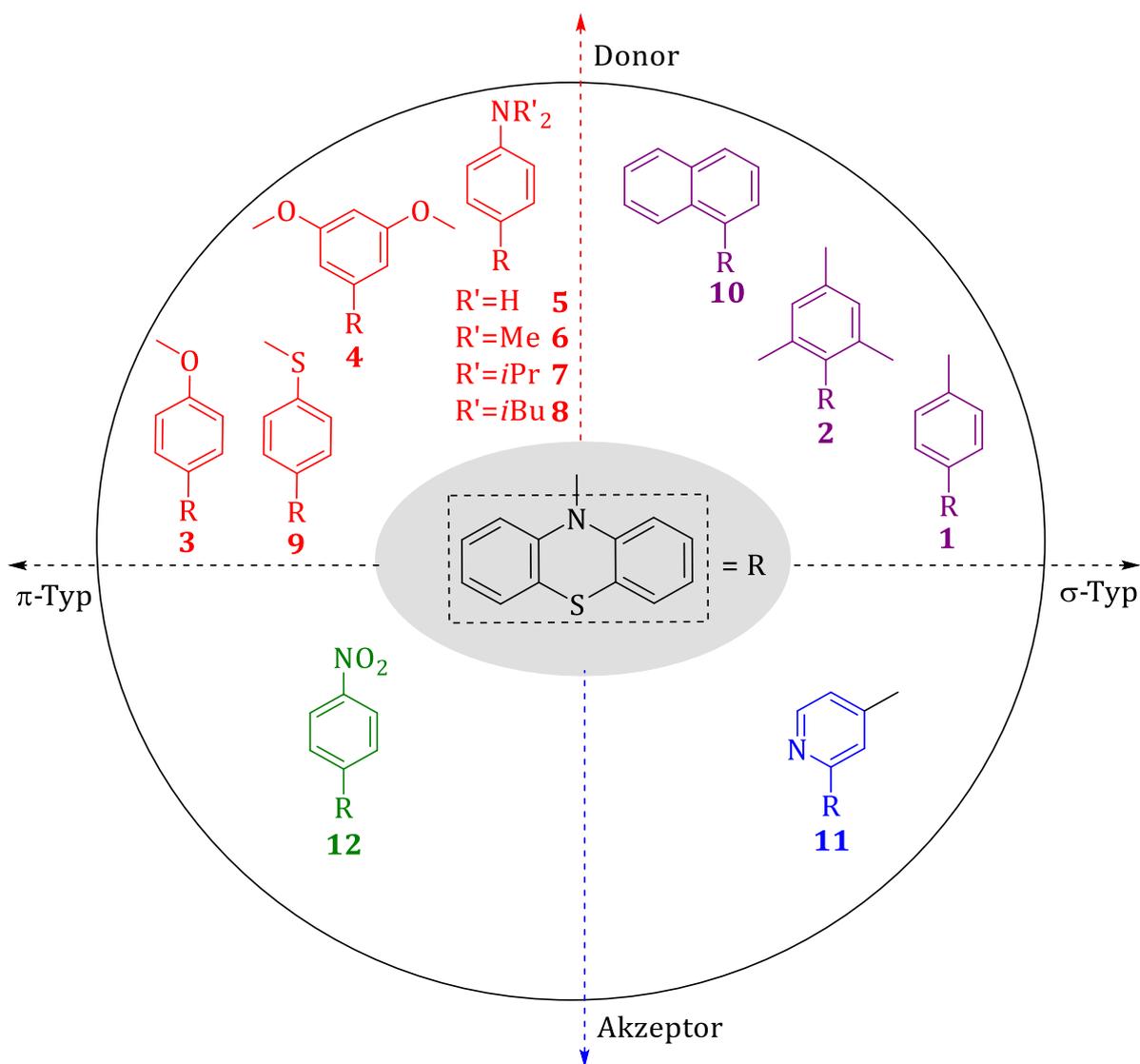


Abbildung 30: Einordnung der potentiellen Photoredoxkatalysatoren **1** - **12** nach den Eigenschaften der jeweiligen Substituenten. Unterscheidung zwischen Elektronendonoren und -akzeptoren, vom π- oder σ-Typ.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nachdruck mit Genehmigung von [98] Copyright 2019 (Version 1.6) Beilstein *J. Org. Chem.*

Bromierte *N*-Arylphenothiazine

Zur Erweiterung der Eigenschaften wurden verschiedene *N*-Arylphenothiazine **1 - 3** und **9** am Kern der Verbindungen zweifach bromiert. APTAs mit Bromsubstituenten könnten von langlebigen Triplett-Zuständen profitieren, welche in Folge des Schweratomeffekts der Brom-Atome stabilisiert werden. Durch strukturelle Veränderungen nach dem Einführen von Halogenen wird außerdem eine bathochrome Verschiebung der Absorption erwartet. Dieser Umstand erleichtert die Energieaufnahme durch Photonen und könnte den Elektronentransfer effizienter machen. Abbildung 31 zeigt die allgemeine Reaktion für die Bromierung am Kern der *N*-Arylphenothiazine **1 - 3** und **9** sowie die isolierten Produkte **35 - 38**.<sup>[108]</sup>

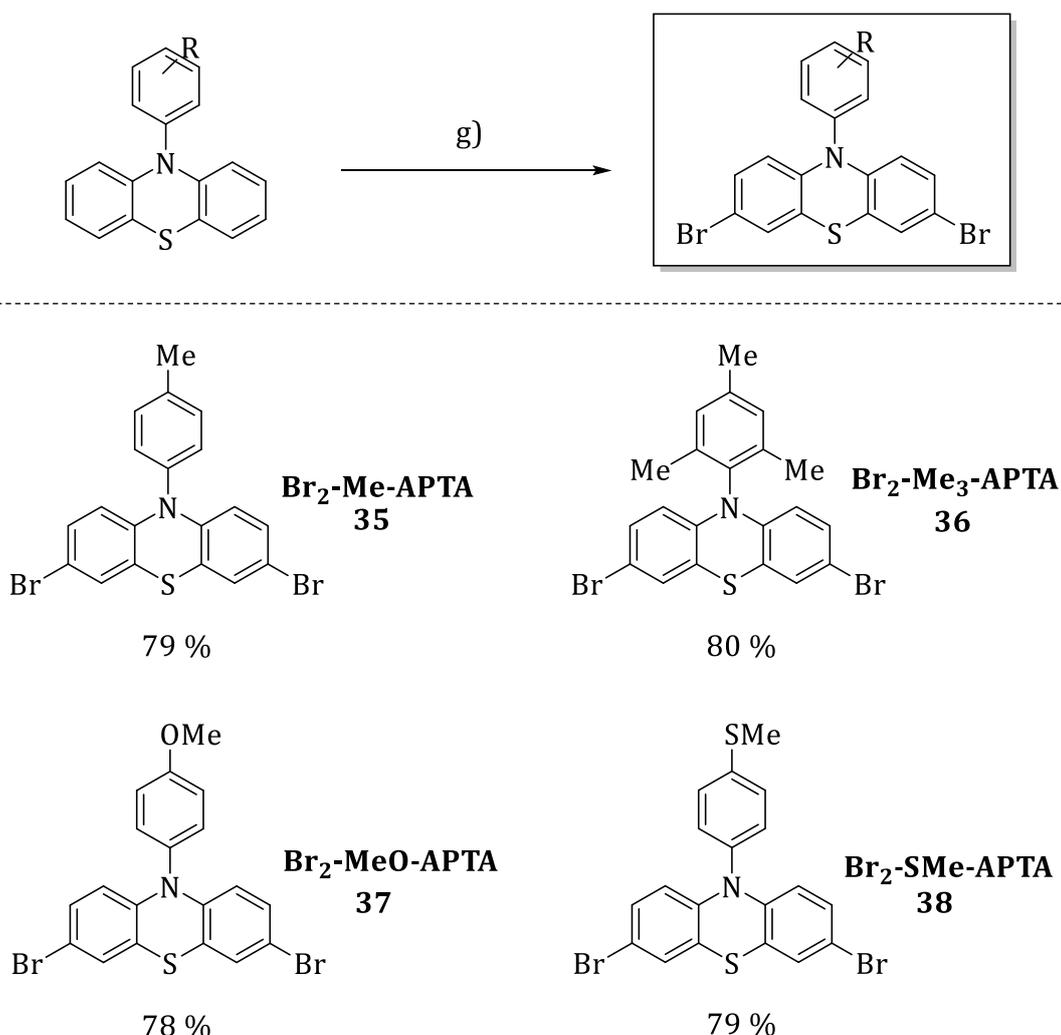


Abbildung 31: Allgemeine Reaktion zur Bromierung von unterschiedlichen *N*-Arylphenothiazinen **1 - 3** und **9** mit *N*-Bromsuccinimid (oben), *g*) 2.3 Äq. NBS, DCM, RT, ü.N., 79 % (**35**) bzw. 80 % (**36**) bzw. 78 % (**37**) bzw. 79 % (**38**). Bromierte Verbindungen **35**, **36**, **37** und **38** (unten).

## SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Die Bromierung wurde unter milden Bedingungen mit NBS durchgeführt. Dabei wurden methyl- und methoxy- sowie das thioethersubstituierte *N*-Arylphenothiazin **1 - 3** und **9** bromiert. Nach Zugabe des NBS konnte in allen vier dargestellten Fällen eine sofortige Farbänderung von farblos nach dunkelrot beobachtet werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten die bromierten APTA in Ausbeuten zwischen 78 % und 80 % als gelbe Feststoffe erhalten werden.

Des Weiteren könnte das Zusammenspiel zwischen elektronenschiebenden positiven mesomeren Effekten und elektronenziehenden negativen induktiven Effekten der eingeführten Halogene in Kombination mit den vielversprechenden optoelektronischen Eigenschaften der aminofunktionalisierten APTA **6, 7** und **8** eine Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich versprechen ohne die stark reduzierenden Eigenschaften der Amin-APTAs **6, 7** und **8** zu beeinflussen.<sup>[119]</sup> Aus diesem Grund wurde auch hier der Versuch einer Bromierung des Phenothiazinkerns unternommen. Die milden Bromierungsbedingungen durch NBS konnten dabei allerdings nicht zum Produkt führen.

Neben NBS als schonendes Bromierungsreagenz wurde elementares Brom mit verschiedenen Äquivalenten – 2 Äquivalente bis 40 Äquivalente – und mit Zugabe der Lewis-Säure Eisen(III)bromid verwendet. Keine der beschriebenen Reaktionen führte zu einer erfolgreichen Synthese des gewünschten Produkts. Durch die bereits beschriebene mögliche Ladungsseparation könnte die Bromierung im Fall der aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazinen **6 - 8** gehemmt sein. Um die mögliche Ladungstrennung der Amino-APTA, welche verstärkt in chlorierten Lösungsmitteln beobachtet wurde, zu unterbinden, wurde das Lösungsmittel der Bromierung von DCM zu DMF geändert. Allerdings konnte auch durch die Variation des Lösungsmittels kein Produkt synthetisiert werden.

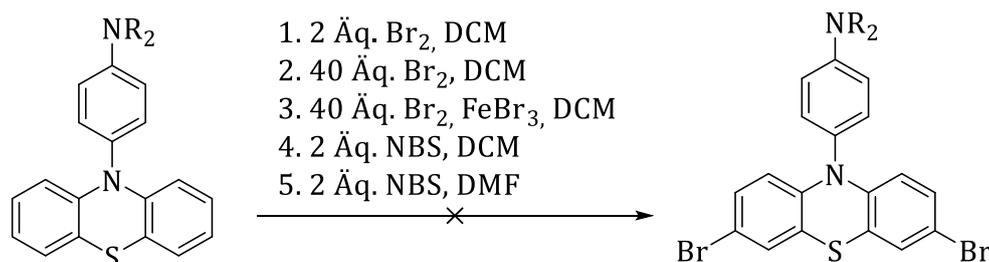


Abbildung 32: Darstellung der Bromierung von aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazinen mit untersuchten Reaktionsbedingungen, R= Me (**6**), <sup>i</sup>Pr (**7**) und <sup>t</sup>Bu (**8**).

## Unterschiedlich substituierte *N*-Arylbenzophenothiazine

Eine ebenfalls vielversprechende Klasse an neuen organischen Photoredoxkatalysatoren sind die *N*-Arylbenzophenothiazine (ABPTA). Durch das erweiterte aromatische Grundgerüst der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16** im Vergleich zu den *N*-Arylphenothiazinen **1** – **12** unterliegt das Absorptionsmaximum dieser Verbindungen einer Rotverschiebung.<sup>[120]</sup> Die Vorteile durch diese bathochrome Verschiebung sind trivial. Eine Anregung mit Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums erlaubt die Durchführung der Katalyse unter milderer Bedingungen und reduziert die Möglichkeit von Nebenreaktionen.

Das erweiterte Grundgerüst Benzophenothiazin (**18**) wurde über eine doppelte Kondensationsreaktion ausgehend von 2,3-Dihydroxynaphthalin (**19**) und 2-Aminothiophenol (**20**) gewonnen.<sup>[38]</sup> Das gewünschte Produkt fiel direkt aus der Reaktionslösung aus und konnte nach mehrfachem Waschen mit kaltem Ethanol als gelbgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 40 % erhalten werden. Durch Kühlen oder durch eine säulenchromatographische Trennung des verbleibenden Rückstands konnte die Ausbeute nicht erhöht werden.

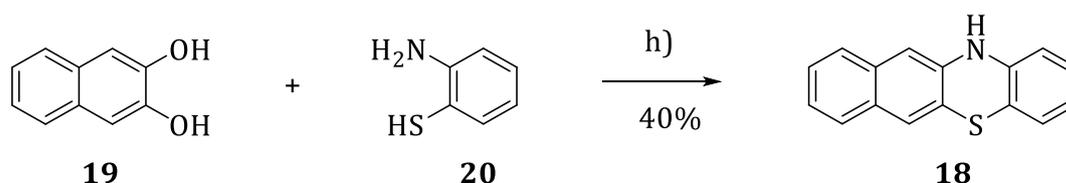


Abbildung 33: Doppelte Kondensationsreaktion zum erweiterten Grundgerüst Benzophenothiazin (**18**), h) 1.00 Äq. 2,3-Dihydroxynaphthalin (**19**), 1.00 Äq. 2-Aminothiophenol (**20**), 1,2,4-Trichlorbenzol, ü.N., 200 °C, 40 %.

Die Synthese zu den unterschiedlichen *N*-Arylbenzophenothiazinen **13** – **16** entspricht den Bedingungen der obigen BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung, mit dem einzigen Unterschied, dass für diese Reaktion Benzophenothiazin (**18**) anstelle von Phenothiazin (**17**) als Kupplungspartner für die entsprechenden Arylhalogenide verwendet wurde. Da die aminofunktionalisierten APTA **6**, **7** und **8** vielversprechende Eigenschaften, bezüglich der photoredoxkatalytischen Experimente, aufwiesen, wurde die Synthese weitestgehend auf aminofunktionalisierte ABPTAs eingegrenzt.

Aufgrund der elektrochemischen Eigenschaften von **SMe-APTA** wurde **SMe-ABPTA** synthetisiert und charakterisiert. Die für diese Arbeit hergestellten unterschiedlich substituierten *N*-Arylbenzophenothiazine **13** - **16** sind in folgender Abbildung 34 dargestellt.

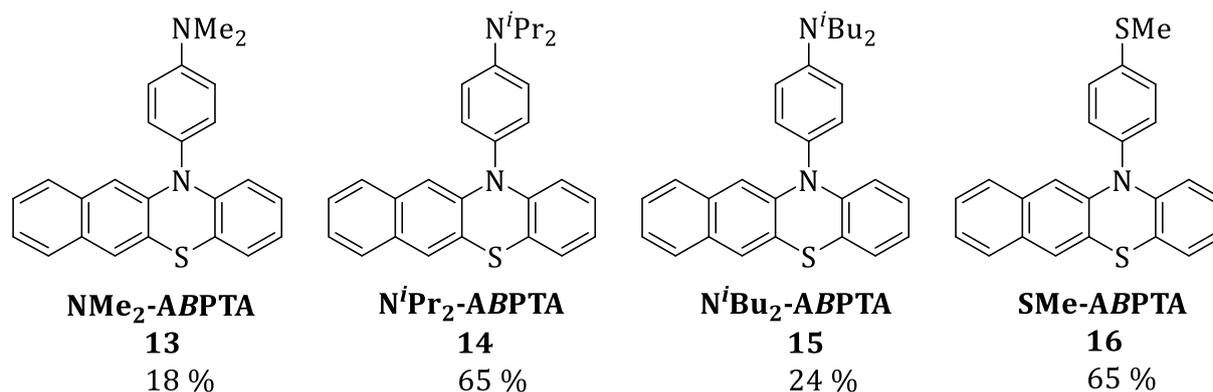


Abbildung 34: Verschieden substituierte *N*-Arylbenzophenothiazine **13** - **16**, Synthesebedingungen: 1.00 Äq. Benzophenothiazin (**18**), 1.50 Äq. 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**30**) bzw. 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (**21**) bzw. 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin (**22**) bzw. 4-Bromthioanisol (**32**), 2.50 Äq. NaO-*t*-butanolat, 0.07 Äq. Tricyclohexylphosphan, 0.05 Äq. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Toluol, ü.N., 120 °C, 18 % (**13**) bzw. 65 % (**14**) bzw. 24 % (**15**) bzw. 65 % (**16**). 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**13**), 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-diisopropylanilin (**14**), 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-diisobutylanilin (**15**), 12-(4-(Methylthio)phenyl)-12*H*-benzo[*b*]phenothiazin (**16**).

Für die Synthesen der aminofunktionalisierten *N*-Arylbenzophenothiazine **14** und **15** wurden die, zuvor synthetisierten, Arylhalogenide **21** und **22** sowie 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**30**) und 4-Bromthioanisol (**32**) verwendet. 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**13**) konnte als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 18 % isoliert werden. Verglichen mit dem analog substituierten *N*-Arylphenothiazin **6** konnte auch in diesem Fall die Produktbande nur schwer vom Edukt (**18**) isoliert werden. Dies könnte ein Grund für die schlechte Ausbeute sein. Eine Anpassung der Äquivalente oder eine längere Reaktionszeit konnten keine besseren Ausbeuten erzielen.

Die beiden langkettigen Amino-Derivate konnten in einer Ausbeute von 65 % für Verbindung 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-diisopropylanilin (**14**) und 24 % für Verbindung 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-diisobutylanilin (**15**) ebenfalls

als gelbes Pulver erhalten werden. Die Annahme, dass es durch den zusätzlichen Benzolring am Kern der Verbindung zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption kommt, kann durch die gelbe Farbe der Feststoffe im Vergleich zu den farblosen APTA bereits ohne weitere Messungen augenscheinlich bestätigt werden. Die Verbindungen, welche Aminosubstituenten tragen, wiesen erneut eine Blauverfärbung während der Dünnschicht- und Säulenchromatographie nach Belichtung mit  $< 400\text{nm}$  auf.

Auch Verbindung 12-(4-(Methylthio)phenyl)-12*H*-benzo[*b*]phenothiazin (**16**) konnte nach der Aufreinigung durch eine Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation aus Methanol als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 65 % erhalten werden. Analog zu den aminosubstituierten potentiellen Photoredoxkatalysatoren wurde eine braune Verfärbung der Dünnschichtchromatographie nach Belichtung beobachtet. Da Schwefel, ähnlich wie Stickstoff, freie Elektronenpaare besitzt, besteht auch hier die Möglichkeit der Stabilisierung eines ladungstrennten Zustands.

Folgende Abbildung 35 zeigt die synthetisierten *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16**. Es ist zu beobachten, dass der zusätzliche Benzolring am Kern der Verbindungen den gewünschten Effekt mit sich bringt und die Verbindungen farbig bzw. gelblich sind. Die gelben Feststoffe wurden im Kapitel 5 und 6 sowie 7, „Optische und Elektrochemische Eigenschaften“, im Vergleich zu den *N*-Aryphenothiazinen **6** - **9** vermessen, charakterisiert und eingeordnet.



Abbildung 35: Grundgerüst Benzophenothiazin (**18**), verschiedene Arylbenzophenothiazine **13** - **16** und die Fluoreszenz von **14** bei einer Anregung mit einer UV-Lampe  $< 400\text{ nm}$ . (von links nach rechts).

## 5. Optische Eigenschaften

---

Zur Ermittlung der optischen Eigenschaften der unterschiedlich substituierten *N*-Arylphenothiazine **1 – 12**, **35 – 38** und *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16** wurden Absorptions- und Emissionsmessungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Entscheidende lokale Maxima wurden ausgeschnitten und vergrößert dargestellt.

### 5.1 Absorption – *N*-Arylphenothiazine

---

Die folgenden Absorptionsmessungen wurden anhand der verschiedenen Substituenten der *N*-Arylphenothiazine **1 – 12** und *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16** unterteilt und entsprechend separiert diskutiert. Für alle potentiellen Photoredoxkatalysatoren wurden konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen durchgeführt, um den Extinktionskoeffizienten exakt bestimmen zu können. Die Absorptions- und Emissionsmessungen wurden im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm gemessen.

Für alle *N*-Arylphenothiazine **1 – 12** kann ein Absorptionsmaximum im sehr kurzwelligen Bereich zwischen 220 nm bis 260 nm beobachtet werden. Diese Bande veranschaulicht den  $\pi,\pi^*$ -Orbital-Übergang und ist charakteristisch für aromatische Verbindungen, in diesem Fall für das Phenylphenothiazin-Grundgerüst (**17**). In Bezug auf die Anwendung der Verbindungen als potentielle Photoredoxkatalysatoren ist diese Bande allerdings ungünstig, da sie zu weit im UV-Bereich liegt. Die Verwendung von Belichtungswellenlängen  $< 300$  nm würde zu viel Energie bereitstellen, eine direkte Anregung der Substrate ermöglichen und sehr viele unspezifische Nebenreaktionen verursachen.

Die deutlich kleinere Absorptionsbande bzw. „Schulter“ im Bereich ab 300 nm ist von größerer Bedeutung für die folgenden photoredoxkatalytischen Experimente. Das lokale Maximum ist für alle Verbindungen im langwelligeren Spektralbereich zwischen 300 nm und 400 nm zu beobachten und veranschaulicht vermutlich den  $n,\pi^*$ -Orbital-Übergang, welcher für einen Elektronentransfer von besonderem Interesse ist. In Abbildung 36 ist

zu erkennen, dass die Seitenbanden der Absorption bei fast allen Verbindungen an den langwelligen UV- bzw. kurzwelligen Vis-Bereich grenzen und damit eine Anregung der Photoredoxkatalysatoren mit einer Wellenlänge von 365 nm oder 385 nm an der Grenze zum sichtbaren Licht ermöglicht. Die lokalen Maxima aller *N*-Arylphenothiazine **1** – **12** wurde in Abbildung 36 in einem Bereich zwischen 275 nm und 475 nm vergrößert dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden strukturell ähnliche funktionelle Gruppen farblich zusammengefasst.

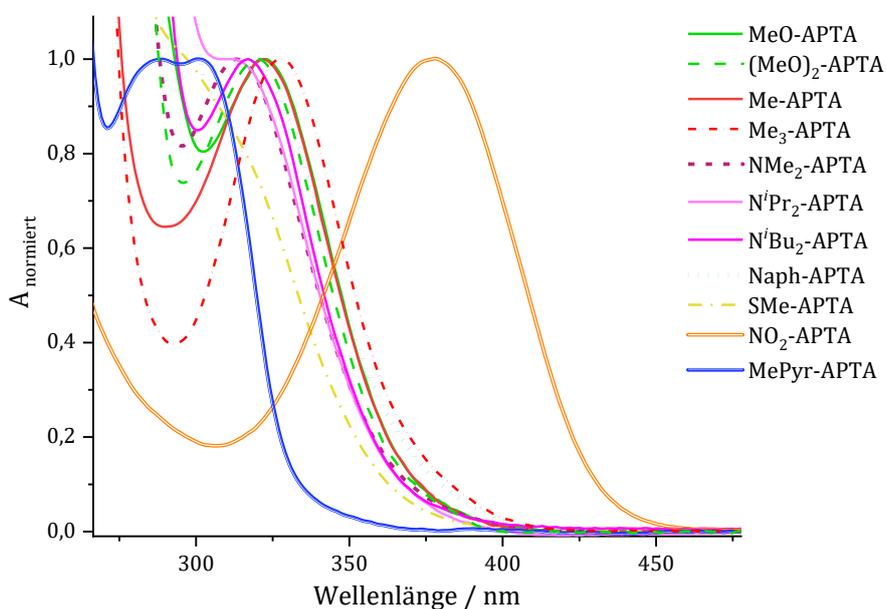


Abbildung 36: Normierte Absorbanz der lokalen Maxima im Wellenlängenbereich von 275 nm bis 475 nm der verschiedenen substituierten *N*-Arylphenothiazine **1** – **12**.

In der Art ihrer Absorptionsfeinstruktur unterscheiden sich die Absorptionsmessungen der verschiedenen Verbindungen **1** – **10** nicht und sind nur wenig hypsochrom oder bathochrom verschoben. Die lokalen Maxima liegen zwischen 313 nm und 328 nm.

Eine Ausnahme stellt Verbindung **NO<sub>2</sub>-APTA** dar. Der NO<sub>2</sub>-Substituent unterscheidet sich durch seine elektronenziehende Wirkung und dem damit verbundenen negativen mesomeren Effekt, grundlegend von den elektronenschiebenden Methyl-, Methoxy-, Amino oder Thioethergruppen. Durch die Nitrogruppe unterliegt die Absorption dieses potentiellen Katalysators **12** einer bathochromen Verschiebung von bis zu 80 nm im Vergleich zu den restlichen *N*-Arylphenothiazinen **1** - **11** und könnte demnach im

sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit Wellenlängen bis zu 450 nm angeregt werden.

Außerdem ist Abbildung 36 zu entnehmen, dass auch Verbindung **MePyr-APTA** eine Ausnahme in Bezug auf die Absorption darstellt. Da 4-Methyl-2-pyridin, wie die bereits beschriebene Nitrogruppe, als Elektronenakzeptor fungiert, unterscheidet sich das lokale Maximum der Absorption von **MePyr-APTA** von den verbleibenden Verbindungen. Methylpyridin wird als elektronenziehender Substituent vom  $\sigma$ -Typ beschrieben und unterscheidet sich somit von der Nitrogruppe, welche als  $\pi$ -Typ eingeordnet werden kann. Das Absorptionsspektrum von **MePyr-APTA** unterliegt einer hypsochromen Verschiebung um 20-30 nm, im Vergleich zu den restlichen *N*-Arylphenothiazinen **1 – 10**, und befindet sich im Bereich zwischen 270 nm und 350 nm. Durch den zusätzlichen Heterozyklus Pyridin ist in diesem speziellen Fall aus Abbildung 36 zu entnehmen, dass es sich bei der bereits thematisierten „Schulter“ um zwei lokale Maxima bei 288 nm und 301 nm handelt.

Um die Absorbanz besser vergleichen zu können, wurden die jeweiligen Extinktionskoeffizienten der lokalen Maxima und der Belichtungswellenlänge bestimmt.

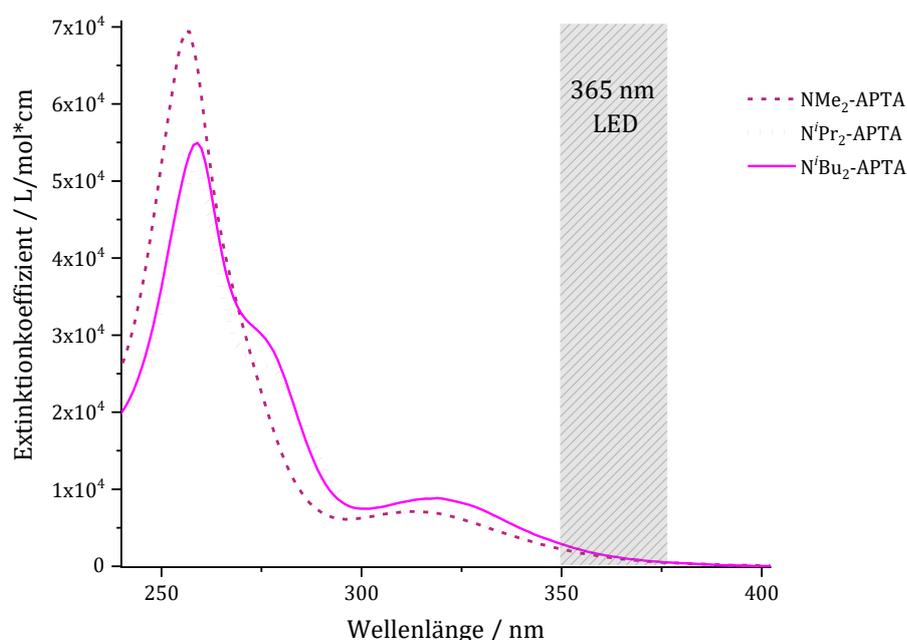


Abbildung 37: Extinktion der aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **NMe<sub>2</sub>-APTA**, **NPr<sub>2</sub>-APTA** und **NBu<sub>2</sub>-APTA** von 250 nm bis 400 nm.

Da die aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **6 – 8** für die folgenden photoredoxkatalysierten Alkoxylierungen besonders interessant sind, wurden die optoelektronischen Eigenschaften dieser drei Moleküle besonders genau untersucht und detailliert ausgewertet. Abbildung 37 zeigt den Extinktionskoeffizienten dieser Verbindungen **6 – 8**. Durch diese Art der Darstellung werden die Extinktionskoeffizienten bei der zur Bestrahlung verwendeten 365 nm LEDs verdeutlicht.

Das lokale Maximum der Verbindung **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** ist nicht eindeutig zu bestimmen, kann aber auf den Bereich zwischen 309 nm und 312 nm eingegrenzt werden. Das lokale Maximum für **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** ist bei 318 nm eindeutig zu bestimmen und unterliegt außerdem, im Vergleich zu den beiden anderen aminofunktionalisierten APTA (**6 - 7**), einer minimalen bathochromen Verschiebung um 5 nm. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** am lokalen Maximum eine hyperchrome Verschiebung und damit einen höheren Extinktionskoeffizienten aufweist, als die beiden anderen aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **6 - 7**. Auch bei 365 nm, d.h. im Bereich der Bestrahlung durch LEDs für die folgenden Katalyseexperimente, ist der Extinktionskoeffizient von **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub> APTA** geringfügig erhöht. Die Feinstrukturen der genannten *N*-Arylphenothiazine **6 – 8** unterscheiden sich außerdem im Bereich zwischen 270 nm und 280 nm. Die beiden Amine mit längeren aliphatischen Ketten **7 - 8** zeigen in diesem Bereich des Spektrums eine weitere, kleine „Schulter“, wogegen **NMe<sub>2</sub>-APTA** diese „Schulter“ nicht aufweist. Die Extinktionskoeffizienten aller aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **6 – 8** sind bei einer Wellenlänge von 365 nm sehr gering.

In Tabelle 2 sind für alle synthetisierten *N*-Arylphenothiazine **1 – 12** die Wellenlängen der lokalen Maxima, die zugehörigen Extinktionskoeffizienten an dieser Stelle und die Extinktionskoeffizienten für eine Belichtung bei 365 nm aufgetragen.

In der Tabelle lassen sich die jeweiligen Trends der Absorptionsspektren der verschiedenen potentiellen Katalysatoren **1 – 12** ablesen. Während der Extinktionskoeffizient an den jeweiligen lokalen Maxima für die Methyl- und Methoxy-APTAs **1 – 4** sowie der des **Naph-APTAs** zwischen 4000 – 5000 L/mol·cm liegt, sind die Extinktionskoeffizienten der aminofunktionalisierten APTA **6 – 8** fast doppelt so groß und nehmen Werte zwischen 6700 – 8100 L/mol·cm an.

## OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Extinktionskoeffizienten für **SMe-APTA** und **MePyr-APTA** sind ähnlich groß, wie für Verbindungen **6 – 8** angegeben, allerdings ist in diesen beiden Fällen die Absorptionsbande weit in den UV-B-Bereich verschoben.

Tabelle 2: Wellenlängen der lokalen Maxima, zugehörige Extinktionskoeffizienten und Extinktionskoeffizienten bei 365 nm für die *N*-Arylphenothiazine **1 – 12**.

	$\lambda_{\text{lok.max}} / \text{nm}$	$\epsilon_{\text{lok.max}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{365\text{nm}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
<b>MeO-APTA</b>	322	3 900	700
<b>(MeO)<sub>2</sub>-APTA</b>	319	4 400	700
<b>Me-APTA</b>	322	4 600	800
<b>Me<sub>3</sub>-APTA</b>	328	4 800	1 200
<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	313	7 200	1 000
<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA</b>	310	6 600	800
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	317	8 100	1 000
<b>Naph-APTA</b>	316	5 000	1 100
<b>SMe-APTA</b>	297	6 000	500
<b>NO<sub>2</sub>-APTA</b>	377	19 600	17 900
<b>MePyr-APTA</b>	301	9 900	100

Von größerer Bedeutung sind die Werte der Extinktion für die Anregung bei einer Wellenlänge von 365 nm. Die berechneten Extinktionskoeffizienten entsprechen an dieser Stelle nur ungefähr 15 - 22 % der Werte für die lokalen Maxima. Die Anregung mit einer Wellenlänge von 365 nm erfolgt demnach unter gehemmten Bedingungen und ist eigentlich ungünstig. Aber auch hier lassen sich Trends erkennen. Entsprechend der Extinktionskoeffizienten an den lokalen Maxima ist zu erkennen, dass sowohl die Methyl- und Methoxy-APTAs **1 – 4** als auch **SMe-APTA** die geringsten Werte bei 365 nm aufweisen. Mit Ausnahme des **Me<sub>3</sub>-APTAs**, welches mit 1200 L/mol·cm einen vergleichsweise hohen Extinktionskoeffizienten aufweist, zeigen vor allem die aminofunktionalisierten APTAs **NMe<sub>2</sub>-APTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** einen ähnlich hohen Wert für  $\epsilon_{365\text{nm}}$  von circa 1000 L/mol·cm, wogegen **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** einen geringeren Extinktionskoeffizienten aufweist. Ausnahmen bilden erneut **NO<sub>2</sub>-** und **MePyr-APTA**.

## OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Verbindung **NO<sub>2</sub>-APTA** besitzt einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten sowohl am Maximum bei 377 nm als auch bei einer Belichtungswellenlänge von 365 nm. Durch die bathochrome Verschiebung der Absorption sind die Werte im Vergleich zu den verbleibenden *N*-Arylphenothiazinen **1 - 11** sehr viel größer und erreichen Werte von knapp 20 000 L/mol·cm.

Die an dieser Stelle beobachteten Trends und Eigenschaften der Verbindung **1 - 12** müssen im Kontext der photochemischen Katalyse gesehen und interpretiert werden.

## 5.2 Absorption – bromierte *N*-Arylphenothiazine

Durch die zweifache Bromierung am Phenothiazinkern der Verbindungen konnte bereits anhand der Farbigkeit der erhaltenen Feststoffe angenommen werden, dass die Absorbanz der bromierten APTA **35** - **38** im Vergleich zu den unbromierten APTA **1** - **3** und **9** einer bathochromen Verschiebung unterliegen. In der folgenden Abbildung sind exemplarisch die Absorptionsspektren der bromierten *N*-Arylphenothiazine **Br<sub>2</sub>-Me-APTA** und **Br<sub>2</sub>-OMe-APTA** dargestellt. Um die beobachtete Rotverschiebung zu verdeutlichen, wurden zusätzlich ihre nicht bromierten Analoga **Me-APTA** und **OMe-APTA** dargestellt.

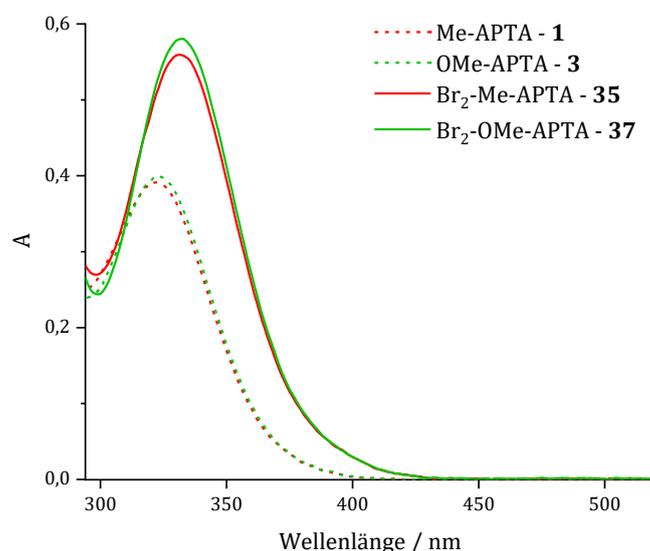


Abbildung 38: Absorbanz der verschiedenen substituierten *N*-Arylphenothiazine **1** + **3** und bromierten *N*-Arylphenothiazine – Analoga **35** + **37** im Bereich zwischen 300 nm und 500 nm.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die kernbromierten *N*-Arylphenothiazine **35** und **37** nicht nur einer bathochromen, sondern zusätzlich einer hyperchromen Verschiebung unterliegen. Durch diese strukturelle Veränderung der Moleküle konnte ein höherer Extinktionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 365 nm erreicht werden.

Die Absorptionsbanden von **Br<sub>2</sub>-Me<sub>3</sub>-APTA** und **Br<sub>2</sub>-SMe-APTA** zeigen die gleichen Eigenschaften, wie die beispielhaft dargestellten kernbromierten Moleküle **35** und **37** in Abbildung 38. In Tabelle 3 sind die lokalen Absorptionsmaxima, die zugehörigen Extinktionskoeffizienten und zusätzlich die Extinktionskoeffizienten bei 365 nm dargestellt.

## OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Tabelle 3: Wellenlängen der lokalen Maxima, zugehörige Extinktionskoeffizienten und Extinktionskoeffizienten bei 365 nm für die kernbromierten *N*-Arylphenothiazine **35** – **38**.

	$\lambda_{\text{lok.max}} / \text{nm}$	$\epsilon_{\text{lok.max}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{365\text{nm}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
<b>Br<sub>2</sub>-MeO-APTA</b>	332	5 800	2 000
<b>Br<sub>2</sub>-Me-APTA</b>	331	5 500	2 000
<b>Br<sub>2</sub>-Me<sub>3</sub>-APTA</b>	338	6 600	3 000
<b>Br<sub>2</sub>-SMe-APTA</b>	330	6 100	2 000

Die bromierten APTA **35** – **37** weisen eine Rotverschiebung um 10 nm auf, **Br<sub>2</sub>-SMe-APTA** sogar um 33 nm. Auch der hyperchrome Effekt wird aus den Werten der Tabelle deutlich. Die Extinktionskoeffizienten an den lokalen Maxima der bromierten Verbindungen **35** - **37** sind 20 % bis 30 % größer als die der unbromierten APTAs **1** – **3** und **9**, siehe Tabelle 2. Für Verbindung **38** bleibt der Extinktionskoeffizient im Vergleich zu Verbindung **9** nahezu unverändert. Deutlich größere Veränderungen zeigen die Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 365 nm. Die Werte für die kernbromierten Moleküle **35** – **38** sind drei- bis viermal so groß, wie die der unbromierten Vertreter **1** – **3** und **9**. Somit haben die kernbromierten APTAs **35** – **38** im Vergleich zu den unbromierten einen entscheidenden Vorteil für die Belichtung und die anschließende Photoredoxkatalyse.

### 5.3 Absorption – *N*-Arylbenzophenothiazine

Im Vergleich zu den *N*-Arylphenothiazinen **1** – **12** unterliegen die Absorptionsspektren der *benzokondensierten N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16** einer bathochromen Verschiebung. Durch den zusätzlichen aromatischen Ring am Kern dieser Verbindungen, besitzen sie eine wesentlich höhere Elektronendichte, wodurch die Farbigkeit der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16** zustande kommt. Die schon bei den *N*-Arylphenothiazinen **1** – **12** beschriebene „Schulter“ liegt hier im Bereich zwischen 350 nm und 430 nm.

In der folgenden Abbildung 39 sind sowohl die aminofunktionalisierten *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **15** als auch die aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **6** – **8** dargestellt. Der Bereich der lokalen Maxima von APTA **6** – **8** ist violett und der Bereich der lokalen Maxima von ABPTA **13** – **15** blau dargestellt.

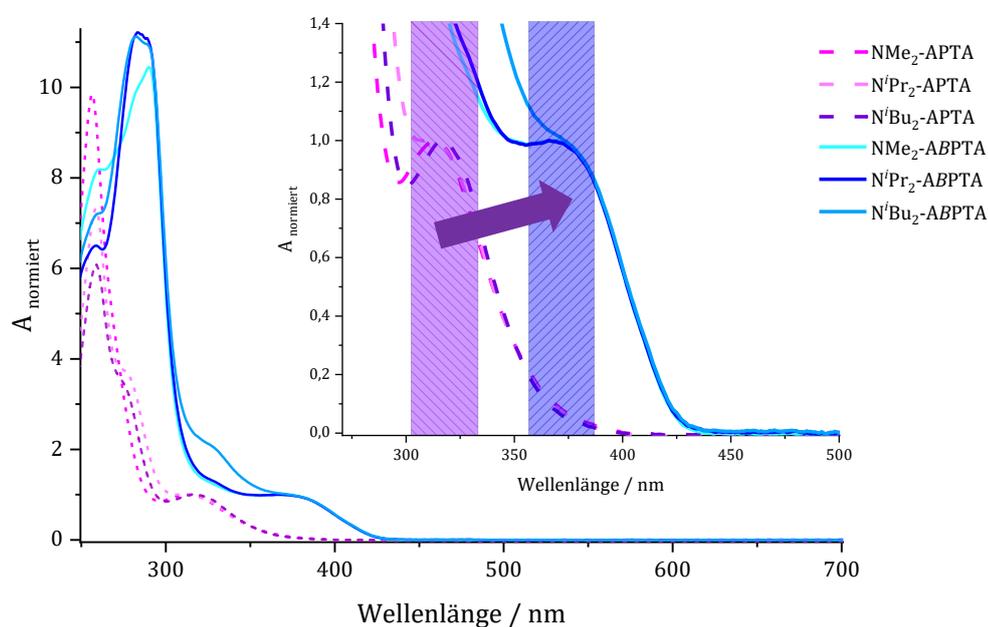


Abbildung 39: Vergleich der normierten Absorbanz der aminofunktionalisierten *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **15** (blau) mit den *N*-Arylphenothiazinen **6** – **8** (violett). Ausschnitt zeigt lokale Maxima zwischen 300 nm und 500 nm.

Die lokalen Absorptionsmaxima der *N*-Arylbenzophenothiazinen **13** – **16** sind im Vergleich zum entsprechenden *N*-Arylphenothiazin **6** – **9** um 54 nm bis 56 nm

rotverschoben. Der Absorptionsbereich der „Schulter“ liegt zwischen 366 nm und 373 nm. Diese Verschiebung der Absorptionsbanden in den sichtbaren Bereich (> 380 nm) lässt selektivere und günstigere Bedingungen bei der Katalyse zu und ermöglicht zusätzlich eine optimale Belichtung bei 365 nm. Die Absorptionsfeinstruktur um das lokale Maximum ändert sich nur unwesentlich. Der gesamte Ausschnitt der Absorption von 200 nm bis 800 nm zeigt, dass auch das Maximum bei < 300 nm ebenfalls einer bathochromen Verschiebung unterliegt.

Tabelle 4: Wellenlängen der lokalen Maxima, zugehörige Extinktionskoeffizienten und Extinktionskoeffizienten bei 365 nm für alle *N*-Arylbenzophenothiazine (**13** – **16**).

	$\lambda_{\text{lok.max}} / \text{nm}$	$\epsilon_{\text{lok.max}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{365\text{nm}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{385\text{nm}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{405\text{nm}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
<b>SMe-ABPTA</b>	369	4 300	4 300	3 700	1 600
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	373	4 500	4 700	4 100	2 100
<b>NMe<sub>2</sub>-ABPTA</b>	367	4 900	4 900	4 300	2 100
<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA</b>	366	5 200	5 200	4 600	2 300

In der Tabelle sind die lokalen Maxima der synthetisierten *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16** sowie die entsprechenden Extinktionskoeffizienten dargestellt. Interessant sind dabei nicht nur die Extinktionskoeffizienten am Maximum, sondern vor allem die Werte für  $\epsilon$  bei den verschiedenen Belichtungswellenlängen. Die Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 385 nm unterscheiden sich nur geringfügig von denen bei 365 nm bzw. denen an den lokalen Maxima. Im Gegensatz dazu sind die Werte bei 405 nm deutlich kleiner, allerdings trotzdem größer als die der *N*-Arylphenothiazine **1** – **11** bei 365 nm, siehe Tabelle 2.

Die dargestellten Werte für die Extinktionskoeffizienten lassen an dieser Stelle bereits erahnen, dass eine Anregung der potentiellen Katalysatoren bei den Wellenlänge 385 nm und 405 nm möglich ist und dadurch ein Einelektronentransfer auf ausgewählte Substrate stattfinden kann.

## 5.4 Emission

---

Die zur weiteren Charakterisierung und Analyse der potentiellen Photoredoxkatalysatoren benötigten Emissionsspektren werden im folgenden Kapitel beschrieben. Die Anregungswellenlänge wurde den jeweiligen Absorptionsspektren angepasst. Die Emission der *N*-Arylphenothiazine **1** – **12** unterscheidet sich nicht wesentlich. In Abbildung 40 ist exemplarisch das normierte Absorptionsspektrum sowie Emissionsspektrum gegen die Wellenlänge von **NO<sub>2</sub>-APTA** dargestellt. Aus dem Schnittpunkt der beiden Spektren wurde die Energie der HOMO-LUMO-Lücke bestimmt.

---

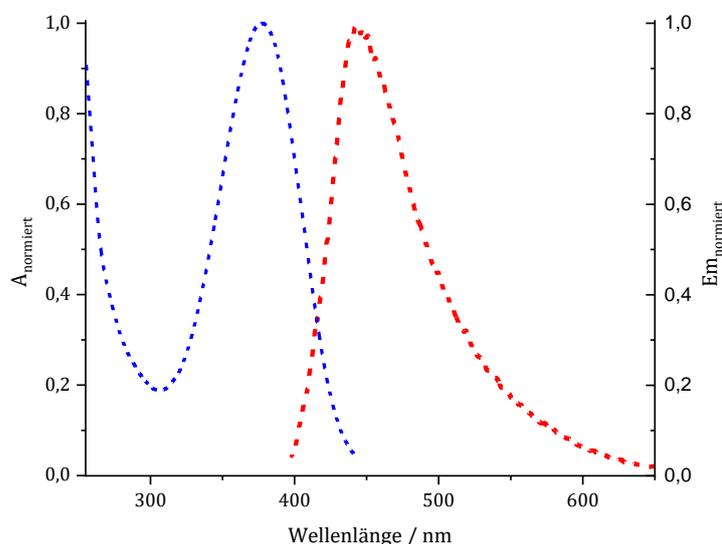


Abbildung 40: Normierte Absorbanz (blau) und Emission (rot) von **NO<sub>2</sub>-APTA**.

Absorptions- und Emissionsspektren verhalten sich in der Regel wie Bild und Spiegelbild zueinander. Nach der Regel von *KASHA* wird beim Prozess der Fluoreszenz die Energie aus dem tiefsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustands wieder in den Grundzustand abgegeben. Da bei der Absorption die Aufnahme der Energie in den *S*<sub>1</sub>-Zuständen genau dieser Energiedifferenz entspricht, kann von einem ähnlichen Spektrum ausgegangen werden. Außerdem ist die Emission zu höheren Wellenlängen verschoben. Da die Anregung nicht ausschließlich in das tiefste Schwingungsniveau des *S*<sub>1</sub>-Zustands erfolgt, sondern zunächst höhere Schwingungsniveaus besetzt werden und anschließend durch strahlungslose Prozesse, Energie abgegeben wird, kann erst

## OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

darauflin der tiefste Schwingungszustand erreicht werden. Aus diesem erfolgt die Fluoreszenz, welche dann folglich weniger Energie trägt als durch die Absorption in das System eingetragen wurde und deshalb rotverschoben ist. Dieses Phänomen ist als sogenannte STOKES-Verschiebung bekannt.

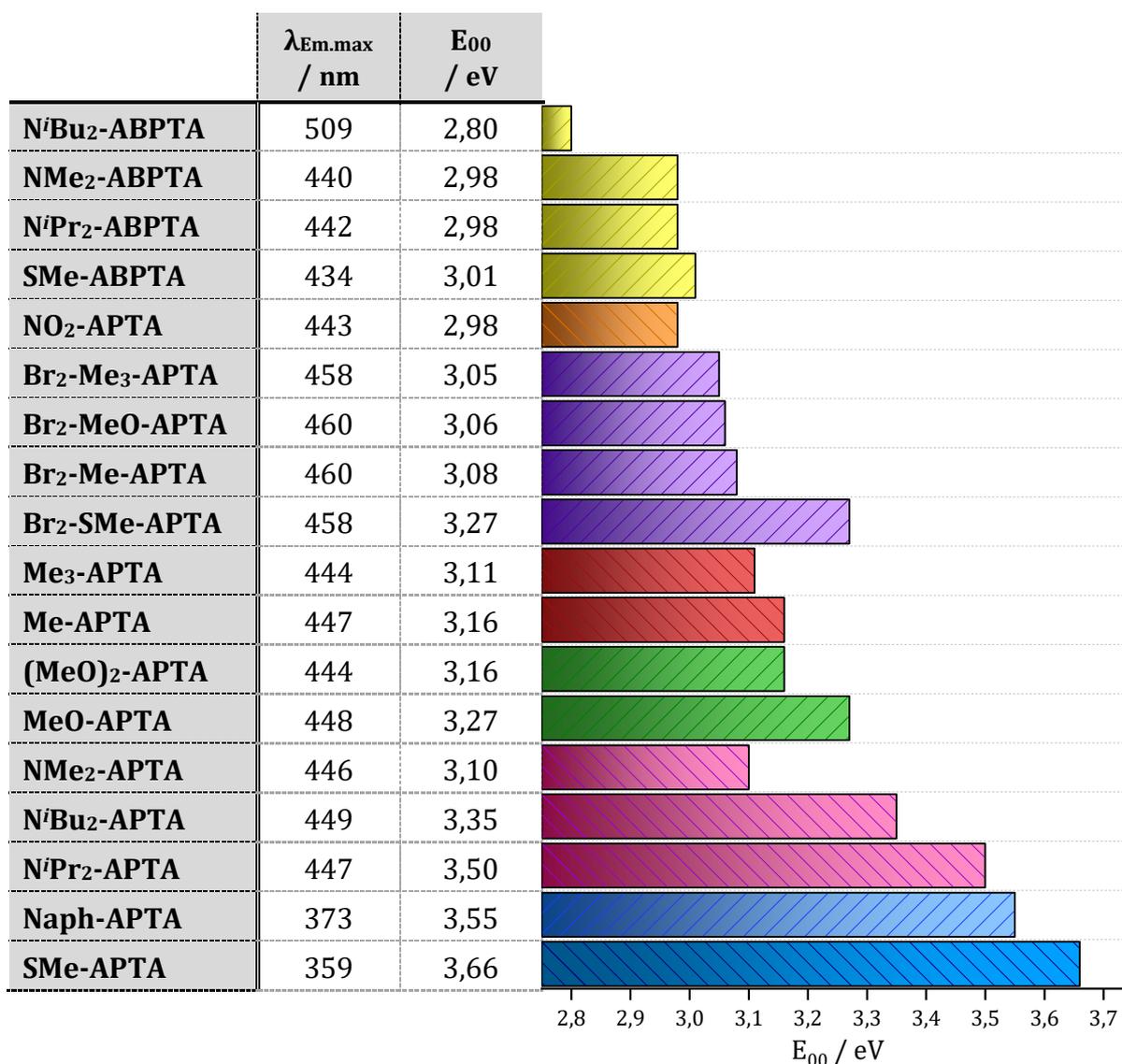


Abbildung 41: Wellenlänge der Emissionsmaxima, aus Schnittpunkte der Absorption und Emission berechnete Energien der HOMO-LUMO-Lücken  $E_{00}$  der *N*-Arylphenothiazine **1 – 12**, **35 – 38** und *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16** und graphische Darstellung der Energiedifferenzen der HOMO-LUMO-Lücken.

Die Maxima der Floreszenzen der *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16** unterliegen, wie bei der Absorption beobachtet, im Vergleich zu den *N*-Arylphenothiazinen **1 – 11** einer

bathochromen Verschiebung. Die zugehörigen Werte sind ebenfalls aus Abbildung 41 zu entnehmen.

Da die HOMO-LUMO-Lücke etwa der Energiedifferenz zwischen dem tiefsten angeregten Schwingungszustand und dem Grundniveau entspricht, kann sie über Formel 3 berechnet werden. In Abbildung 41 sind die Maxima der Emissionen sowie die errechneten Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO dargestellt. Dabei wurden strukturähnliche Verbindungen farblich zusammengefasst. Zu beobachten ist, dass die *benzokondensierten* Photoredoxkatalysatoren **13** – **16** die kleinsten HOMO-LUMO-Lücken aufweisen. Dieser Umstand geht mit der bathochromen Verschiebung der Absorption sowie der Emission einher. Durch die Erweiterung des delokalisierten  $\pi$ -Systems am Kern der Verbindung kommt es zur Rotverschiebung und damit zur Absenkung des LUMOs, wodurch sich HOMO und LUMO annähern und die Lücke entsprechend kleiner wird. Außerdem ist auffällig, dass Verbindung **NO<sub>2</sub>-APTA** durch den elektronenziehenden Effekt der Nitrogruppe und der damit ebenfalls verbundenen bathochromen Verschiebung eine kleine HOMO-LUMO-Lücke aufweist.

Gravierende Unterschiede der HOMO-LUMO-Lücken sind bei den aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazinen **6** – **8** (pink) zu beobachten. **NMe<sub>2</sub>-APTA** weist eine deutlich geringere Energiedifferenz auf als die beiden anderen NR<sub>2</sub>-APTA (**7** und **8**). Für **SMe-APTA** wurde die mit Abstand größte Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO berechnet. Durch die hypsochrome Verschiebung der Spektren in den kurzwelligen und energiereichen Bereich wird die HOMO-LUMO-Lücke entsprechend größer.

Die Emissionsmaxima der kernbromierten Verbindungen **35** – **38** unterliegen im Vergleich zu den nicht bromierten Verbindungen einer bathochromen Verschiebung um circa 15 nm. Dass Verbindung **38** eine Ausnahme darstellt, bestätigt sich auch bei diesen Messungen. Die Änderung des Emissionsmaximums zum unbromierten **SMe-APTA** liegt bei knapp 100 nm.

Für nachfolgende Katalyseexperimente sind große HOMO-LUMO-Lücken von besonderer Bedeutung. Durch eine große Energiedifferenz der Niveaus wird der Katalysator bei entsprechender Anregung in einen weitaus energiereicheren angeregten Zustand gehoben. Dieser Zustand erlaubt den Elektronentransfer auf Substrate mit hohen

## OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Reduktionspotentialen, wie beispielsweise wenig aktivierte und nicht aromatische Olefine. Die Größe der HOMO-LUMO-Lücke ist damit ein entscheidendes Merkmal von potentiellen Photoredoxkatalysatoren.

## 6. Elektrochemische Eigenschaften

Über cyclovoltammetrische Messungen lassen sich die Oxidations- und Reduktionspotentiale und damit die elektrochemischen Eigenschaften der *N*-Arylphenothiazine bestimmen.<sup>[121]</sup> Dafür wurde unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss die Stromstärke gegen die Spannung gemessen und aufgetragen. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde dabei zwischen 50 mV/s und 500 mV/s variiert. Die Geschwindigkeit wurde jeweils an die unterschiedlich substituierten Verbindungen angepasst, um die bestmöglichen Ergebnisse zu erzielen und Fehler zu minimieren.

Als Leitsalz wurde in alle Messungen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat verwendet. Das Lösungsmittel wurde ebenfalls, auf die zu vermessenden Moleküle, abgestimmt und zwischen Dichlormethan und Acetonitril variiert. Als Referenzsystem diente Ferrocenium/Ferrocen ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Beispielhaft sind in den nachfolgenden Abbildungen die Cyclovoltammogramme von den Verbindung **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** vergrößert im Bereich der Oxidationen dargestellt.

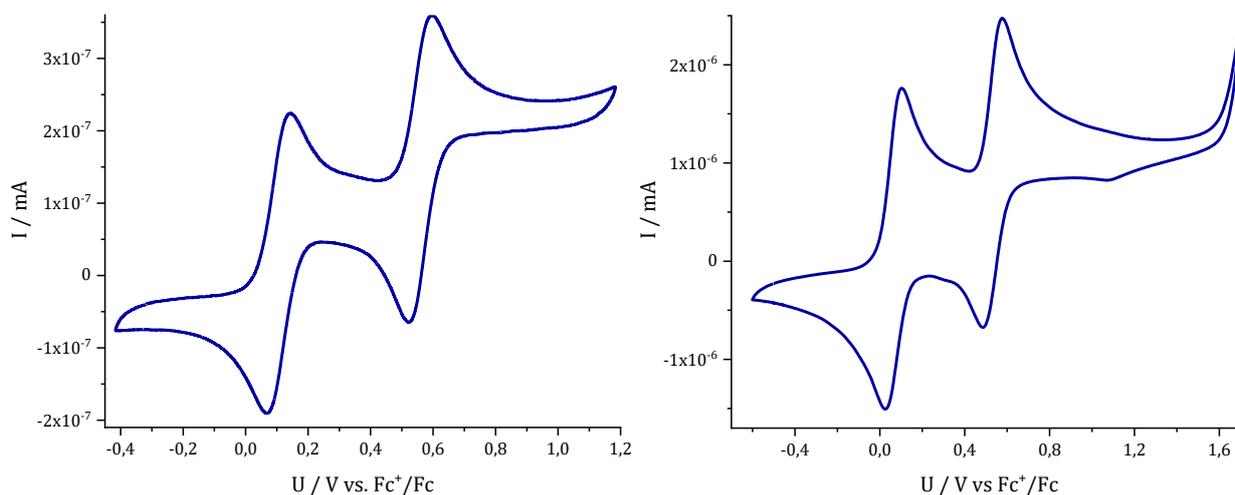


Abbildung 42: Cyclovoltammogramme von **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA**. Oxidation zwischen -0,4 V und 1,2 V für Verbindung **7** (links) und -0,6 V und 1,6 V für Verbindung **8** (rechts), Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen. Gemessen in DCM, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

Die Messungen zeigen für beide Verbindungen zwei reversible Oxidationspotentiale. Reduktionspotentiale konnten bei Messungen über einen größeren Bereich (2,5 V

bis -2.5 V) nicht beobachtet werden. Nach der Referenzierung der Cyclovoltammogramme über Ferrocen und anschließender Umrechnung<sup>[122]</sup> in das Referenzsystem der Kalomelektrode (*saturated calomel electrode/SCE*) ergaben sich Oxidationspotentiale für **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** bei 0.53 V und 0.98 V vs. SCE. Für **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** wurden ebenfalls zwei reversible Oxidationspotentiale in einem ähnlichen Bereich berechnet. Umgerechnet auf das SCE-Referenzsystem liegen die Werte für die Verbindung **8** bei 0.49 V und 0.96 V vs. SCE.

In Tabelle 5 sind die Oxidationspotentiale aller, in dieser Arbeit synthetisierten und für die Katalyse relevanten Verbindungen zusammengefasst. Für die meisten Verbindungen konnten zwei reversible Oxidationspotentiale, wie exemplarisch für die Verbindungen **7** und **8** gezeigt, bestimmt werden.

Tabelle 5: Redoxpotentiale der *N*-Arylphenothiazine **1 – 4, 6 – 9, 11 – 12** im Grundzustand ( $E^{1/2}$  und  $E^{2/2}$ ) und im angeregten Zustand ( $E^{1*1/2}$ ). Gemessen gegen Ferrocenium/Ferrocen ( $Fc^+/Fc$ ), umgerechnet auf das Referenzsystem der Kalomelektrode (*SCE*).

	$E^{1/2} /$ V vs SCE	$E^{2/2} /$ V vs SCE	$E^{1*1/2} /$ V vs SCE
<b>Br<sub>2</sub>-MeO-APTA</b>	<b>0,84</b>	<b>1,57</b>	<b>-2,2</b>
<b>Br<sub>2</sub>-Me-APTA</b>	<b>0,85</b>	<b>1,58</b>	<b>-2,2</b>
<b>Br<sub>2</sub>-Me<sub>3</sub>-APTA</b>	<b>0,85</b>	<b>1,59</b>	<b>-2,2</b>
<b>NO<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>0,89</b>	<b>1,55</b>	<b>-2,1</b>
<b>(MeO)<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>0,73</b>	<b>1,49</b>	<b>-2,4</b>
<b>Me<sub>3</sub>-APTA</b>	<b>0,67</b>	<b>1,59</b>	<b>-2,4</b>
<b>MeO-APTA</b>	<b>0,70</b>	<b>1,51</b>	<b>-2,5</b>
<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>0,57</b>	<b>0,99</b>	<b>-2,5</b>
<b>Me-APTA</b>	<b>0,69</b>	<b>1,53</b>	<b>-2,6</b>
<b>MePyr-APTA</b>	<b>0,80</b>	-	<b>-2,6</b>
<b>SMe-APTA</b>	<b>0,71</b>	-	<b>-2,9</b>
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>0,49</b>	<b>0,96</b>	<b>-2,9</b>
<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>0,53</b>	<b>0,98</b>	<b>-3,0</b>

Für Tabelle 5 wurden zusätzlich die Werte für den ersten angeregten Zustand ( $E^{1*}$ ), unter Einbezug der HOMO-LUMO-Lücken ( $E_{00}$ ), der jeweiligen Moleküle berechnet. Die Verbindungen wurden entsprechend dieser Werte sortiert.

Die *N*-Arylphenothiazine **1** – **4**, **6** – **9** und **11** – **12** weisen angeregte Oxidationspotentiale im Bereich von -2.1 V und -3.0 V auf. Besonders hervorzuheben ist, dass vor allem die Amine mit langkettigen aliphatischen Gruppen, wie Verbindung **7** und **8**, mit den hier berechneten Reduktionspotentialen von -2.9 V und -3.0 V in einen Bereich vordringen, welcher bisher wenig literaturbekannt war.<sup>[123-124]</sup> WENGER et al. oder WICKERS et al. konnten durch eine Zweiphotonenanregung metallbasierter Photoredoxkatalysatoren ein ähnlich starkes Reduktionsverhalten dokumentieren, um die Dehalogenierung von Benzol-Derivaten durchzuführen.<sup>[123-124]</sup> Durch die noch relativ unbekannt stark reduzierenden Eigenschaften eröffnen die rein organischen, neuartigen *N*-Arylphenothiazine Möglichkeiten, welche zum derzeitigen Stand der Wissenschaft noch wenig erforscht sind. Beispielsweise ist mit den vorliegenden Oxidationspotentialen ein Elektronentransfer auf weniger aktivierte und aliphatische Olefine, wie Hexen oder Hepten ( $E_{\text{red}} = -3.0$  V vs. SCE) möglich.

Auch die Redox Eigenschaften der kernbromierten *N*-Arylphenothiazine **35** – **38** unterscheiden sich durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Bromatome von den unbromierten APTAs **1-3**, **9**. Die Redoxpotentiale der angeregten Zustände liegen bei -2.2 V vs. SCE. Verbindung **NO<sub>2</sub>-APTA**, welche durch die Nitrogruppe ebenfalls einen Substituenten mit elektronenziehenden Eigenschaften trägt, liegt mit einem Oxidationspotential des angeregten Zustands von -2.1 V vs. SCE ebenfalls in diesem Bereich. Die erhaltenen Werte spiegeln sehr deutlich die induktiven und mesomeren Einflüsse der Substituenten auf das Molekül wider. Damit unterliegen die optischen Spektren zwar einer Rotverschiebung, allerdings sind dadurch die HOMO-LUMO-Lücken deutlich kleiner und die Oxidationspotentiale entsprechend größer. Die unterschiedlich starken +M-Effekte der Substituenten wirken sich auf die Oxidationspotentiale der angeregten Zustände aus. Die stärksten mesomeren Effekte in dieser Reihe weisen Amine auf. Aus diesem Grund haben die aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **6** – **8** einen stark reduzierenden Charakter und weisen Oxidationspotentiale in ihren angeregten Zuständen von bis zu -3.0 V auf. Durch den Einfluss des induktiven Effekts haben die

langkettigen Alkane am Amin, wie bei Verbindung **7** und **8**, im Vergleich zu den Dimethylgruppen von Verbindung **6** einen stärker elektronenschiebenden Effekt und wirken sich entsprechend auf  $E^{1*}$  aus. Je stärker die +I- und +M-Effekte auf das gesamte System wirken, desto kleiner sind die Potentiale der angeregten Zustände. Auf dieser Grundlage kann die These aufgestellt werden, dass sich die aminofunktionalisierten Verbindungen **6** – **8** hervorragend für die photoredoxkatalysierte Alkoxylierung an wenig aktivierten Substraten eignen würden.

Die Bedingungen für die Cyclovoltammetrie mit den *N*-Arylbenzophenothiazinen **13** – **16** entsprechen den Messungen mit den *N*-Arylphenothiazinen **1** – **12**. Abbildung 43 zeigt den gesamten Messbereich von -2.5 V bis 1.1 V und den, für die Bestimmung der Oxidationspotentiale relevanten Bereich zwischen -0.2 V und 1.0 V. Im gesamten Messbereich ist kein weiteres Redoxpotential zu beobachten. Alle *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16** weisen zwei reversible Oxidationspotentiale im Bereich von 0.5 V bis 1.1 V auf und ähneln deshalb stark den gleichsubstituierten *N*-Arylphenothiazinen **6** – **9**.

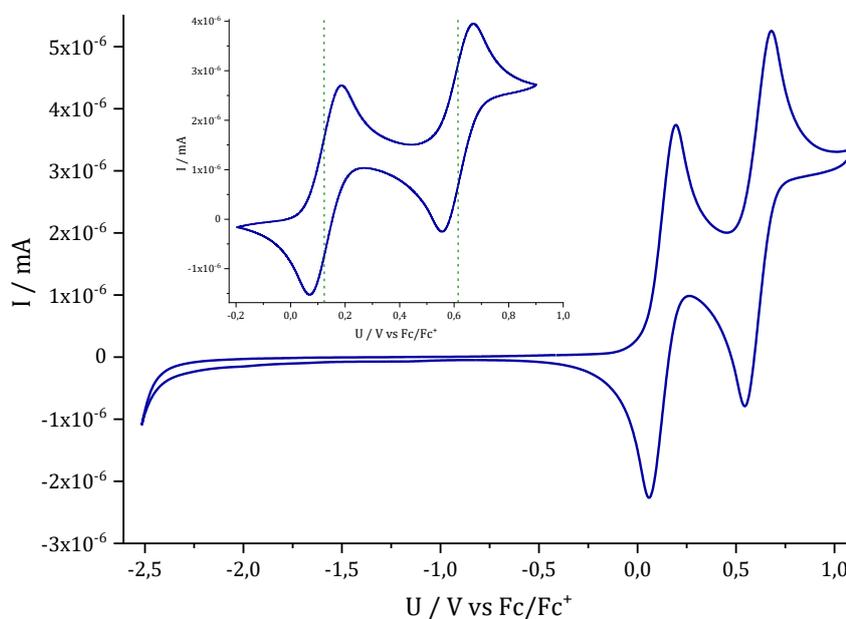


Abbildung 43: Cyclovoltammogramme von **N'Pr<sub>2</sub>-ABPTA**. Oxidationspotentiale zwischen -0.2 V und 1.0 V, Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen, gemessen in DCM, Vorschubgeschwindigkeit: Großausschnitt 250 mV/s, Vergrößerung 50 mV/s.

Tabelle 6 listet die, durch Cyclovoltammetrie bestimmten, Oxidationspotentiale der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16** umgerechnet auf das Referenzsystem der Kalomelelektrode.

Tabelle 6: Redoxpotentiale aller *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16**. Gemessen gegen das Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), umgerechnet auf das Referenzsystem der Kalomelelektrode (SCE)<sup>[122]</sup>.

	$E^{1/2} /$ V vs SCE	$E^{2/2} /$ V vs SCE	$E^{1*1/2} /$ V vs SCE
<b>SMe-ABPTA</b>	<b>0,82</b>	-	<b>-2,2</b>
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>0,51</b>	<b>1,08</b>	<b>-2,3</b>
<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>0,55</b>	<b>1,04</b>	<b>-2,4</b>
<b>NMe<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>0,58</b>	<b>1,04</b>	<b>-2,4</b>

Auch für diese Verbindungen wurden mit Hilfe der Energien der HOMO-LUMO-Lücken die Oxidationspotentiale der angeregten Zustände  $E^{1*}$  berechnet. Durch die Rotverschiebung der Absorption/Emission zu energieärmeren Wellenlängen und die damit einhergehende Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke sind die Werte für  $E^{1*1/2}$  deutlich größer als die der strukturverwandten *N*-Arylphenothiazine **6** - **9**. Beispielsweise hat Verbindung **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** ein Oxidationspotential von circa -3.0 V, wogegen die entsprechende benzokondensierte Verbindung **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA** ein Oxidationspotential von -2.4 V besitzt. Der Elektronentransfer auf weniger aktivierte Substrate (Reduktionspotential < -2.5 V) ist im Fall von potentiellen Katalysatoren mit Oxidationspotentialen im Bereich > -2.4 V wahrscheinlich endergonisch. Durch die Möglichkeit der Anregung mit energieärmeren Wellenlängen an der Grenze des sichtbaren Lichts werden zwar selektivere und bessere Bedingungen für die Katalyse geschaffen, allerdings unter Verlust der Reduktionsstärke des potentiellen Photoredoxkatalysators.

## Abschätzung der freien Enthalpieänderung nach REHM-WELLER

---

Mit den Werten der Redoxpotentiale kann die freie Enthalpieänderung  $\Delta G_{ET}$  und damit die Triebkraft für den photoinduzierten Elektronentransfer vom Photoredoxkatalysator auf die entsprechenden Substrate abgeschätzt werden. Formel 2 (Theoretischer Teil, REHM-WELLER-Gleichung) zeigt die REHM-WELLER-Gleichung, welche eine solche Berechnung ermöglicht. Die Werte der Oxidationspotentiale der Elektronendonoren - in diesem Fall der Photoredoxkatalysatoren - sind den Berechnungen zu den angeregten Zuständen zu entnehmen, siehe Tabelle 5 und 6. Die Werte für die Reduktionspotentiale der Elektronenakzeptoren - in diesem Fall die Substrate - wurden aus entsprechender Literatur entnommen und auf das Referenzsystem der Kalomelektrode umgerechnet. Der Coulomb-Term ist im Vergleich zu den restlichen Größen, durch die Verwendung von polaren Lösungsmitteln sehr klein und aus diesem Grund in der Gleichung zu vernachlässigen.

Die Berechnungen der freien Enthalpieänderung nach REHM-WELLER lassen eine Aussage über die Thermodynamik der Reaktion zu, wodurch eine Unterteilung in exergonische und endergonische Elektronenübertragungen möglich wird. Die Reaktionen mit einer negativen Enthalpiebilanz und einem exergonischen Reaktionsverlauf, sind nach diesen Berechnungen wahrscheinlicher als solche, welche positive, endergonische Enthalpiebilanzen aufweisen.

Für die Substrate wurden folgende Reduktionspotentiale vs. SCE verwendet :

1,1-Diphenylethylen (**39**) -2.2 V <sup>[42-43]</sup>,  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) -2.5 V <sup>[125]</sup> und Methylalkene **66 – 72** -3.0 V <sup>[125]</sup>.

Tabelle 7 zeigt die errechneten Werte für  $\Delta G_{ET}$  der verschiedenen Photoredoxkatalysatoren in Bezug auf die Substrate **39**, **40** und **66 – 72**. Dabei wurde zwischen *N*-Arylphenothiazinen **1 – 12**, kernbromierten Verbindungen **35 – 38** und benzokondensierten APTA **13 – 16** unterschieden.

## ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Tabelle 7: Abschätzung der freien Enthalpieänderung  $\Delta G_{ET}$  des photoinduzierten Elektronentransfers.  $\Delta G_{ET}$  für alle *N*-Aryl(*benzo*)phenothiazine **1** – **16**, **35** – **38** in Bezug auf die Substrate 1,1-Diphenylethylen (**39**),  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) und 2-Methylalk-1-ene **66** – **72**.

	$\Delta G_{ET}$ [eV]		
	1,1-Diphenylethylen ( <b>39</b> )	$\alpha$ -Methylstyrol ( <b>40</b> )	2-Methylalk-1-ene ( <b>66</b> – <b>72</b> )
<b>NO<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>0,11</b>	<b>0,41</b>	<b>0,91</b>
<b>Br<sub>2</sub>-MeO-APTA</b>	<b>-0,02</b>	<b>0,28</b>	<b>0,78</b>
<b>Br<sub>2</sub>-Me-APTA</b>	<b>-0,03</b>	<b>0,27</b>	<b>0,77</b>
<b>(MeO)<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>-0,23</b>	<b>0,07</b>	<b>0,57</b>
<b>Me<sub>3</sub>-APTA</b>	<b>-0,24</b>	<b>0,06</b>	<b>0,56</b>
<b>Me-APTA</b>	<b>-0,27</b>	<b>0,03</b>	<b>0,53</b>
<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>-0,33</b>	<b>-0,03</b>	<b>0,47</b>
<b>MeO-APTA</b>	<b>-0,37</b>	<b>-0,07</b>	<b>0,43</b>
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>-0,66</b>	<b>-0,36</b>	<b>0,14</b>
<b>SMe-APTA</b>	<b>-0,75</b>	<b>-0,45</b>	<b>0,05</b>
<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA</b>	<b>-0,77</b>	<b>-0,47</b>	<b>0,03</b>
<b>SMe-ABPTA</b>	<b>0,01</b>	<b>0,31</b>	<b>0,81</b>
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>-0,09</b>	<b>0,21</b>	<b>0,71</b>
<b>NMe<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>-0,20</b>	<b>0,10</b>	<b>0,60</b>
<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>-0,23</b>	<b>0,07</b>	<b>0,57</b>

Für einen besseren Überblick und um einen Trend der freien Enthalpieänderung erkennen zu können, wurden die obigen Werte der *N*-Arylphenothiazine **1** – **4**, **6** – **9**, **11** – **12**, **35** und **37** in Abbildung 44 auch graphisch dargestellt.

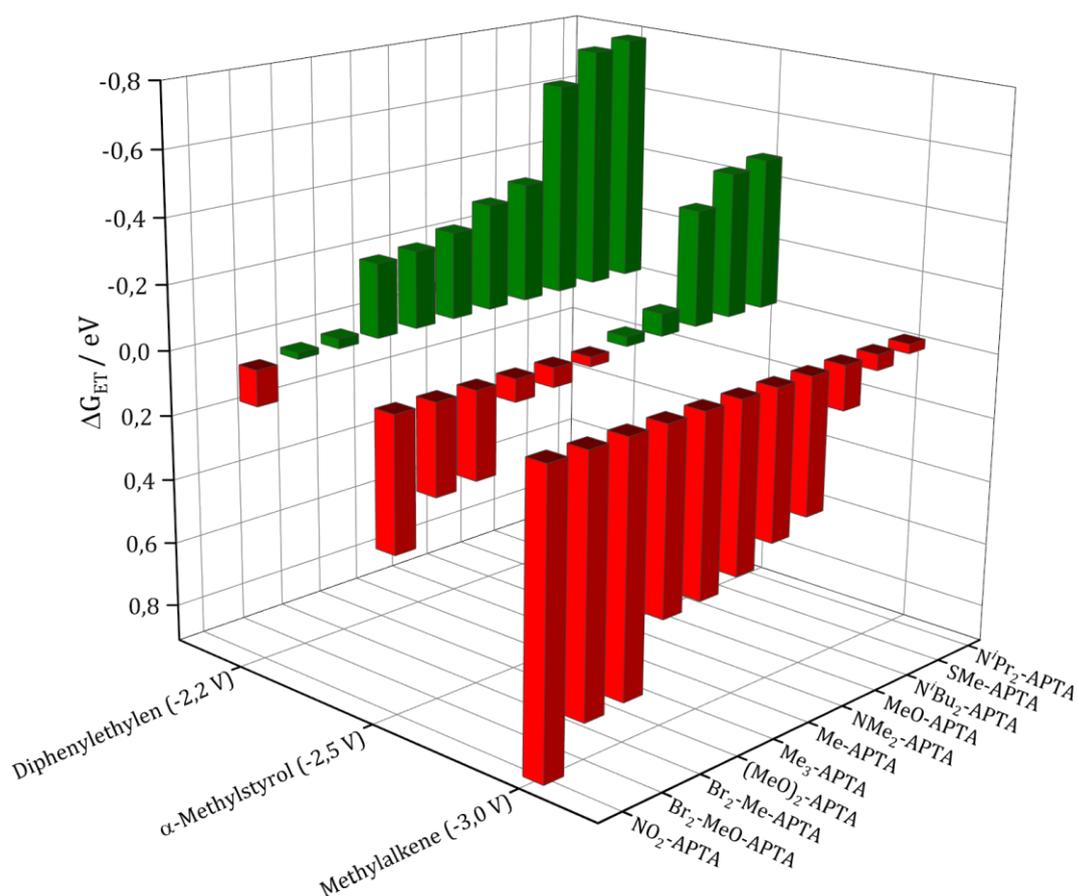


Abbildung 44: Abschätzung der freien Enthalpieänderung  $\Delta G_{ET}$  nach REHM-WELLER. Für die *N*-Arylphenothiazine **1** – **4**, **6** – **9**, **11** – **12**, **35** und **37** und die Substrate 1,1-Diphenylethylen (**39**),  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) und die Methylalkene **66** – **72**. Endergonische Elektronentransfers (positiv/rot), exergonische Elektronentransfers (negativ, grün).

Thermodynamisch begünstigt sind exergonische Elektronentransfers, in Abbildung 44 grün dargestellt. Im Gegensatz dazu sind die endergonisch thermodynamisch ungünstigen Elektronentransfers in Abbildung 44 rot dargestellt. Die folgenden Diskussionen und Aussagen über das Gelingen der Photoredoxkatalyse beschränken sich ausschließlich auf das Argument der freien Enthalpieänderungen der Reaktion. Die Berechnung der  $\Delta G_{ET}$  stellt allerdings nur eine Näherung dar und kann nicht als einziges Argument herangezogen werden. Es sind noch weitere Faktoren zur Abschätzung über die Wirksamkeit eines Photoredoxkatalysators einzuschließen. Dessen ungeachtet kann über diese Berechnung eine vorläufige Voraussage über das Gelingen einer photochemischen Reaktion bzw. des Elektronentransfers gemacht werden.

Durch die unterschiedlichen Reduktionspotentiale der Akzeptormoleküle bzw. der unterschiedlichen Olefine sind große Unterschiede zwischen den berechneten Werten  $\Delta G_{\text{ET}}$  zu erkennen. Bis auf **NO<sub>2</sub>-APTA**, **Br<sub>2</sub>-MeO-APTA** und **Br<sub>2</sub>-Me-APTA**, bedingt durch die elektronenziehende Wirkung der Nitro- bzw. Bromgruppen, sind nahezu alle *N*-Arylphenothiazine in der Lage, ein Elektron auf DPE (**39**) zu übertragen. Diese Beobachtung ist auf das relativ große Reduktionspotential von 1,1-Diphenylethylen (**39**) von -2.2 V zurückzuführen. Umgekehrt ist zu erkennen, dass die weniger aktivierten Olefine **66 – 72**, wie beispielsweise 2-Methylhept-2-en (**67**) mit einem sehr geringen Reduktionspotential von etwa -3.0 V im Prinzip von keinem der gewählten Photoredoxkatalysatoren aktiviert werden kann. Die Methylalkene **66 – 72** sind demnach in der Abbildung ausschließlich rot dargestellt. Allerdings sind die Änderungen der freien Enthalpie der Verbindungen **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA**, **SMe-APTA** und **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** bezogen auf die Methylalkene **66 – 72** mit Werten < 0.15 eV so gering, dass sie sich im Grenzbereich zwischen endergonischer und exergonischer Enthalpiebilanz befinden und der Elektronentransfer trotz positiver Werte möglich sein kann.

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**) stellt in diesem Zusammenhang die Schnittstelle dar. In Abbildung 44 ist zu erkennen, dass für dieses Substrat sowohl endergonische als auch exergonische Enthalpiebilanzen berechnet wurden. Die amino- (**6 – 8**), thioether- (**9**) und methoxyfunktionalisierten (**3**) APTAs weisen negative Werte für die freie Enthalpieänderung auf. Alle anderen Verbindungen zeigen positive Werte und damit thermodynamisch ungünstige Reaktionsverläufe. An diesem Beispiel lässt sich verdeutlichen, dass die potentiellen Photoredoxkatalysatoren der Molekülklasse „*N*-Arylphenothiazin“ trotz des sehr ähnlichen Grundgerüsts unterschiedliche Eigenschaften aufweisen können. Durch die verschiedenen Substituenten, welche größtenteils die Kriterien eines Elektronendonors erfüllen, zeigen sich deutliche Unterschiede in Bezug auf eine photoredoxkatalysierte Alkoxylierung. Sogar strukturgleiche Substituenten, wie beispielsweise die methoxysubstituierten APTAs **3** und **4**, unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und demonstrieren damit, dass die jeweiligen Katalysatoren einzeln und grundsätzlich in Bezug auf die jeweiligen Substrate **39**, **40** und **66 – 72** betrachtet werden müssen.

Die *benzokondensierten* Vertreter **13** – **16** weisen ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Berechnungen der freien Enthalpieänderungen nach REHM-WELLER wie die entsprechenden APTA-Analoga **1-3, 9** auf, jedoch fallen die Werte für  $\Delta G_{ET}$  im Allgemeinen positiver aus. Das liegt an der geringeren Energiedifferenz der HOMO-LUMO-Lücke, was auf die bathochrome Verschiebung der Absorption und Emission zurückzuführen ist. Die Werte für **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA** sind auch für diese Strukturklasse am vielversprechendsten und zeigen thermodynamisch begünstigte exergonische Elektronentransfers für die Substrate 1,1-Diphenylethylen (**39**) und  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**). Die nicht aromatischen Alkene **66** – **72** können nach dieser Abschätzung nicht aktiviert werden. Generell liegen die Werte für die weniger aktivierten Olefine im endergonischen Bereich. Somit sind die *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16**, thermodynamisch betrachtet, nur zu einer photochemischen Reaktion mit aromatischen Olefinen **39, 40** in der Lage.

Ein vollständig exergonischer Elektronentransfer, nach der Abschätzung durch die REHM-WELLER-Gleichung, stellt keine fundamentale Bedingung für das Gelingen einer photoredoxkatalysierten Reaktion dar. Zahlreiche weitere Faktoren nehmen darauf Einfluss, weshalb im folgenden Kapitel der Photoredoxkatalyse nicht nur Kombinationen von Katalysatoren und Substraten mit einem exergonischem Reaktionsverlauf in den Katalyseexperimenten untersucht wurden.

## 7. Einführung in die photoredoxkatalysierte Alkoxylierung

Durch die extreme Reduktionsstärke der *N*-Arylphenothiazine **1 - 9** bieten sich vielfältige Möglichkeiten der Anwendung, wie die nukleophile Alkoxylierung von Olefinen. Für diese photoredoxkatalytischen Reaktionen wurden aromatische Verbindungen, wie das 1,1-Diphenylethylen (**39**) und das weniger aktivierte  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) sowie aliphatische Verbindungen, wie 2-Methylhepten oder -hexen (**66 - 67**) verwendet. Abbildung 45 setzt die mögliche Elektronenübertragung von den Photoredoxkatalysatoren - Donoren - auf die Substrate - Akzeptoren in Bezug.

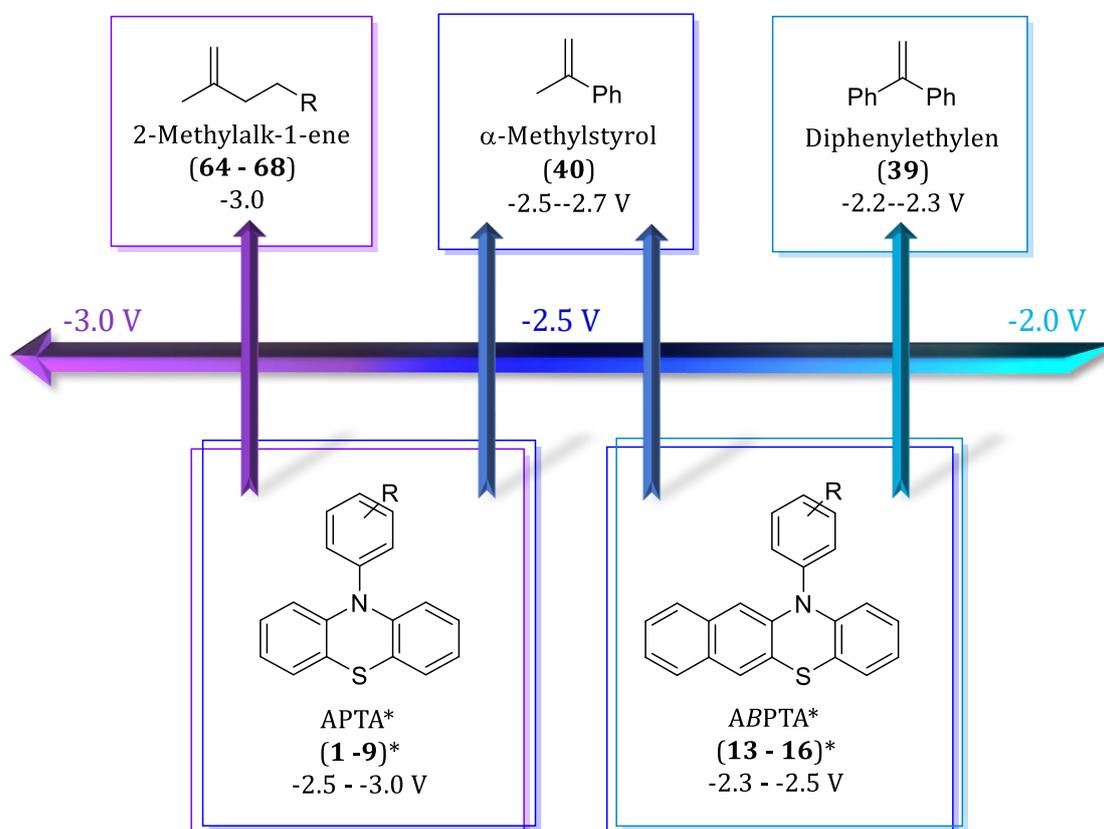


Abbildung 45: Redoxpotentiale der verschiedenen Katalysatoren **1 - 9** und **13 - 16** im angeregten Zustand ( $E^{1*}$ ) in Bezug zu den jeweiligen Substraten **39**, **40**, **66 - 72** im Grundzustand.

Die *N*-Arylphenothiazine **1 - 9** finden im Bereich zwischen -2.5 V und -3.0 V Anwendung und eignen sich nicht nur für einen Einelektronentransfer (SET) auf 1,1-Diphenylethylen (**39**) und  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**), sondern auch auf weniger aktivierte, aliphatische Substrate. Die Belichtungswellenlänge der verschiedenen Katalysatoren wurde in Abbildung 45

farblich aufgegriffen, um zu verdeutlichen, dass die *N*-Arylphenothiazine **1 – 9** im UV-Bereich angeregt werden, wogegen die Bestrahlung der *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16** mit Licht an der Grenze zum sichtbaren Spektralbereich (> 380 nm) durchgeführt wird.

Bei der photochemischen Alkoxylierung wird in einem ersten Schritt das Alken über einen Einelektronentransfer aktiviert. Anschließend wird das entsprechende Alkoholat über eine nukleophile Addition an die aktivierte Doppelbindung geknüpft. Die Produkte/Ether entstehen in MARKOVNIKOV-Orientierung, was auf die Verwendung von elektronenreichen Katalysatoren zurückzuführen ist. In der Arbeitsgruppe WAGENKNECHT wurden bereits 2012 sowohl MARKOVNIKOV- als auch ANTI-MARKOVNIKOV-Produkte durch die Addition von Methanol an 1,1-Diphenylethylen (**39**) gewonnen.<sup>[126-127]</sup> Die Orientierung der Alkoxylierung ist mit der Wahl des elektronischen Charakters der jeweiligen Chromophore zu kontrollieren und zu beeinflussen – Elektronenreiche Chromophore erzeugen das MARKOVNIKOV-Produkt, mit elektronenarme Chromophore entsteht das ANTI-MARKOVNIKOV-Produkt.

Die MARKOVNIKOV-Regel lautet im Original: „*Wenn ein sich unsymmetrisch konstituierter Kohlenwasserstoff mit einer Haloidwasserstoffsäure verbindet, so addiert sich das Haloid an das weniger hydrogenisierte Kohlenstoffatom, d.h. zu dem Kohlenstoff, welcher sich mehr unter dem Einflüsse anderer Kohlenstoffe befindet.*“<sup>[128-130]</sup> Dieses Prinzip lässt sich auf die Photoredoxkatalyse übertragen. Die zwei unterschiedlichen Orientierungen des Nucleophils bei einer Addition von Alkoholen resultiert aus den zwei möglichen Löschpfaden des photoinduzierten Elektronentransfers.

Bei elektronenarmen Chromophoren ist der erste Schritt ein Einelektronentransfer vom Substrat auf den Katalysator – **reduktiver Löschvorgang**. Das dadurch entstehende Radikalkation erlaubt den nukleophilen Angriff des Alkoholats. Dadurch entsteht ein Radikal in der stabilisierten benzyllischen Position, was die Selektivität der Reaktion zum ANTI-MARKOVNIKOV-Produkt erklärt. Arbeitsgruppen wie MACMILLAN et al. oder NICEWICZ et al. konnten in katalytischen Additionen an Alkene über Acridinium-Verbindungen oder metallbasierte Photoredoxkatalysatoren ANTI-MARKOVNIKOV-Produkte isolieren.<sup>[131-134]</sup>

## PHOTOREDOXKATALYSE

Durch die Verwendung von elektronenreichen Chromophoren, wie die dargestellten APTAs **1 – 12**, **35 – 38** und ABPTAs **13 – 16** entsteht das **MARKOVNIKOV**-Produkt über den *oxidativen Löschvorgang*, Abbildung 46.

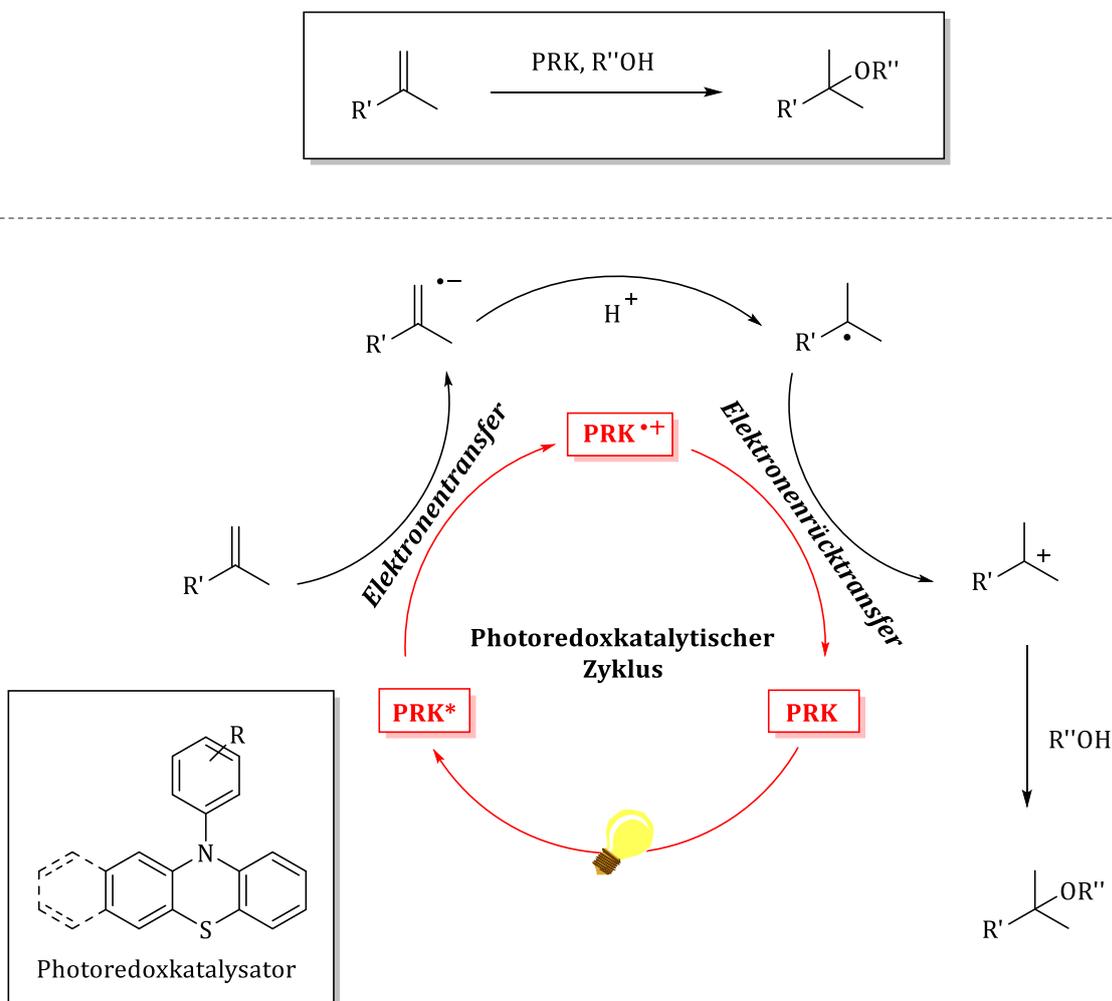


Abbildung 46: Modellreaktion und postulierter Mechanismus der photoredoxkatalysierten Alkoxylierung von Olefinen **39**, **40**, **66 – 72** in **MARKOVNIKOV**-Orientierung. Photoredoxkatalysator (PRK), R = Me-, MeO-, SMe-, NMe<sub>2</sub>-, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-, N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-; R' = aromatisch, aliphatisch, R'' = Me-, Et-, Bu-, Alkine, Alkene, Propionitril.

Durch den photoinduzierten Elektronentransfer vom Katalysator auf das Substrat, liegt dieses anschließend als reaktives Radikalanion vor. Es kommt zur Protonierung des Substrat-Radikalanions, wodurch das entsprechende Radikal entsteht. Das Proton wird mit entsprechender Regioselektivität addiert, sodass das stabilere Radikal-Intermediat gebildet wird. Dieser Vorgang folgt der **MARKOVNIKOV**-Regel. Im nächsten Schritt kommt es zu einem Elektronen-Rücktransfer auf den Photoredoxkatalysator, wodurch es zur

## PHOTOREDOXKATALYSE

Regeneration des Photoredoxkatalysators in den Grundzustand und zur Bildung eines Substratkations kommt. Häufig ist bei rein organischen Photokatalysatoren ein sogenanntes Opfermolekül, wie Triethylamin, notwendig,<sup>[126]</sup> ohne das der Elektronen-Rücktransfer nicht stattfinden kann und der Katalysator nicht zurück in den Grundzustand gelangt. Im finalen Schritt kommt es zur nukleophilen Addition des Alkoholats und zur Bildung des gewünschten Produkts in MARKOVNIKOV-Orientierung, Abbildung 46 .

Auf diese Weise lassen sich prinzipiell unterschiedlich funktionalisierte Alkohole einführen, deren Produkte in Folgereaktionen, wie beispielsweise SONOGASHIRA-Kreuzkupplungen (Alkinole), verwendet werden können.

## 7.1 Photoredoxkatalyse mit *N*-Arylphenothiazinen

Wie in Abschnitt 7 gezeigt, ist der Elektronentransfer von nahezu allen synthetisierten *N*-Arylphenothiazinen auf 1,1-Diphenylethylen (**39**) nach REHM-WELLER thermodynamisch begünstigt. Deshalb wurden erste Testreaktionen an 1,1-Diphenylethylen (**39**) durchgeführt, weil es kommerziell erhältlich, nicht giftig und durch seinen flüssigen Aggregatzustand bei Raumtemperatur in sehr geringen Mengen einfach zu handhaben ist. Darüber wurden die potentiellen Katalysatoren evaluiert, sodass diese Reaktion mit den bereits veröffentlichten Ergebnissen der Arbeitsgruppe WAGENKNECHT verglichen werden konnte.<sup>[126-127, 135-136]</sup>

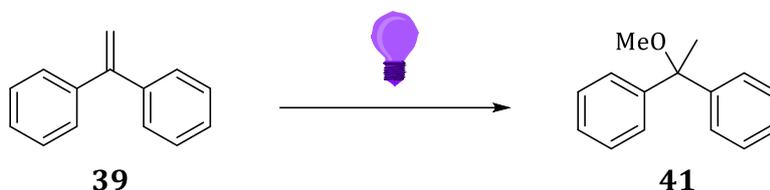


Abbildung 47: Darstellung der photoredoxkatalytischen Methoxylierung von 1,1-Diphenylethylen (**39**). 10 mol% *N*-Arylphenothiazin (**1 – 12, 35 – 38**), MeOH/MeCN, 35°C, 365 nm, 65 h, 0 % - 70 %.

Es wurden 1.00 Äquivalent 1,1-Diphenylethylen (**39**), 10 mol% Photoredoxkatalysator und 10 % (v/v) Triethylamin in 4 mL eines Lösungsmittelgemisches bestehend aus Acetonitril und Methanol (3:2) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur mit einer 365 nm-LED belichtet. Aufgrund des sehr geringen Extinktionskoeffizienten, vgl. Tabelle 2, der *N*-Arylphenothiazine **1 – 11** bei 365 nm wurde die Belichtungsdauer im Vergleich zur Literatur auf 65 Stunden verlängert.<sup>[126-127]</sup> In Tabelle 8 wurden die Ergebnisse der Methoxylierung an 1,1-Diphenylethylen (**39**) für ausgewählte relevante *N*-Arylphenothiazine exemplarisch aufgelistet.

Tabelle 8: Ausbeuten des Produkts **41** durch photoredoxkatalytische Methoxylierung von 1,1-Diphenylethylen (**39**). 10 mol% *N*-Arylphenothiazin **1-4, 6, 9** und **35**, MeOH/MeCN, 35°C, 365 nm, 65 h, 0 % - 70 %.

PRK	SMe-APT	Me <sub>3</sub> -APT	Br <sub>2</sub> -Me <sub>3</sub> -APT	MeO-APT	(MeO) <sub>2</sub> -APT	Me-APT	NMe <sub>2</sub> -APT
<b>Ausbeute</b>	0 %	18 %	24 %	25 %	28 %	30 %	70 %

## PHOTOREDOXKATALYSE

In der Katalyse mit Verbindung **SMe-APTA** konnte keine Ausbeute isoliert werden. Die Ursache hierfür könnte die stark in den UV-Bereich verschobene Absorption und der geringe Extinktionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 365 nm dieser Verbindung sein, siehe Tabelle 2, Extinktionskoeffizienten.

Die methyl- und methoxysubstituierten Verbindungen **1 - 4** sowie der kernbromierte Photoredoxkatalysator **Br<sub>2</sub>-Me<sub>3</sub>-APTA** konnten Produkt in Ausbeuten zwischen 18 % und 30 % generieren. Die Extinktionskoeffizienten bei 365 nm für diese Verbindungen sind deutlich höher als die von **SMe-APTA** und können die Unterschiede in der Ausbeute erklären. **Br<sub>2</sub>-Me<sub>3</sub>-APTA** besitzt einen dreifach höheren Extinktionskoeffizienten bei 365 nm als das unbromierte Analogon.

Mit **NMe<sub>2</sub>-APTA** wurden Ausbeuten von 70 % isoliert. Das Ergebnis verdeutlicht, dass sowohl die optischen als auch die elektronischen Eigenschaften erheblichen Einfluss auf die Katalyse und den effizienten Elektronentransfer auf 1,1-Diphenylethylen (**39**) nehmen. Entsprechend dieser These sind der Extinktionskoeffizient und auch die Werte für die freie Enthalpieänderung von Verbindung **NMe<sub>2</sub>-APTA** höher als die der methyl- bzw. methoxyfunktionalisierten APTAs **1 - 4**.

Ausgehend von dieser Beobachtung wurden Amine mit längeren, aliphatischen Kohlenwasserstoffketten - **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** - synthetisiert und alle folgenden Katalyseexperimente, sofern nicht anders angegeben, mit Verbindung **6, 7** oder **8** durchgeführt.

## 7.1.1 Neuartige Photoredoxkatalysen

Aufgrund der unzureichenden Redoxpotentiale von bisher bekannten Photoredoxkatalysatoren war eine Addition von Alkoholen in MARKOVNIKOV-Position durch *oxidative Löschverläufe* auf hochaktivierte aromatische Alkene, wie das bereits beschriebene 1,1-Diphenylethylen (**39**), beschränkt. Nach aktuellem Kenntnisstand sind keine Methoden verfügbar, welche die einfache Addition von Alkoholen an  $\alpha$ -methylsubstituierte Styrol-Derivate durch Photoredoxkatalyse ermöglichen.

Eine derzeit literaturbekannte, klassisch-synthetische Methode basiert auf einer zweistufigen Route, wobei zuerst eine Iodalkoxylierung mit NIS und anschließend eine Reduktion des gebildeten Alkyiodids erfolgt, wodurch das gewünschte Produkt in mäßigen Ausbeuten hergestellt wird. <sup>[137]</sup> Eine Alternative dazu bietet die direkte Addition von MeOH. Hierbei muss das Substrat allerdings entweder durch Säuren oder erhitztes Ionenaustauscherharz aktiviert werden. <sup>[138-139]</sup> Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es sich nicht zur Alkoxylierung von säure- oder basenlabilen Substraten eignet.

Ein zukunftsweisender Schritt in der Anwendung ist daher ein Elektronentransfer von einem Photoredoxkatalysator auf Olefine mit Reduktionspotentialen von  $< -2.5$  V. Durch das kleinere aromatisch konjugierte System weist  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) ein entsprechend niedrigeres Reduktionspotential ( $-2.5$  -  $-2.7$  V) auf und eignet sich damit hervorragend für diese Reaktion.

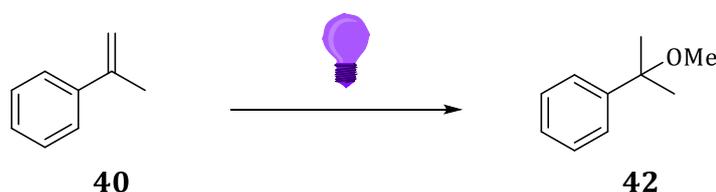


Abbildung 48: Photoredoxkatalytische Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**). 10 mol% *N*-Arylphenothiazin **6**, **7** oder **8**, MeOH, 35 °C, 365 nm, 20-65 h, 70 % bis > 99 %.

In Abbildung 48 ist die photoredoxkatalysierte Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) dargestellt. Durch Variationen in Lösungsmittel, Konzentration, Belichtungsdauer und Beladungsgrad des Katalysators konnten die optimalen Bedingungen für diese Reaktion ermittelt werden. Das Produkt **42** wurde über GC-MS-Messungen und NMR-Spektroskopie

identifiziert. Die Quantifizierung erfolgte mit Konzentrationsreihen über eine Gaschromatographie.

Nach den ersten Katalyseexperimenten erhärtete sich der Verdacht, die schlechte Löslichkeit des Katalysators in reinem Methanol hemme die Reaktion und führe so zu geringeren Ausbeuten. Aus diesem Grund wurden das Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelgemische variiert, um die Ausbeute von anfänglich 71 % zu steigern. Dabei wurden verschiedene Methanolgemische mit Dichlormethan, Essigsäureethylester, Dimethylformamid und Acetonitril getestet. Allerdings konnte keines der genannten Lösungsmittel zur Ausbeutesteigerung beitragen. Es wurden Ausbeuten von maximal 35 % erreicht, weshalb alle folgenden Katalyseexperimente, trotz der geringen Löslichkeit des Katalysators, weiter in reinem Methanol durchgeführt wurden.

In Tabelle 9 sind alle relevanten Änderungen der Katalysebedingungen gelistet. Ein großer Vorteil der hier beschriebenen Katalyse ist, dass der Elektronen-Rücktransfer auch ohne Additive, wie Triethylamin (TEA), effizient abläuft und die Verwendung solcher Systeme hinfällig macht. Ohne den Zusatz von TEA konnte die Ausbeute, unter ansonsten identischen Bedingungen, von 71 % auf > 99 % gesteigert werden, siehe Katalyse [1] und [2]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch die Verringerung des Lösungsmittelvolumens von 4 mL ( $c = 45 \text{ mM}$ ) auf 1 mL ( $c = 170 \text{ mM}$ ) die Reaktionszeit auf 20 Stunden verkürzt werden konnte, Katalyse [4]. Zu den bereits beschriebenen Experimenten wurden Kontrollexperimente durchgeführt. Sowohl ohne Katalysator, Katalyse [9], als auch ohne Belichtung, Katalyse [8] findet keine Reaktion statt. Eine mehrfache Entgasung des Reaktionsgemischs mit der *freeze-pump-thaw*-Methode ist ebenfalls von außerordentlicher Bedeutung. Ohne die Entgasung fand keine Reaktion statt, Katalyse [7].

Nach der Optimierung der Katalysebedingungen wurden Experimente mit den Verbindungen **NiPr<sub>2</sub>-APTA** und **NiBu<sub>2</sub>-APTA** durchgeführt. Auch in den Katalyseansätzen [5] und [6] konnten nach 20 Stunden Belichtung mit 365 nm LEDs eine Ausbeute von > 99 % erhalten werden.

## PHOTOREDOXKATALYSE

Tabelle 9: Optimierte Katalysebedingungen und Ausbeutebestimmung der photoredoxkatalysierten Methoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

	<b>Katalysator 10 mol%</b>	<b>c(40) / mM</b>	<b>Zeit / h</b>	<b>Ausbeute / %</b>
[1]	<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	85	65	71 <sup>a)</sup>
[2]	<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	85	65	quant
[3]	<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	170	30	quant
[4]	<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	170	20	quant
[5]	<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA</b>	170	20	quant
[6]	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	170	20	quant
[7]	<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	170	65	0 <sup>b)</sup>
[8]	<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	170	65	0 <sup>c)</sup>
[9]	-	170	65	0 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> 10 % (v/v) NEt<sub>3</sub>, <sup>b)</sup> nicht entgast, <sup>c)</sup> ohne LED-Bestrahlung, <sup>d)</sup> ohne Katalysator.

Einer der besonders wichtigen Vorteile ist die Simplizität der Katalyse. Es wird kein zusätzliches Lösungsmittel oder Additiv benötigt. Es werden lediglich die Edukte und der Photoredoxkatalysator suspendiert und anschließend belichtet. Die quantitative Ausbeute macht eine weitere Aufreinigung, mittels säulenchromatographischer Trennverfahren oder durch Waschvorgänge, hinfällig. Sofern nicht anders angegeben wurden alle beschriebenen Katalysen mit den optimierten Bedingungen durchgeführt – *es wurde 10 mol% des Photoredoxkatalysators verwendet, die Temperatur konstant auf 35°C gehalten und mit LEDs der Wellenlänge 365 nm belichtet* – Die Belichtungsdauer wurde je nach Substrat zwischen 20 Stunden und 65 Stunden variierte.

## 7.1.2 Substratbreite – verschiedene Alkohole

Aufgrund der einfachen Handhabung und der großen Effizienz der photoredoxkatalytischen Methoxylierung, wurde die Substratbreite durch strukturell unterschiedliche Alkohole erweitert. Darunter befinden sich Struktur motive wie unterschiedlich lange oder verzweigte aliphatische Ketten (**50-52**) oder gesättigte Zyklen (**53**), aber auch funktionelle Gruppen, wie Alkene (**54**), Cyanide (**55**) und Alkine (**56**).

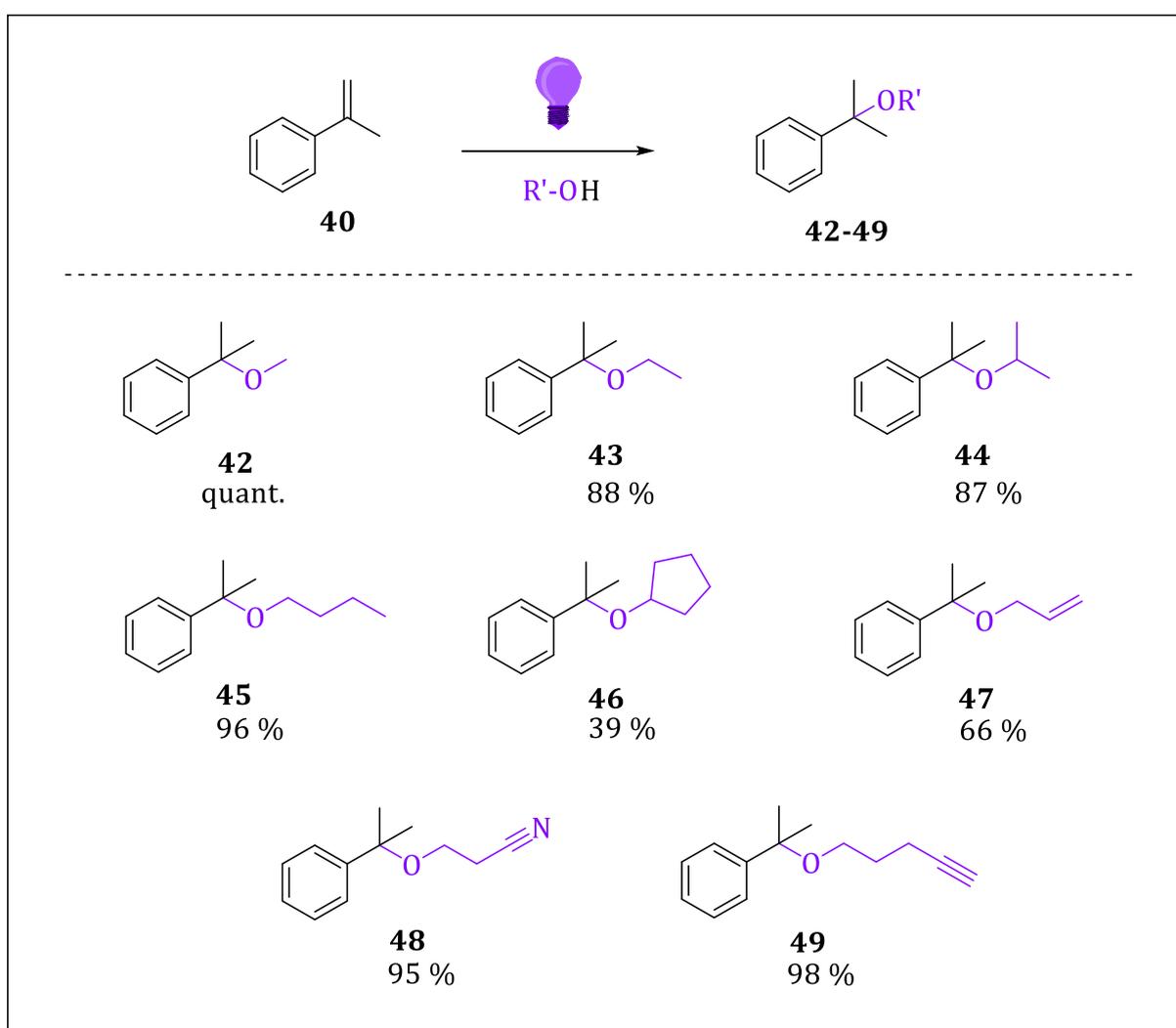


Abbildung 49: Verschiedene Produkte **42** – **49** der photoredoxkatalytischen Einführung strukturell unterschiedlicher Alkohole **50** – **56** an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**). 10 mol%  $N^iBu_2$ -APTA, AlkOH **50** – **56**, 35 °C, 365 nm, 65 h, 39 % - > 99 %.

Offensichtlich werden die Reaktionsbedingungen von einer Vielzahl an unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die typischerweise in Gegenwart von intermediären Radikalen instabil sind, toleriert. Nur die Hydroxygruppe des Alkohols ist an der nukleophilen Addition beteiligt und **nicht** an der **Aktivierung des Substrats**, weshalb durch diese Methode eine Vielzahl an unterschiedlichen Alkoholen eingeführt werden können. Ausschließlich die elektronischen Eigenschaften, die Nukleophilie und die Sterik der Alkohole könnte einen Einfluss auf die Reaktion und die entsprechenden Ausbeuten nehmen. Dabei sollten Alkohole mit wenig verzweigten aliphatischen Ketten und mit einer hohen Nukleophilie gute Ausbeuten erzielen.

Da sich **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** in den vorherigen Experimenten als besonders geeignet erwiesen hat, wurde im Folgenden ausschließlich dieser Katalysator eingesetzt. Dazu wurden 170 mM  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 10 mol% **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA**, 2.00 Äquivalente des entsprechenden Alkohols und 0.75 mL Acetonitril als Lösungsmittel verwendet.

Neben den gewünschten Produkten konnten bei vielen Katalysen mehrere Nebenprodukte in der GC-MS beobachtet werden. Trotz Variation der Alkohole wurden die gleichen Nebenprodukte detektiert. Durch verschiedenen Kontrollreaktionen konnten die unerwünschten Nebenprodukte auf eine Reaktion des Lösungsmittels Acetonitril mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) zurückgeführt werden. Abbildung 50 zeigt die GC-MS-Chromatogramme der Photoredoxkatalyse mit 3-Hydroxypropionitril (**55**), welche diese Hypothese stützen. Das obere, rote Chromatogramm zeigt das Gemisch aus der Katalyse von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 3-Hydroxypropionitril (**55**) und dem Lösungsmittel Acetonitril. Es ist nicht nur das Produktsignal bei  $t_R = 7.40$  min zu beobachten, sondern auch zwei zusätzliche Signale bei  $t_R = 3.70$  min und  $t_R = 9.95$  min. Im mittleren, grünen Chromatogramm, welches das Produktgemisch aus der Katalyse ohne MeCN als LM zeigt, ist ausschließlich das Produktsignal zu erkennen. Für die Reaktion ohne die Zugabe eines Alkohols sind nur die beiden Signale der Nebenprodukte zu beobachten. In einem Kontrollexperiment ohne die Zugabe von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) konnten keinerlei Umsatz, Nebenprodukte oder Zerfallsprodukte detektiert werden.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass Acetonitril eine photochemische Reaktion mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) eingeht.

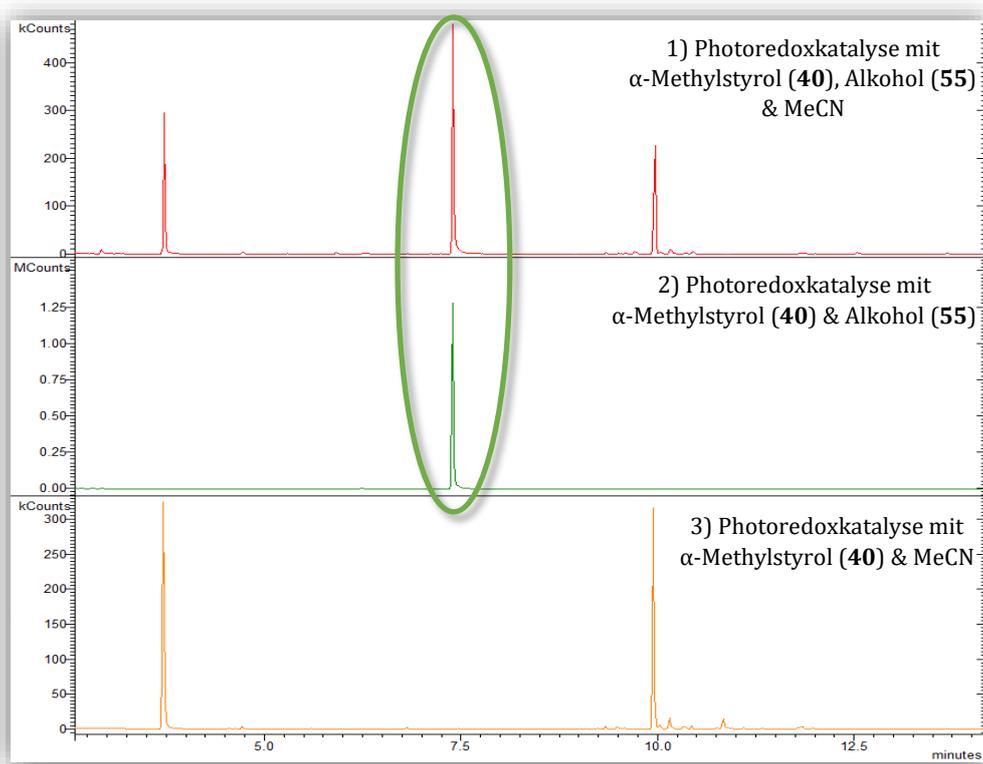


Abbildung 50: GC-MS-Chromatogramme verschiedener Produktgemische mit 3-Hydroxypropionitril (55) und  $\alpha$ -Methylstyrol (40), Produktsignal grün umrandet.

Die Arbeitsgruppe um HUANG konnte in Studien mit einem elektrochemischen Versuchsaufbau die Erzeugung von  $sp^3$ -C-Radikalspezies aus Acetonitril nachweisen. Die Autoren beschreiben im postulierten Mechanismus die Oxidation von MeCN innerhalb eines Elektronen-Rücktransfers und eine anschließende Deprotonierung sowie eine Radikal-Dimerisierung.<sup>[140]</sup>

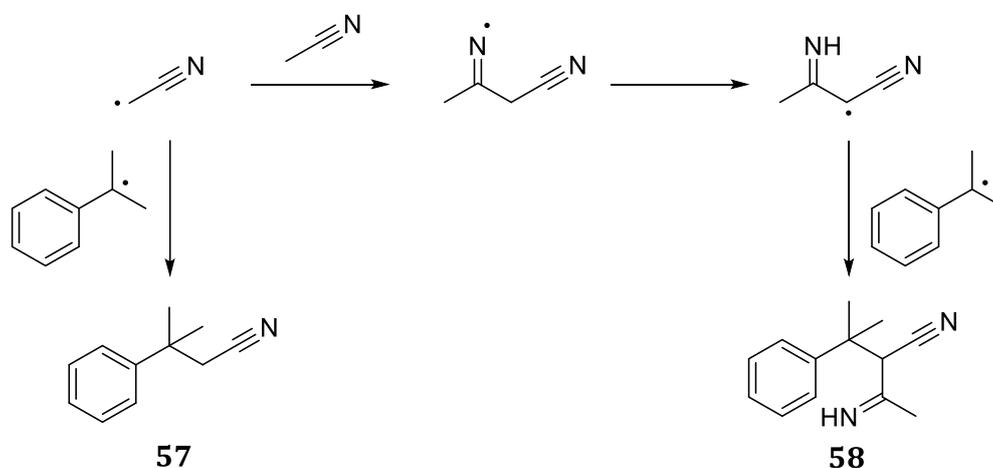


Abbildung 51: Strukturvorschlag für die möglichen Produkte 57 und 58 der photochemische Reaktion von Acetonitril mit  $\alpha$ -Methylstyrols (40) nach HUANG et al..

## PHOTOREDOXKATALYSE

Bezogen auf die photoredoxkatalytische Alkoxylierung des  $\alpha$ -Methylstyrols (**40**) kann es nach Bildung dieser Radikal-Spezies des MeCN und entsprechender Umlagerung zu einer Reaktion kommen. Der Nachweis über zwei Signale bei  $t_R = 3.70$  min und 9.95 min im Chromatogramm deutet auf die zwei unterschiedlichen Radikale-Spezies hin. Die Strukturvorschläge der möglichen Verbindungen sind in Analogie zu HUANG et al. in Abbildung 51 dargestellt.

Die Katalysen, mit Ausnahme von 4-Penti-1-nol (**56**), wurden direkt in den entsprechenden Alkoholen durchgeführt, um die unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel MeCN zu vermeiden. Da es sich in den meisten Fällen um wasserlösliche oder leicht siedende Alkohole handelte, konnten diese nach der Reaktion leicht unter vermindertem Druck oder durch gründliches Waschen, mit wässrigen Lösungen und anschließender Extraktion mit Essigsäureethylester, entfernt werden. Der enorm hohe Umsatz und die entsprechend hohen Ausbeuten, machen eine weitere Aufarbeitung der Rohlösung hinfällig und unterstreichen die Effektivität der beschriebenen Katalyse.

Die detaillierten Katalysebedingungen für die Produkte **43** - **45** wurden in folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 10: Bedingungen für die photoredoxkatalytische Alkoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) mit EtOH (**50**), *i*PrOH (**51**) und *n*-BuOH (**52**). 10 mol% **N<sup>o</sup>Buz-APTA**, 35 °C, 365 nm, 65 h, < 5 % - 96 %.

	<b>c(40) / mM</b>	<b>Alkohol</b>	<b>Produkt</b>	<b>Ausbeute / %</b>
<b>[1]</b>	85	<b>50</b>	<b>43</b>	60 <sup>a)</sup>
<b>[2]</b>	85	<b>51</b>	<b>44</b>	31 <sup>a)</sup>
<b>[3]</b>	85	<b>52</b>	<b>45</b>	<5 <sup>a)</sup>
<b>[4]</b>	210	<b>50</b>	<b>43</b>	<b>88</b>
<b>[5]</b>	210	<b>51</b>	<b>44</b>	<b>87</b>
<b>[6]</b>	210	<b>52</b>	<b>45</b>	<b>96</b>
<b>[7]</b>	210	<b>50</b>	<b>43</b>	0 <sup>b)</sup>
<b>[8]</b>	210	<b>51</b>	<b>44</b>	0 <sup>b)</sup>
<b>[9]</b>	210	<b>52</b>	<b>45</b>	0 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt, <sup>b)</sup> ohne Katalysator oder ohne Belichtung.

## PHOTOREDOXKATALYSE

Die Ausbeuten für diese Alkoxylierungen liegen zwischen 87 % und 96 %. Auch in diesem Fall konnte durch die Verringerung des Katalysevolumens von 4 mL auf 0.75 mL die Ausbeute gesteigert werden. Im Fall von *n*-Butanol (**52**) konnte die Erhöhung der Konzentration die Ausbeute von anfänglich weniger als 5 % auf nahezu quantitativ steigern.

Neben den aliphatischen Ketten wie in Ethanol (**50**) oder Isopropanol (**51**) wurde das sterisch gehinderte Cyclopentanol (**53**) verwendet.

---

Tabelle 11: Bedingungen für die photoredoxkatalytische Alkoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) mit Cyclopentanol (**53**). 10 mol% **N**Bu<sub>2</sub>-APTA, 35 °C, 365 nm, 65 h, 21 % - 39 %.

	<b>c(40) / mM</b>	<b>Alkohol</b>	<b>Produkt</b>	<b>Ausbeute / %</b>
<b>[1]</b>	170	<b>53</b>	<b>46</b>	21 <sup>a), b), c)</sup>
<b>[2]</b>	210	<b>53</b>	<b>46</b>	<b>39</b>
<b>[3]</b>	210	<b>53</b>	<b>46</b>	0 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Lösungsmittel MeCN, <sup>b)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt, <sup>c)</sup> Nebenprodukte durch MeCN via GC-MS beobachtet, <sup>d)</sup> ohne Katalysator oder ohne Belichtung.

Durch die geringe Polarität und den vergleichsweise hohen Siedepunkt von Cyclopentanol (**53**) führten die bisherigen Aufreinigungsprotokolle nicht zu einer sauberen Isolation des Produkts **46**. Auch durch das Verwenden verschiedener basischer Waschlösungen (NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 3 M NaOH-Lsg.) konnte keine zufriedenstellende Reinheit erreicht werden. Aus diesem Grund wurde das Rohprodukt durch eine Filtersäulenchromatographie mit Toluol als Laufmittel aufgereinigt, um das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 39 % zu erhalten. Die relativ geringe Ausbeute im Vergleich zu den restlichen Alkoholen (MeOH, **50** – **52**) ist durch die sterische Hinderung des Cyclopentans zu begründen.

Um die Toleranz weiterer funktioneller Gruppen gegenüber der photoredoxkatalysierten Alkoxylierungsmethode zu beweisen, wurden die Alkohole Prop-2-en-1-ol (**54**), 3-Hydroxypropionitril (**55**) und Pent-4-in-1-ol (**56**) für die Alkoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) verwendet.

Tabelle 12: Bedingungen für die photoredoxkatalytische Alkoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) mit Prop-2-en-1-ol (**54**), 3-Hydroxypropionitril (**55**) und Pent-4-in-1-ol (**56**). 10 mol%  $N^iBu_2$ -APTA, 35 °C, 365 nm, 65 h, 17 % - 98 %.

	c ( <b>40</b> ) / mM	Alkohol	LM	Produkt	Ausbeute / %
[1]	170	<b>54</b>	MeCN	<b>47</b>	41 <sup>a), b)</sup>
[2]	170	<b>55</b>	MeCN	<b>48</b>	17
[3]	260	<b>56</b>	MeCN	<b>49</b>	98
[4]	210	<b>54</b>	-	<b>47</b>	66
[5]	210	<b>55</b>	-	<b>48</b>	95
[6]	260	<b>56</b>	-	<b>49</b>	61
[7]	210	<b>54</b>	-	<b>47</b>	0 <sup>c)</sup>
[8]	210	<b>55</b>	-	<b>48</b>	0 <sup>c)</sup>
[9]	260	<b>56</b>	MeCN	<b>49</b>	0 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt, <sup>b)</sup> Nebenprodukte durch MeCN via GC-MS beobachtet, <sup>c)</sup> ohne Katalysator oder ohne Belichtung.

Neben der quantitativ ablaufenden Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) konnten die Produkte **47** - **49** der Alkoxylierung mit *n*-Butanol (**52**), 3-Hydroxypropionitril (**55**) und 4-Penti-1-nol (**56**) in sehr hohen Ausbeuten erhalten werden. Trotz der Dreifachbindung (**56**) oder Nitrilgruppe (**55**), sind die Ausbeuten für diese Alkohole nahezu identisch im Vergleich zu dem Produkt **45** des unfunktionalisierten *n*-Butanols (**52**). Die lange aliphatische Kette zwischen der funktionellen Gruppe und der Hydroxygruppe führt vermutlich zu einer geringen Beeinflussung und sorgt für die vergleichbaren Ausbeuten. Die Alkoxylierung mit 4-Penti-1-ol (**56**) wurde trotz der obigen Beobachtung in Acetonitril durchgeführt. Der Ansatz in reinem Alkohol konnte Ausbeuten von 61 % erreichen, wogegen die Katalyse mit Acetonitril als Lösungsmittel eine Ausbeute von 98 % ergab, siehe Katalyse [3] und [6]. Die Reaktion von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) und 4-Penti-1-ol (**56**) eignet sich durch die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel hervorragend für die Benutzung eines Durchflussreaktors.

Um einen Vergleich zwischen *Batch*-Experimenten und den Experimenten in einem Durchflussreaktor anstellen zu können, wurden jeweils zwei Proben mit identischen Bedingungen vorbereitet.

Tabelle 13: Vergleich zwischen *Batch*- und Durchflussexperimenten am Beispiel der photoredoxkatalysierten Pentinoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 180 mM **40**, 1.00 mL MeOH, 35 °C, 365 nm, 47 % & 56 %.

	Zeit/ h	Ausbeute/ %
Durchflussreaktor	5	47
<i>Batch</i> -Experimente	65	56

Die Vergrößerung der Oberflächenbestrahlung durch den Durchflussreaktor konnte die Belichtungszeit von 65 Stunden auf 5 Stunden verkürzen. Hier wird die Bedeutsamkeit des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses bei Belichtungsexperimenten sichtbar.

Neben den katalytischen Experimenten wurden klassisch-synthetische Wege zur Herstellung von Verbindung **49** verfolgt. Dabei sollte  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) durch Säuren wie *p*-Toluolsulfonsäure oder Schwefelsäure aktiviert und anschließend 4-Pentin-1-ol (**56**) addiert werden. In einem weiteren Versuch wurde 2-Phenylpropan-2-ol (**59**) mit NaH deprotoniert und im Anschluss sollten verschiedene 5-Halogenpent-1-ine nukleophil addiert werden, um das gewünschte Produkt **49** herzustellen. In allen durchgeführten Varianten konnte kein Produkt isoliert werden. Das unterstreicht erneut die große Relevanz der photoredoxkatalytischen Alkoxylierung.

### 7.1.3 Substratbreite – säurelabile funktionelle Gruppen

---

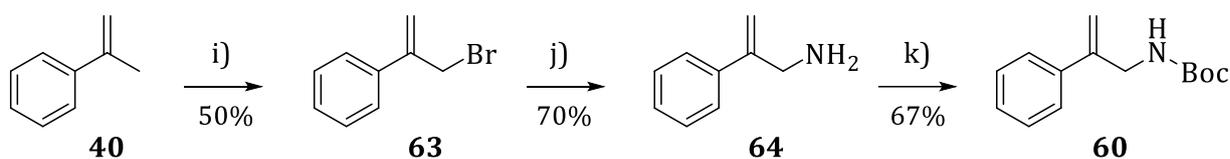
Klassischerweise werden Olefine durch starke Säuren aktiviert<sup>[141]</sup>, sodass sie mit Alkoholen zu Produkten mit MARKOVNIKOV-Orientierung reagieren können. Ein wichtiges Merkmal der photoredoxkatalytischen Methode ist die Tatsache, dass keine Zusätze, wie Basen oder Säuren, zur Aktivierung benötigt werden. Dadurch kann die nukleophile Addition von säure- oder basenlabilen Gruppen an Olefine ermöglicht werden. Das eröffnet völlig neue Synthesewege.

Die Schutzgruppen stellen in der organischen Chemie und auch in der Biochemie einen essenziellen Teilbereich für eine erfolgreiche Synthese dar.<sup>[142-143]</sup> Vor allem bei der Synthese von speziellen Verbindungsklassen mit sich wiederholenden funktionellen Gruppen haben sich Schutzgruppen etabliert.<sup>[144]</sup> Durch das Einführen von Schutzgruppen an Hydroxy- oder Aminogruppen können viele unerwünschte Nebenreaktionen verhindert werden, was bei der Naturstoff- oder Peptidsynthese eine bedeutende Rolle einnimmt.<sup>[145-147]</sup> Ein großer Vorteil dieser Schutzgruppen ist das einfache Entschützen durch saure oder basische Bedingungen.<sup>[148-149]</sup> Für bestimmte Reaktionen ist diese einfache Entschützung allerdings ein großer Nachteil. Zum Verhängnis kann die einfache Abspaltung werden, wenn Boc-geschützte Alkohole in säurekatalysierten Reaktionen verwendet werden sollen, beispielsweise bei der Addition von Alkoholen unter Aktivierung des Olefins mit *p*-TsOH oder Schwefelsäure.<sup>[150]</sup> Durch die Säure kann der Alkohol zwar an das Olefin gebunden werden, allerdings unter Abspaltung der Boc-Schutzgruppe. Über die photoredoxkatalysierte Alkoxylierung sollte es zu keiner Entschützung kommen und die Boc-Schutzgruppe wurde weiterhin intakt bleiben.

Die photoredoxkatalysierte Methoxylierung von *tert*-Butyl-(2-phenylallyl)carbammat (**60**) und die Reaktion von 3-(Boc-amino)-1-propanol (**61**) und  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) zu *tert*-Butyl-(3-((2-phenylpropan-2-yl)oxy)propyl)carbammat (**62**) zeigen, dass diese Art der Katalyse für säurelabilen Substrate bzw. Alkohole gut geeignet ist.

*tert*-Butyl-(2-phenylallyl)carbammat (**60**) musste ausgehend von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) zunächst synthetisch hergestellt werden, Abbildung 52. Das gewünschte Produkt, welches anschließend photochemisch methoxyliert wurde, ist in Anlehnung an das bereits mehrfach verwendete Substrat  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) gewählt.

I) Synthese - Boc-geschütztes Olefin



II) Katalyse - photochemische Methoxylierung

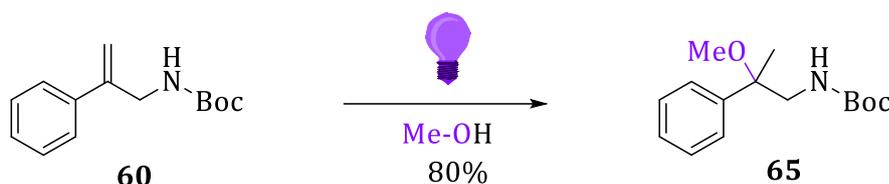


Abbildung 52: I) Synthese von *tert*-Butyl-(2-phenylallyl)carbamat (**60**). i) 1.00 Äq.  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 1.15 Äq. NBS,  $\text{CHCl}_3$ , 22 h, 73 °C, 50 %, j) 1.00 Äq. **63**, 1.06 Äq.  $\text{NaN}_3$ , 1.50 Äq.  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ , 20 h, RT, 70 %, k) 1.00 Äq. **64**, 2.00 Äq.  $\text{NEt}_3$ , 1.10 Äq.  $\text{Boc}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$ , ü.N., 0 °C, 67 %. II) Photoredoxkatalytische Methoxylierung von *tert*-Butyl-(2-phenylallyl)carbamat (**60**). 10 mol% **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA**,  $\text{MeOH}$ , 65 h, 35 °C, 365 nm, 80 %.

Zunächst wurde  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) mit NBS bromiert und anschließend mit  $\text{NaN}_3$  *in situ* azidiert und zum primären Amin reduziert. In einem finalen Schritt wurde das Amin einfach mit Boc geschützt. Die Ausbeuten der einzelnen Syntheseschritte lagen jeweils bei  $\geq 50$  %, über alle drei Schritte betrug die Ausbeute 24 %.

Das über diese Syntheseroute gewonnene *tert*-Butyl-(2-phenylallyl)carbamate (**60**) wurde anschließend in einer photochemischen Reaktion methoxyliert, Abbildung 52 II), unten. Es wurde Methanol als Lösungsmittel verwendet, welches nach der Belichtung unter vermindertem Druck einfach entfernt werden konnte. Der, in Methanol, schwer lösliche Photoredoxkatalysator **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** wurde vor dem Entfernen des LMs durch Filtration von der Katalyselösung abgetrennt. Das gewünschte Produkt konnte anschließend über eine Filtersäurechromatographie mit Essigsäureethylester in einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.

Für diese Katalyse wurden unterschiedliche Konzentrationen des Substrats verglichen. Durch die Verringerung des Lösungsmittelvolumens von 1.00 mL auf 0.75 mL konnte die Ausbeute um knapp 10 % gesteigert werden. Entscheidend für eine höhere Ausbeute bei

gleich langer Belichtungsdauer ist das Verhältnis zwischen der belichteten Oberfläche und dem Gesamtvolumen der Lösung, welches bei kleineren Volumina günstiger ausfällt. In Tabelle 14 sind die Ausbeuten der genannten Ansätze zusammengefasst.

Tabelle 14: Ausbeuten der photoredoxkatalytischen Methoxylierung von *tert*-Butylphenylallylcarbammat (**60**). 10 mol% *N*Bu<sub>2</sub>-APTA, 35 °C, 365 nm, 65 h, 72 % - 80 %.

	c( <b>60</b> ) / mM	Ausbeute / %
[1]	180	72
[2]	240	80

Weiterhin konnte eine Reaktion von 3-(Boc-amino)-1-propanol (**61**) und  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) zu *tert*-Butyl-(3-((2-phenylpropan-2-yl)oxy)propyl)carbammat (**62**) durchgeführt werden. Dies zeigt, dass nicht nur Boc-geschützte Substrate, sondern auch Alkohole in einer photoredoxkatalysierten Reaktion an Olefine addiert werden können. Die Reaktion ist in Abbildung 53 dargestellt.

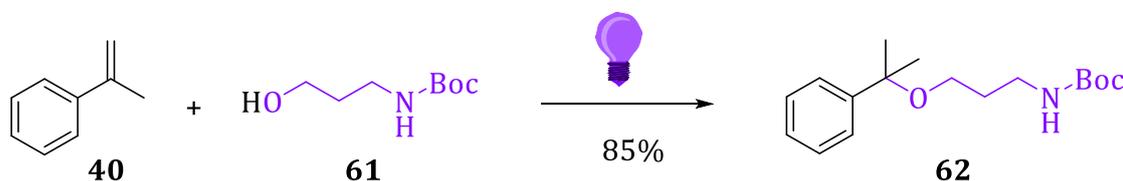


Abbildung 53: Photoredoxkatalytische Alkoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) mit 3-(Boc-amino)-1-propanol (**61**) zu *tert*-Butyl-(3-((2-phenylpropan-2-yl)oxy)propyl)carbammat (**62**). 1.00 Äq.  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 2.00 Äq. 3-(Boc-amino)-1-propanol (**61**), 10 mol% *N*Bu<sub>2</sub>-APTA, MeCN, 35 °C, 365 nm, 65 h, 85 %.

Aufgrund der hohen Viskosität des geschützten 3-(Boc-amino)-1-propanols (**61**) wurde für diese Reaktion Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Die Reaktionsmischung wurde aufgrund des hohen Siedepunkts und der schlechten Wasserlöslichkeit von Verbindung **61** nach der Belichtung filtriert und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt. Das isolierte Produkt konnte in einer Ausbeute von 85 % als gelbes Öl erhalten werden.

Die synthetische Bedeutung dieser beiden erfolgreichen Reaktionen ist offensichtlich. Durch die Toleranz der säurelabilen Alkohole und Olefine gegenüber der

## PHOTOREDOXKATALYSE

photoredoxkatalytischen Reaktion könnten in zukünftigen Arbeiten organische Synthesewege durch die einfach durchzuführende Photoredoxkatalyse ersetzt werden. Durch die Möglichkeit der *late stage functionalization* eröffnen sich für die *De-novo*- bzw. Totalsynthese, Naturstoffsynthese und die Arzneimittelforschung neue Zugänge, da keine Rücksicht auf Schutzgruppen oder funktionelle Gruppen genommen werden muss.<sup>[151-152]</sup> Beispielsweise wird in Abschnitten der Tocopherol- bzw. Tocotrienol- Synthese (Grundbaustein von Vitamin E) der Ringschluss zum Chroman aufwendig oder über mehrere Stufen durchgeführt.<sup>[153-155]</sup> Durch die Möglichkeit der photoredoxkatalytischen nukleophilen Alkoxylierung könnten die Syntheseschritte zu einem zusammengefasst und die Herstellung erleichtert werden.

## 7.1.4 Substratbreite – aliphatische Olefine

---

Durch das schwache Redoxpotential literaturbekannter Photoredoxkatalysatoren war es bislang kaum möglich, Olefine mit einem Reduktionspotential  $< -2.5$  V photochemisch zu aktivieren. Die neu substituierten *N*-Arylphenothiazine **1 – 9** erlangen, vor allem durch eine Aminofunktionalisierung in **6 – 8**, optoelektronische Eigenschaften die bisher noch kaum bekannt waren. Die aminofunktionalisierten APTA **6 – 8** lassen die Hypothese zu, dass ein Eielektronentransfer nicht nur auf weniger substituierte Olefine, sondern auf aliphatische Alkene möglich sein könnte. Vor allem die Abschätzung über die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_{ET}$  und der errechnete exergonische photoinduzierte Elektronentransfer zeigen das. Auf dieser Grundlage wurden photoredoxkatalytische Methoxylierungen an 2-Methylhex-1-en (**66**), 2-Methylhept-1-en (**67**), Methylcyclopentan (**68**), 1-Methylcyclopent-1-en (**69**) und 1-Methylcyclohex-1-en (**70**) durchgeführt.

Für eine exakte Identifizierung der Produkte dieser Katalyseexperimente wurden die entsprechenden Ether klassisch-synthetisch hergestellt und mit den katalytischen Produkten verglichen. Über die Retentionszeit ( $t_R$ ) und die molaren Massen konnten alle Produkte der Katalyse eindeutig identifiziert werden. Die klassisch-synthetische Route zu den photoredoxkatalytisch hergestellten Ethern erfolgte in allen Fällen über eine WILLIAMSONSCHE Ethersynthese<sup>[156-158]</sup>, bei welcher, ausgehend von Alkoholen, zuerst mit NaH deprotoniert wurde, sodass das entsprechende Alkoholat entsteht, um im Anschluss mit MeI zu methylieren. Die Produkte **71 – 74** wurden für die Produktidentifikation via Co-Injektion in der GC-MS und für Konzentrationsreihen zur Ausbeutebestimmung via GC verwendet.

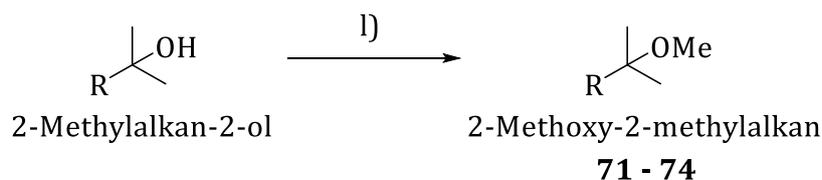


Abbildung 54: Syntheschema der WILLIAMSONSCHE Ethersynthese zu **71 – 74**. 1) 1.00 Äq Methanol, 2.00 Äq. NaH, 1.50 Äq. MeI, THF, RT, ü.N., 32 – 99 %.

## PHOTOREDOXKATALYSE

Für die Reaktionen kann, auch bei aliphatischen Alkenen, der postulierte Mechanismus aus Abbildung 46 herangezogen werden.

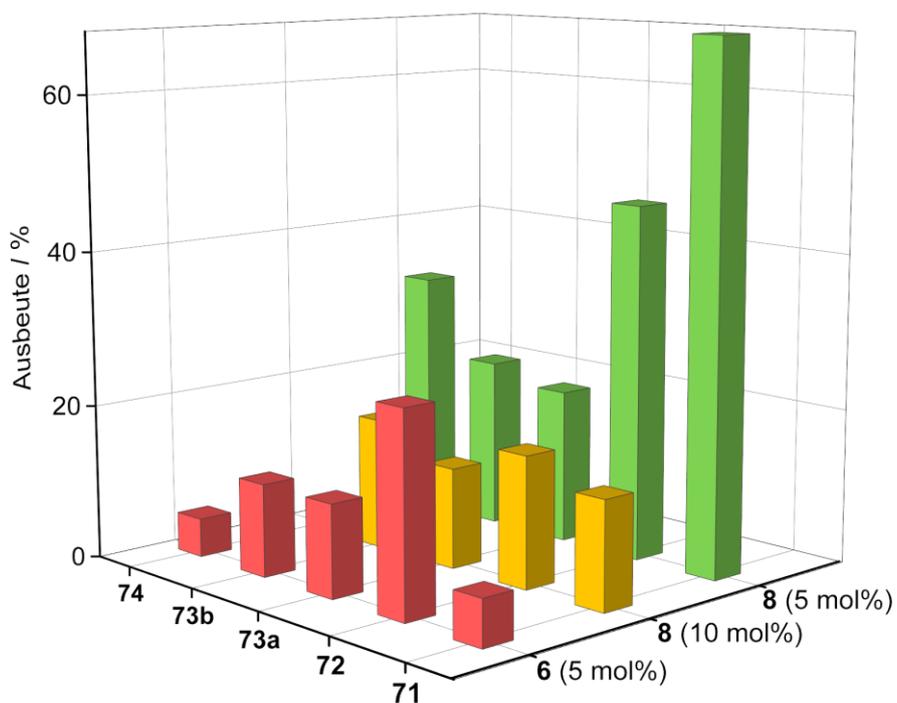
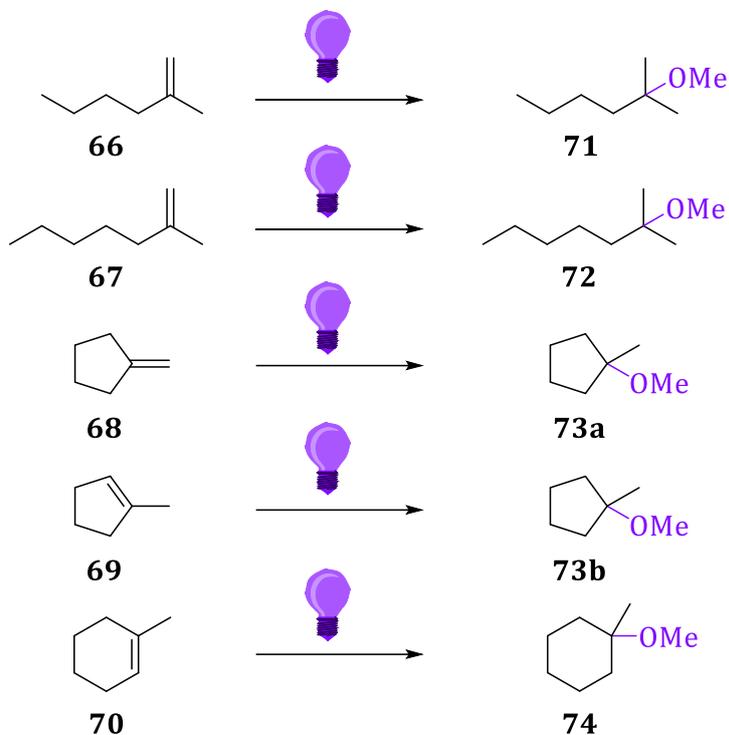


Abbildung 55: Darstellung der photoredoxkatalytischen Methoxylierung von aliphatischen Olefinen **66** – **70** (oben), Ausbeute der dargestellten Photoredoxkatalysen zu **71** – **74** (unten).

Bei einer genauen Betrachtung der freien Enthalpieänderung  $\Delta G_{ET}$  aus Kapitel 6, ist ersichtlich, dass sich die Verbindungen **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA**, **SMe-APTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** durch ihre stark reduzierenden Eigenschaften von -2.9 V und -3.0 V im angeregten Zustand für den photoinduzierten Elektronentransfer auf aliphatische Olefine, mit einem Reduktionspotential von nahezu -3.0 V, eignen könnten. Zwar konnten für die jeweiligen pET auf diese wenig aktivierten Substrate lediglich endergonische Reaktionsverläufe errechnet werden, allerdings liegen diese sehr knapp an der Grenze zu exergonischen Reaktionsverläufen. Da es sich bei der REHM-WELLER-Gleichung in erster Linie um eine Abschätzung handelt wurde die erfolgreiche Methoxylierung von aliphatischen Olefinen vermutet. In Vorexperimenten mit dem potentiellen Katalysator **SMe-APTA** wurde kein Umsatz erreicht. Dieser Umstand ist womöglich auf die sehr geringe Absorption von **SMe-APTA** und den entsprechend niedrigen Extinktionskoeffizienten bei 365 nm zurückzuführen, siehe Tabelle 2. Mit dem potentiellen Katalysator **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA** konnten für die obigen Photoredoxkatalysen schlechte Ausbeuten von < 3 % nachgewiesen werden. Aus Abbildung 55 ist zu entnehmen, dass die Reaktionen mit den Katalysatoren **NMe<sub>2</sub>-APTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** erfolgreich war. Die Katalysen wurden direkt in Methanol belichtet und die Konzentration des jeweiligen Alkens betrug zwischen 180 mM und 240 mM. Die Menge des Katalysators wurde auf 10 mol% und 5 mol% beschränkt. Für die Kontrollexperimente wurden Katalyselösungen ohne die Zugabe von Katalysatoren belichtet und Reaktionsmischungen mit Katalysator im Dunkeln gerührt. In allen Kontrollexperimenten konnten weder in GC-MS- oder GC-Chromatogrammen noch im NMR-Spektren Hinweise auf die Produkte **71** - **74** detektiert werden. Die Verfahren zur Ausbeutebestimmung sind in Kapitel 9 beschrieben.

Im Vergleich zu den Katalyseexperimenten mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) sind die Ausbeuten deutlich geringer, siehe Tabelle 15. Durch eine Verlängerung der Belichtungszeit konnten die Ausbeuten um bis zu 50 % gesteigert werden. Bis auf die Katalyse mit dem Substrat 2-Methylhex-1-en (**66**), welche eine Ausbeute von knapp 70 % erreicht, liegen alle anderen Ausbeuten unter 50 %.

## PHOTOREDOXKATALYSE

 Tabelle 15: Ausbeuten und Bedingungen der photoredoxkatalytischen Methoxylierung aliphatischer Alkene, 2-Methylhex-1-en (**66**), 2-Methylhept-1-en (**67**), Methylencyclopentan (**68**), 1-Methylcyclopent-1-en (**69**) und 1-Methylcyclohex-1-en (**70**).

	Katalysator	Beladungsgrad / mol%	Substrat	c(Substrate) / mM	Zeit / h	Ausbeute / %
[1]	NMe <sub>2</sub> -APTA	5	<b>66</b>	180	65	6
[2]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	<b>66</b>	200	65	14
[3]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	<b>66</b>	200	185	68
[4]	NMe <sub>2</sub> -APTA	5	<b>67</b>	180	65	26
[5]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	<b>67</b>	180	65	17
[6]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	<b>67</b>	180	185	46
[7]	NMe <sub>2</sub> -APTA	5	<b>68</b>	240	65	12
[8]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	<b>68</b>	240	65	12
[9]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	<b>68</b>	240	185	20
[10]	NMe <sub>2</sub> -APTA	5	<b>69</b>	240	65	12
[84]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	<b>69</b>	240	65	17
[159]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	<b>69</b>	240	185	22
[160]	NMe <sub>2</sub> -APTA	5	<b>70</b>	200	65	5
[161]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	<b>70</b>	200	185	32
[84]	-	-	<b>66 - 70</b>	180-240	65-185	0
[95]	NMe <sub>2</sub> -APTA	10	<b>66 - 70</b>	180-240	65-185	0 <sup>a)</sup>
[162]	N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	<b>66 - 70</b>	180-240	65-185	0 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> ohne Katalysator oder ohne Belichtung.

Die Vermutung, dass der Einelektronentransfer von Photoredoxkatalysator auf die aliphatischen Alkene durch die geringen Reduktionspotentiale von  $< -3.0$  V, wenig effizient verlaufe und damit Ausbeute limitiere, liegt nahe.

Durch die Korrelation von Reaktionsgeschwindigkeit und  $\Delta G_{ET}$  nach der MARCUS-Theorie<sup>[163-165]</sup> ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei (nahezu) endergonischen Enthalpiebilanzen so herabgesetzt, dass eine längere Belichtungsdauer einen positiven Einfluss auf die Ausbeute hat. Für die Werte von  $\Delta G_{ET}$  dieser Reaktion siehe Tabelle 7 und Abbildung 44.

## 7.1.5 Reduktion von Dreifachbindungen

Seit Beginn des 21. Jahrhunderts haben sich Gold-Verbindungen als  $\pi$ -Lewis saure Komplexe und damit leistungsstarke Katalysatoren für organische Reaktionen bewährt.<sup>[166-168]</sup> Beispielsweise können nukleophile Addition an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen durch Gold-Verbindungen katalysiert werden. Die Arbeitsgruppe um GLORIUS veröffentlichte Forschungen zur dualen Katalyse von Gold-Verbindungen in Kombination mit Photoredoxkatalyse und Rutheniumkatalysatoren.<sup>[169-170]</sup> In deren Arbeiten werden Dreifachbindungen hydrofunktionalisiert, indem der Goldkomplex an die Dreifachbindung koordiniert. Anschließend kommt es zur nukleophilen Addition und in einem letzten Schritt zur Protonierung und Demetallierung. Gold-Komplexe haben allerdings entscheidende Nachteile gegenüber organischen Chromophoren – sie sind nicht besonders kostengünstig und wenig nachhaltig, wodurch die Verwendung organischer Verbindungen, Gold-Komplexe überflüssig machen würde.

Mit den aminofunktionalisierten *N*-Arylphenothiazine **6** – **8** eröffnet sich die Möglichkeit die Gold-Komplexe in Kombination mit Ruthenium-Verbindungen durch organische Chromophore zu ersetzen. Um in diese neuen Dimensionen der Photoredoxkatalyse eintauchen zu können, wurde getestet, ob sich Diphenylacetylen (**75**) in einer photochemischen Reaktion durch **N<sup>i</sup>Buz-APTA** aktivieren lässt. Das Reduktionspotential von Diphenylacetylen (**75**) liegt zwischen  $E_{\text{red}} = -2.26 \text{ V}$  und  $-2.14 \text{ V}$  gemessen gegen SCE.<sup>[171-172]</sup> Abbildung 56 zeigt die mögliche Reaktion.

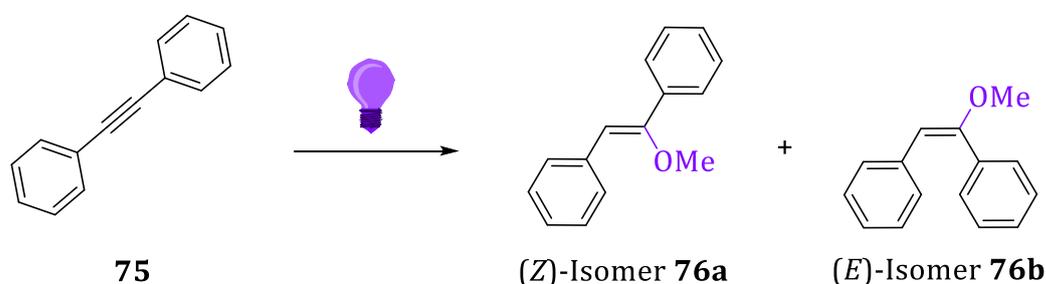


Abbildung 56: Mögliche Reduktion von Dreifachbindungen durch photoredoxkatalysierte Methoxylierung am Beispiel von Diphenylacetylen (**75**). Produkte in (*Z*)- bzw. cis (**76a**) - oder (*E*)- bzw. trans (**76b**) - Anordnung.

Die Abschätzung der freien Enthalpieänderung mit den *N*-Arylphenothiazinen **6 - 8** beträgt mindestens -0.18 eV und deutet auf einen exergonischen Reaktionsverlauf hin. Aus optischer, elektronischer und thermodynamischer Sicht sollte die Reduktion von Diphenylacetylen (**75**) mit **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** möglich sein. Aus Diphenylacetylen (**75**) als symmetrisches Substrat würde sowohl das (*Z*)-Isomer - **76a**, (*Z*)-(1-Methoxyethen-1,2-diyl)dibenzol als auch das (*E*)-Isomer - **76b**, (*E*)-(1-Methoxyethen-1,2-diyl)dibenzol entstehen. In diesem Fall ist die Orientierung nach MARKOVNIKOV irrelevant. Für eine eindeutige Analyse via GC-MS, GC und NMR-Spektroskopie wurden die Produkte der Katalyse auf klassisch-synthetischem Weg hergestellt.<sup>[173]</sup> Ausgehend von Diphenylacetylen (**75**) wurde unter sehr harschen Bedingungen mit der <sup>t</sup>Bu-P<sub>4</sub>-Base und Methanol gearbeitet. Die Synthese lieferte sowohl das (*Z*) als auch das (*E*)-Isomer in einem Verhältnis von nahezu 1:1. In Abbildung 57 sind die analytischen Daten, welche für eine Identifizierung der Rohkatalyselösung relevant sind, zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass sich die Retentionszeiten (*t<sub>R</sub>*) der verschiedenen Isomere, sowohl in GC-MS als auch in der GC deutlich voneinander unterscheiden. Die Differenz von *t<sub>R</sub>* liegt in beiden Messmethoden bei über einer Minute.

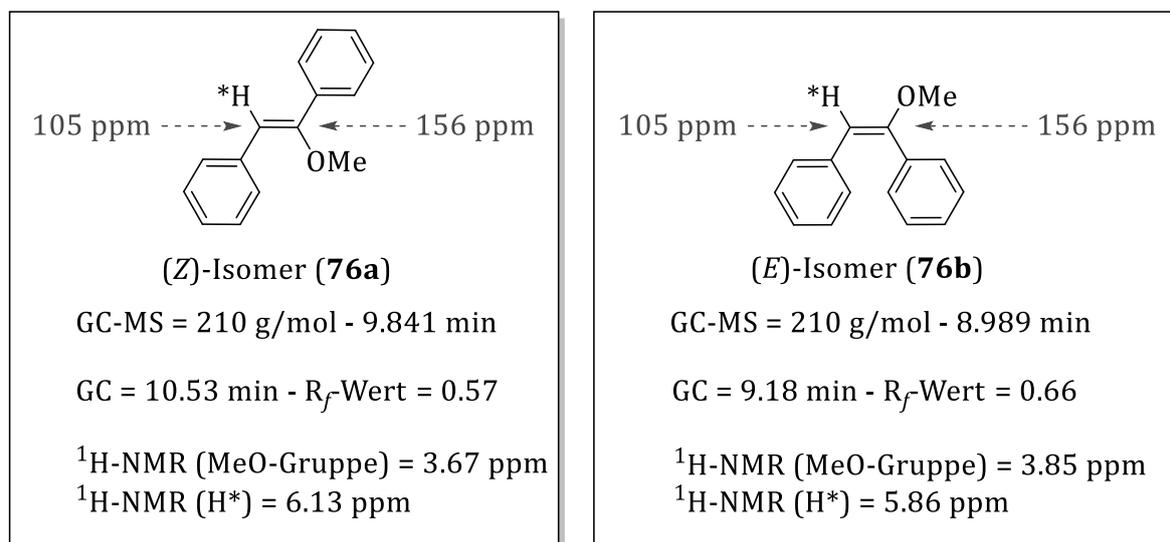


Abbildung 57: Relevante Analytik der synthetisch hergestellten Isomere, (*Z*)-/(*E*)-(1-Methoxyethen-1,2-diyl)dibenzol (**76**). GC-MS und GC Retentionszeiten sowie die Verschiebung der charakteristischen MeO-Gruppe in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und der relevanten C-Atome in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

Die Protonen der MeO-Gruppen sowie das einzelne Proton an der Doppelbindung (H\*) konnten im NMR-Spektrum ebenfalls deutlich voneinander unterschiedenen werden. Die

## PHOTOREDOXKATALYSE

Identifizierung und Quantifizierung der Katalyselösung konnte durch diese Analytik bzw. Co-Injektion und Vergleichen der NMR-Spektren vereinfacht werden.

Die Katalyseexperimente wurden entsprechend der Methoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) durchgeführt, mit dem Unterschied, dass 20 mol% Katalysator verwendet wurden. Exemplarisch ist in Abbildung 58 ein GC-MS-Chromatogramm der Katalyse (oben, rot) sowie der Synthese zu den Isomeren **76** (unten, grün) dargestellt.

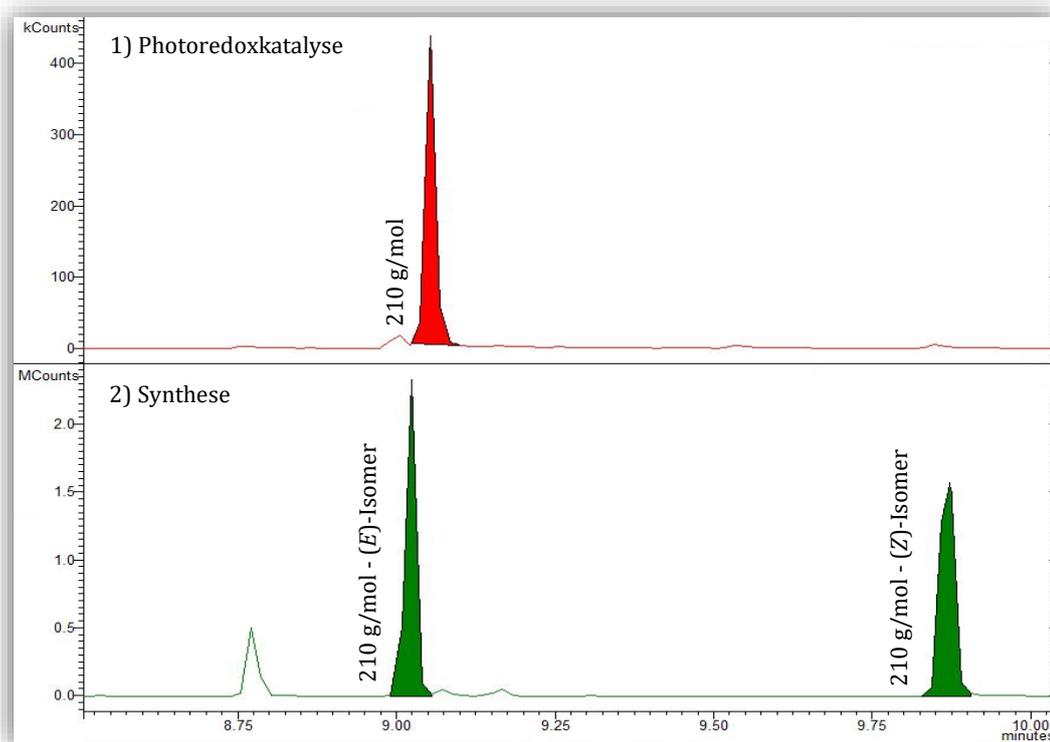


Abbildung 58: GC-MS Chromatogramm von einer Rohkatalyselösung sowie dem klassisch-synthetischem Weg zur Herstellung der Isomere **76**.

Die klassische Synthese bildet zweifelslos die beiden Isomere **76 a** und **b** bei  $t_R = 8.99$  min und  $t_R = 9.84$  min mit einer Masse von jeweils 210 g/mol, wogegen im Chromatogramm der Katalyse ein Signal bei  $t_R = 9.04$  min zu erkennen ist. Das Massenspektrum zu diesem unbekanntem Signal zeigt ebenfalls eine Masse von 210 g/mol. Das lässt sie Vermutung zu, dass es sich zwar um eine Reduktion des Diphenylacetylen (**75**) handelt, die funktionellen Gruppen – zwei Phenylringe und eine Methoxygruppe – allerdings anders angeordnet sein müssen als bisher angenommen. Durch die energiereiche Belichtung der Katalyselösung besteht die Möglichkeit, dass sich einer der beiden Phenylreste umlagert. Umlagerungsreaktionen, bei denen der sterisch anspruchsvollere Rest wandert, um die

## PHOTOREDOXKATALYSE

intermediär entstehende positive Ladung eines Carbeniumions besser zu stabilisieren, wurden beispielsweise durch die BAEYER-VILLIGER-Oxidation bekannt.<sup>[174-176]</sup> Auch photochemische Reaktionen wie die FRIES- und/oder PHOTO-FRIES-Umlagerung<sup>[177-179]</sup> unterstützen die Theorie der Wanderung eines Phenylrings nach bzw. während der Bildung der ursprünglich erwarteten Isomere.

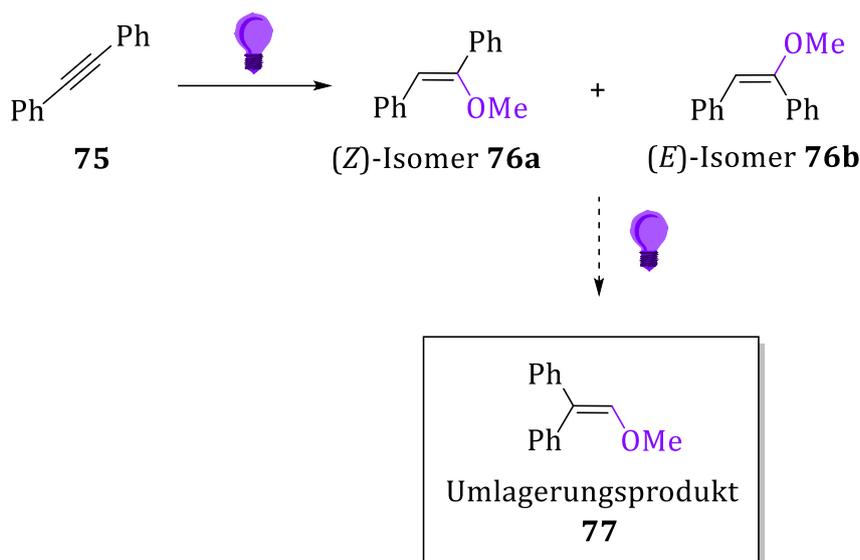


Abbildung 59: Mögliche photochemische Umlagerungsreaktion der Isomere **76** zum Umlagerungsprodukt **77** ausgehend von Diphenylacetylen (**75**).

Es wurde die Belichtungszeit der Reaktion verkürzt, um zu beobachten, ob die bekannten Isomere **76** eine Vorstufe des unbekanntes Produkts sind oder ob die Bildung des Produkts **77** direkt aus Diphenylacetylen (**75**) stattfindet. Folgende Abbildung zeigt das GC-MS-Chromatogramm der Katalyse nach einer Belichtungszeit von 24 Stunden. Zu erkennen sind drei unterschiedliche Signale. Die bekannten Signale der (E)-/(Z)-Isomere **76** bei  $t_R = 8.99$  min und  $t_R = 9.84$  min und ein weiteres Signal bei  $t_R = 9.04$  min. Das Chromatogramm bestätigt damit die Annahme, dass die unbekanntes Spezies aus den zuvor gebildeten Isomeren **76** entsteht, da nach 65 Stunden Belichtung ausschließlich das Signal bei  $t_R = 9.04$  min zu beobachten ist. Durch das Chromatogramm kann festgehalten werden, dass ein Produkt gebildet wird, welches eine molekulare Masse von 210 g/mol besitzt und sich von den beiden Isomeren **76** durch eine unterschiedliche strukturelle Organisation der funktionellen Gruppen unterscheidet.

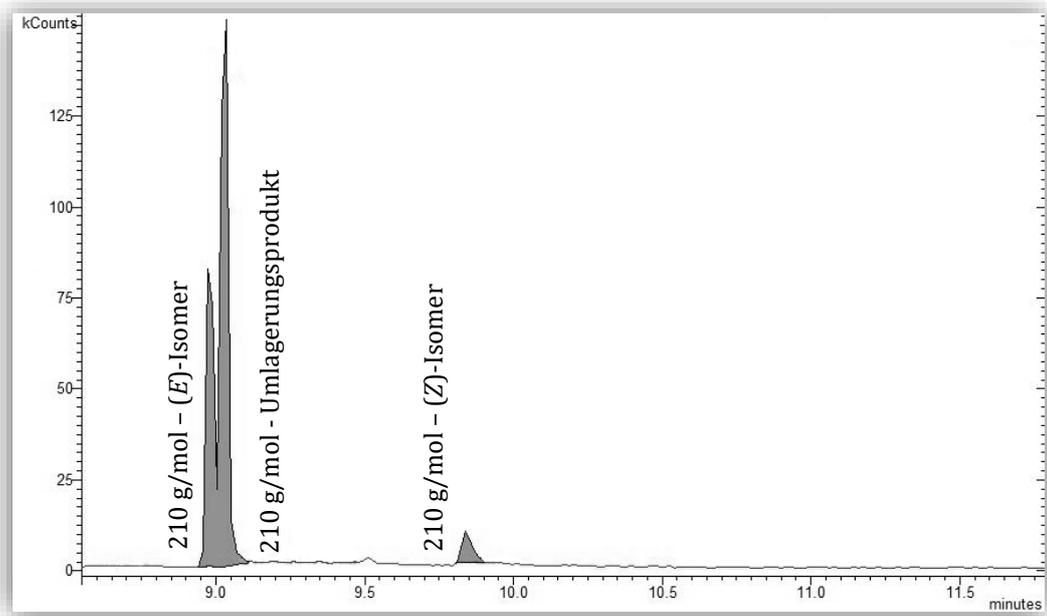


Abbildung 60: GC-MS-Chromatogramm der photoredoxkatalysierten Methoxylierung von Diphenylacetylen (**75**), 1.00 Äq. DPA (**75**), 20 mol%  $N^iBu_2$ -APTA, 24 h, 35 °C, 365 nm.

Zur eindeutigen Identifizierung der Verbindung **77** wurden schließlich verschiedene NMR-Experimente durchgeführt –  $^1H$ ,  $^{13}C$ , COSY, HSQC und HMBC. Auf die einzelnen Spektren und deren Aussagekraft in Bezug auf die Identifizierung von Verbindung **77** wird im Folgenden separiert eingegangen. Zum besseren Verständnis wurde in Abbildung 61 das Molekül gezeichnet und die zur Identifizierung wichtigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome nummeriert, vgl. Abbildung 57 für die Isomere **76**. Die Pfeile zeigen die beobachtbaren Kopplungen in den unterschiedlichen NMR-Experimenten an.

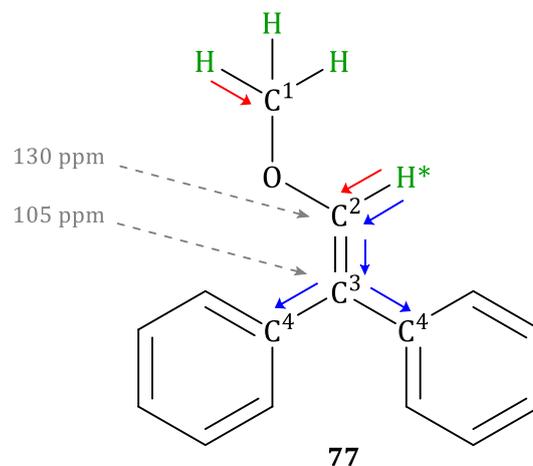


Abbildung 61: Mögliches Umlagerungsprodukt **77** der photoredoxkatalytischen Reduktion von Diphenylacetylen (**75**). Grün ( $^1H$ -Spektren), rot (HSQC-Spektren), blau (HMBC-Spektren).

In den  $^1\text{H}$  – Spektren ist eindeutig eine Methoxygruppe und ein weiteres Proton zu erkennen, deren Verschiebungen nicht zu den jeweiligen Signalen der Isomere **76** passen. Das  $\text{H}^*$ -Proton ist sehr viel weiter tieffeldverschoben, vermutlich ausgelöst durch die räumliche Nähe zur Methoxygruppe. Das Verhältnis der Protonen der MeO-Gruppe und des  $\text{H}^*$ -Protons ist 3:1. Die hierfür relevanten H-Atome sind grün dargestellt.

In den  $^{13}\text{C}$  – Spektren ist erneut ein Signal im Hochfeld zu beobachten, welches zu dem C-Atom einer Methoxygruppe ( $\text{C}^1$ ) passt. Interessant ist hier allerdings, dass neben dem Signal bei einer Verschiebung um 105 ppm (vmtl.  $\text{C}^3$ ) alle weiteren C-Atome im Bereich zwischen 120 ppm und 135 ppm liegen ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^4$  und arom. Cs). Diese Tatsache ist ein weiteres Indiz für Verbindung **77**. Die Isomere (*Z*) und (*E*) **76** besitzen ein weiter tieffeldverschobenes Kohlenstoffatom bei circa 156 ppm, vgl. Abbildung 57, da hier die Methoxygruppe und ein Phenylring an das gleiche C-Atom gebunden sind.

Die sogenannte *Heteronuclear Single Quantum Coherence* – Spektren (HSQC) visualisieren die Korrelationen zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen. Dabei werden in der Regel nur  $^1\text{J}$  – Kopplungen sichtbar. Die roten Pfeile in Abbildung 61 zeigen die im HSQC-Spektrum sichtbaren Kopplungen. Das stärker tieffeldverschobene  $\text{H}^*$ -Proton koppelt mit dem  $\text{C}^2$ -Atom bei 130 ppm. Im Fall der Isomere **76** koppelt das  $\text{H}^*$ -Proton mit dem Kohlenstoffatom bei einer Verschiebung von 105 ppm, vgl. Abbildung 57. Die HMBC-Spektren - *Heteronuclear Multiple Bond Correlation* - Methode misst ebenfalls die Korrelation zwischen H- und C-Atomen, allerdings liefern nur  $^2\text{J}$  und  $^3\text{J}$  – Kopplungen Signale. Die  $^3\text{J}$  – Kopplungen sind am deutlichsten zu erkennen. Das  $\text{H}^*$ -Proton an  $\text{C}^2$  von Verbindung **75** zeigt in den gemessenen Spektren zwei intensive Kopplungen mit aromatischen Kohlenstoffatomen, in Abbildung 61 blau dargestellt. Nur wenn die beiden Phenylringe an dasselbe C-Atomen gebunden sind und dementsprechend  $\text{H}^*$  an das C Atom in  $\alpha$ -Position gebunden ist, kann es zu solch einer deutlichen  $^3\text{J}$ -Kopplung kommen.

Abschließend kann durch diverse NMR-Experimente, unterschiedliche Retentionszeiten der Signale in GC-MS- und GC-Chromatogrammen, trotz identischer Masse und durch die mathematische Teildisziplin der Kombinatorik - um weitere Konstitutionsisomere auszuschließen - mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass es sich beim Produkt der photochemischen Reduktion von Diphenylacetylen (**75**) um Verbindung **77** handelt.

## PHOTOREDOXKATALYSE

Verbindung **77** konnte nach der Aufreinigung mittels einer Säulenchromatographie als gelbes Öl, mit blauer Fluoreszenz unter UV-Licht in einer Ausbeute von durchschnittlich 10.3 mg (45 %) erhalten werden.

## 7.2 Photoredoxkatalyse mit *N*-Aryl(*benzo*)phenothiazinen

Ziel der Synthese von den *N*-Arylbenzophenothiazinen **13** – **16** war eine bathochrome Verschiebung der Absorption, wodurch die Katalyse im sichtbareren Bereich des Lichts möglich gemacht werden sollte. Das wurde an der photoredoxkatalysierten Methoxylierung an  $\alpha$ -Methylstryol (**40**) demonstriert. Es wurden sowohl Belichtungen an der Grenze des sichtbaren Bereichs - 385 nm - als auch im sichtbaren Bereich - 405 nm - durchgeführt.

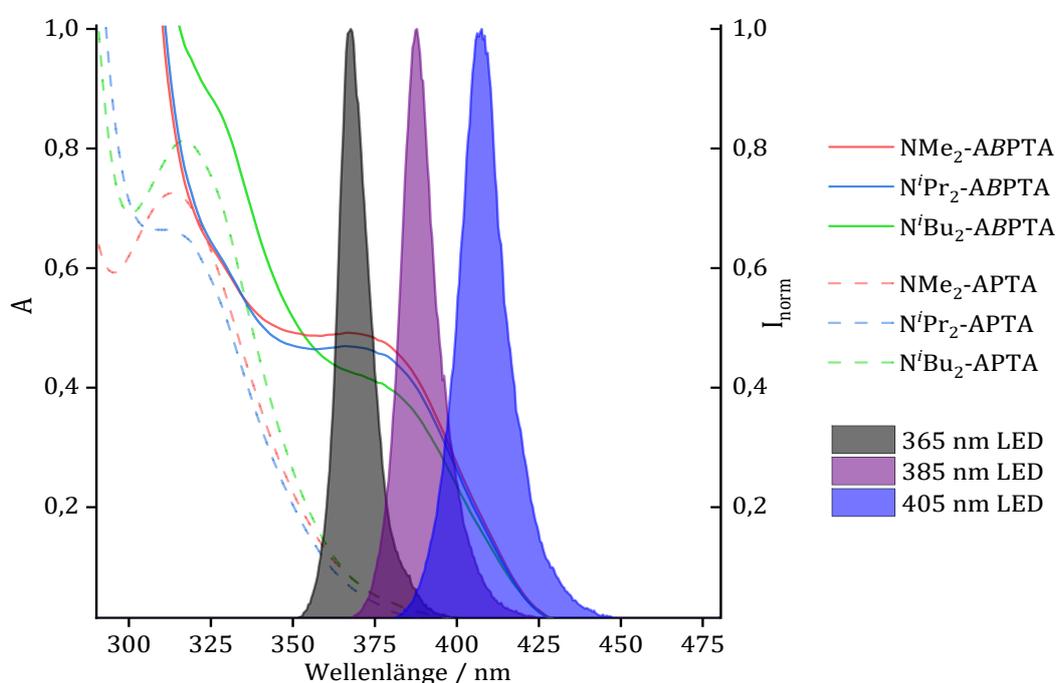


Abbildung 62: UV/Vis Absorption von *N*-Arylphenothiazinen **6** – **8** im Vergleich zu *N*-Arylbenzophenothiazinen **13** – **15** jeweils mit  $c = 100 \mu\text{M}$  und die normierte Emission von 365 nm, 385 nm und 405 nm LEDs.

Die Emission der 365 nm LED liegt direkt über dem lokalen Absorptionsmaximum der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **15**. Die 385 nm LED überlagert die Absorption der Verbindungen ebenfalls, wogegen sich die 405 nm LED an der Grenze der Absorptionsbande befindet. Die Extinktionskoeffizienten der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16** bei 405 nm sind höher als Extinktionskoeffizient der *N*-Arylphenothiazine **1** – **11** bei 365 nm. Bei näherer Interpretation der freien Enthalpieänderung aus Kapitel 6, wird klar, dass der photoinduzierte Elektronentransfer der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** – **16**

## PHOTOREDOXKATALYSE

auf  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) aus thermodynamischer Sicht energonisch verläuft. Die berechneten Werte für  $\Delta G_{ET}$  liegen zwischen 0.07 eV und 0.31 eV und damit im Grenzbereich zur exergonischen Enthalpiebilanz. Folgende Katalyseexperimente wurden mit den aminofunktionalisierten Katalysatoren **NMe<sub>2</sub>-ABPTA**, **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA** durchgeführt. Tabelle 16 zeigt die Ausbeuten der verschiedenen Katalysatoren für die Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) bei einer Belichtung mit den Wellenlängen 385 nm und 405 nm.

Tabelle 16: Ausbeuten der photoredoxkatalytischen Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) (170mM) zu Verbindung **42**, 10 mol% Katalysator **NMe<sub>2</sub>-ABPTA**, **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA** und **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA**, 35 °C, 65 h, Belichtung bei 385 nm und 405 nm, 4 % - 88 %.

	<b>NMe<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA</b>	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>
385 nm	58 %	48 %	88 %
405 nm	5 %	4 %	24 %

Die Ausbeuten zum Produkt **42** nach einer Belichtung mit 385 nm liegen zwischen 48 % und bemerkenswerten 88 %. Nach einer Belichtung mit 405 nm konnten Ausbeuten zwischen 4 % und 24 % isoliert werden. Der am besten geeignete Photoredoxkatalysator ist **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA**, welcher in diesen Experimenten Ausbeuten von 88 % - 385 nm und 24 % - 405 nm liefert. Auch bei der Erweiterung des Grundgerüsts um einen Benzolring, findet der Elektronentransfer auf das entsprechende Olefin, bei der Verwendung des diisobutylaminosubstituierten ABPTAs (**15**) am effizientesten statt. Deutlich zu erkennen sind die herausragenden optoelektronischen Eigenschaften **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** oder **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA** und das Vermögen nahezu alle, in der vorliegenden Arbeit, verwendeten Olefine zu aktivieren. Diisobutylamino-Substituenten stellen damit ein zukunftsweisendes Strukturmotiv für alle nachfolgenden stark reduzierenden Photoredoxkatalysatoren auf organischer Basis dar.

Die Ergebnisse sind eine deutliche Verbesserung dieser Art der Photoredoxkatalyse. Die zuvor angewandte Bestrahlung mit 365 nm liegt an der Grenze zum UV-Bereich und damit auch an der Grenze zur direkten Aktivierung von Substraten. Die energetisch ärmere Anregung mit 385 nm und 405 nm sorgt für deutlich selektivere Reaktionsbedingungen, welche zukünftig Reaktionen mit empfindlicheren Substraten ermöglicht. Auch für die

## PHOTOREDOXKATALYSE

Belichtung mit höheren Wellenlängen wurden verschiedene Alkohole getestet und dafür ausschließlich Photoredoxkatalysator **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA** verwendet. In Abbildung 63 (oben) sind die Katalyseprodukte **42 - 44**, **48** und **49** dargestellt, welche bei einer Belichtung mit sichtbaren Licht isoliert werden konnten. Neben Methanol wurden länger-kettige Alkohole, wie Ethanol (**50**), verzweigte Alkohole, wie Isopropanol (**51**) sowie funktionalisierte Alkohole, wie 3-Hydroxypropionitril (**55**) oder 4-Pentin-1-ol (**56**) verwendet.

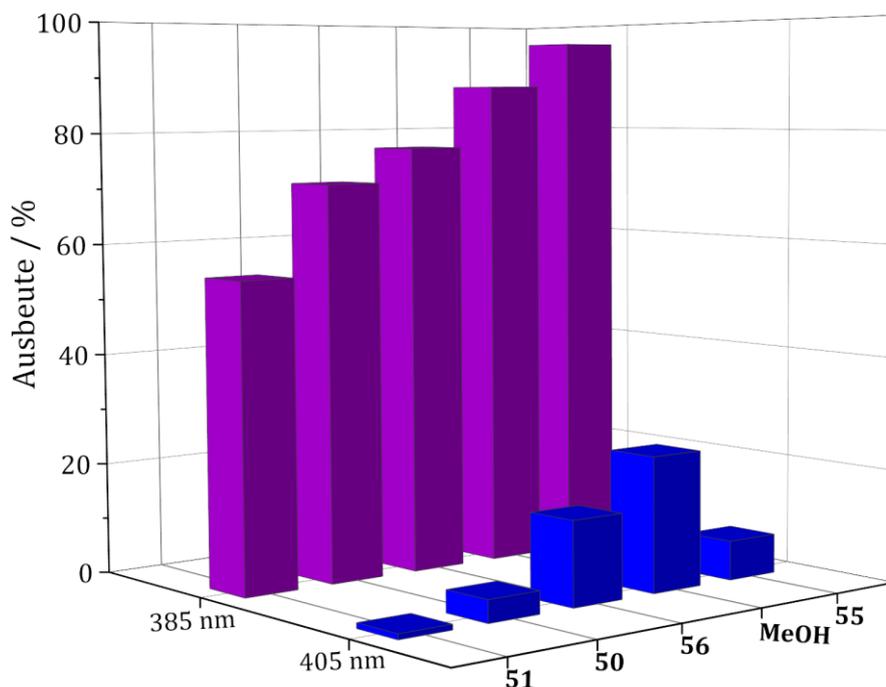
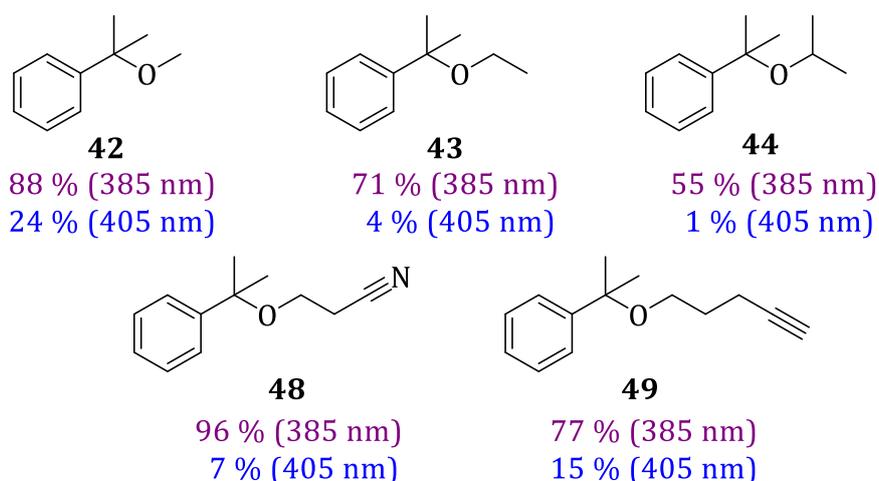


Abbildung 63: Produkte und Darstellung der Ausbeute der photoredoxkatalytischen Alkoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) mit Methanol, Ethanol (**50**), Isopropanol (**51**), 3-Hydroxypropionitril (**55**) oder 4-Pentin-1-ol (**56**) bei Belichtung mit 385 nm und 405 nm LEDs.

Die Ausbeuten für die Katalyse bei 385 nm liegen zwischen 55 % und 96 %. Dabei nimmt Isopropanol den niedrigsten Wert und 3-Hydroxypropionitril den höchsten Wert mit einer nahezu quantitativen Ausbeute an.

Im Vergleich zur Katalyse mit *N*-Arylphenothiazinen **6** – **8**,  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) und einer Anregung mit 365 nm lässt sich ein Trend erkennen. In beiden Fällen kann beobachtet werden, dass mit den Alkoholen Ethanol (**50**) und Isopropanol (**51**) die geringsten Ausbeuten isoliert werden konnten, wogegen die nukleophile Addition von 3-Hydroxypropionitril nahezu quantitativ verläuft. Unterschiede zwischen 365 nm – APTA und 385 nm – ABPTA finden sich bei Methanol und 4-Pentin-1-ol. Für diese beiden Alkohole konnten mit 365 nm – APTA Ausbeute zwischen > 99 % und 98 % erreicht werden. Für 385 nm – ABPTA hingegen nur 88 % für Methanol und 77 % für 4-Pentin-1-ol.

Generell sind die Ausbeuten bei einer Belichtungswellenlänge von 405 nm deutlich geringer als bei der Verwendung von 385 nm LEDs. Für die Belichtung mit 405 nm konnten Ausbeuten zwischen 1 % und 24 % erhalten werden. Auch in diesem Fall ergab Ethanol (**50**) und Isopropanol (**51**) die geringsten Ausbeuten. Abbildung 63 verdeutlicht, dass die Ausbeuten bei 405 nm dem gleichen Trend folgen, wie die Ausbeuten bei 385 nm. Eine Ausnahme stellt 3-Hydroxypropionitril (**55**) dar. Verglichen mit 385 nm – ABPTA – 96 % und 365 nm – APTA – 95 % ist eine Ausbeute von 7 % bei einer Belichtung von 405 nm sehr gering. Grundsätzlich stellt sich die Frage, weshalb sich die Ausbeuten zwischen 385 nm und 405 nm so deutlich unterscheiden. Diskutiert wurde bereits, dass der Erfolg der vorliegenden photochemischen Reaktion nicht primär vom verwendeten Alkohol, sondern von der Anregung des Katalysators und der Effizienz des Enelektronentransfers auf das Substrat  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) abhängig ist.

Aus den Absorptionsspektren der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** - **16** ist zu entnehmen, dass die  $n,\pi^*$ -Anregung des Katalysators vermutlich zwischen 350 nm und 450 nm erfolgt. Demnach sollte der Katalysator sowohl mit 385 nm als auch mit 405 nm in einen angeregten Zustand versetzt werden können, um anschließend ein Elektron an das Substrat abzugeben. Die Ergebnisse aus Abbildung 63, in Kombination mit den Absorptionsspektren, zeigen jedoch, dass es zwar zu einer Anregung des Photoredoxkatalysators kommt, jedoch nur im Fall von 385 nm auch zu einer effizienten

## PHOTOREDOXKATALYSE

Elektronenübertragung. Die Photoredoxkatalyse ist ein Werkzeug zur präzisen Steuerung von Elektronentransferprozessen nicht nur durch die Intensität der Bestrahlung, sondern auch durch die Überschussenergie des zu übertragenden Elektrons. Denkbar wäre, dass die Energie bei einer Belichtung bei 405 nm für die Anregung des Katalysators und für das Überwinden der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ausreicht, das Elektron selbst jedoch nicht die nötige Überschussenergie besitzt, um einen Elektronentransfer zu gewährleisten. Durch die Bestrahlung bei einer energiereicheren Wellenlänge, wie 385 nm, verfügt das entsprechende Elektron über genügend Überschussenergie und der SET kann stattfinden.<sup>[40]</sup>

## 8. Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedlich funktionalisierte *N*-Arylphenothiazine synthetisiert, analysiert und auf ihre Anwendbarkeit als Photoredoxkatalysatoren in der photochemischen nukleophilen Alkoxylierung von Olefinen untersucht.

Die Funktionalisierung des Phenylphenothiazins erfolgte durch Methyl- und Methoxygruppen (**1 – 4**), verschiedene Amine (**5 – 8**), wie beispielsweise Dimethylamin (**6**) oder langkettigere Vertreter wie Diisopropylamin und Diisobutylamin (**7 und 8**), aber auch durch Thioether- (**9**), Nitrogruppen (**12**) oder aromatische Verbindungen, wie Naphthalin oder Methylpyridin (**10 und 11**). Für die *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16** wurde das Grundgerüst Phenothiazine (**17**) um einen Benzolring erweitert. Zusätzlich wurden verschiedenen *N*-Arylphenothiazine **1-3, 9** am Kern der Verbindungen zweifach bromiert (**35 – 38**), um von dem Schweratomeffekt der Brom-Atome zu profitieren.

---

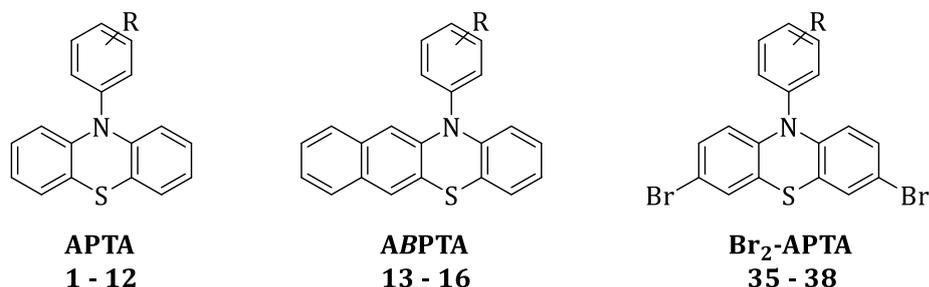


Abbildung 64: Grundgerüste der unterschiedlichen Photoredoxkatalysatoren. *N*-Arylphenothiazine **1 – 12**, benzokondensierte *N*-Arylphenothiazine **13 – 16** und kernbromierte *N*-Arylphenothiazine **35 – 38**.

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Reihe von stark reduzierenden Photoredoxkatalysatoren identifiziert, die unter UV-A-Bedingungen und nahe dem sichtbaren Bereich arbeiten. Die *N*-Arylphenothiazine mit elektronenschiebenden Gruppen, wie Methoxy- oder Aminogruppen **3, 4, 6 – 8** erreichen sehr niedrige Reduktionspotentiale im Bereich von -2.5 bis -3.0 V. Die Katalysatoren und zugehörigen Potentiale sind zukunftsweisend, da sie im Reduktionsbereich von festem Natrium liegen.<sup>[118]</sup> Die benzokondensierten *N*-Arylbenzophenothiazine **13 – 16** und die kernbromierten *N*-Arylphenothiazine **35 – 38** weisen im Vergleich zu den *N*-Arylphenothiazinen **1 – 12** eine Rotverschiebung der Absorption um 50 nm bzw. 10 nm

## ZUSAMMENFASSUNG

auf. Der Vorteil durch diese bathochrome Verschiebung ist eine Anregung mit Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und die Durchführung der Katalyse unter selektiveren Bedingungen. Die Folge sind die Reduktion von Nebenreaktionen und die Möglichkeit sensiblere Substrate zu verwenden.

Die gewonnene Vielfalt an neuen Photoredoxkatalysatoren und die damit verbundene Optimierung der optoelektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen verspricht ein breites Anwendungsgebiet. Besonders hervorstechende Eigenschaften zeigten die diisobutylaminofunktionalisierten Katalysatoren, welche damit ein zukunftsweisendes Strukturmotiv für alle nachfolgenden stark reduzierenden Photoredoxkatalysatoren auf organischer Basis darstellen.

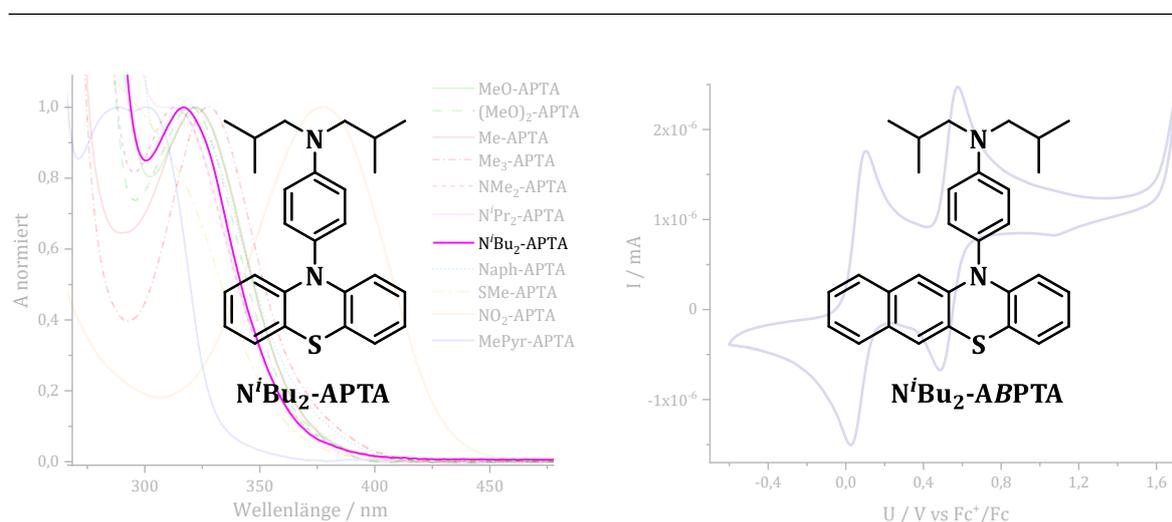


Abbildung 65: *N,N*-diisobutyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (**8**) und 4-(12*H*-benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-diisobutylanilin (**15**).

Um die Photoredoxkatalysatoren auf ihre Verwendbarkeit zu testen, wurden photoredoxkatalysierte Alkoxylierungen an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) und weniger aktivierten aliphatischen Olefinen **66** – **70** durchgeführt. Dafür wurden die Katalysebedingungen an der photochemischen Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) optimiert und im Anschluss die Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen, wie langkettige, verzweigte und zyklische Alkane sowie Alkene, Alkine und Nitrile, bewiesen. Die Ausbeuten für die photoredoxkatalytische Addition dieser Alkohole lag zwischen 39 % und > 99 %.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es konnte sogar gezeigt werden, dass säurelabile Alkohole mit Boc-geschützten Aminen (**59**) in guten Ausbeuten von 88 % addieren können. Dadurch ergeben sich neue Syntheszugänge in der *late stage functionalization* und eröffnen für die *De-novo*- bzw. Totalsynthese, Naturstoffsynthese und die Arzneimittelforschung neue Möglichkeiten ohne die Rücksichtnahme auf Schutzgruppen oder funktionelle Gruppen.

Es wurden außerdem verschiedene aliphatische Alkene **66** - **70** mit einem Reduktionspotential von etwa -3.0 V photochemisch methoxyliert. Mit Hilfe des Photoredoxkatalysators **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** und einer verlängerten Reaktionszeit konnten die entsprechenden Substrate aktiviert und Methanol nukleophil addiert werden. Die Produkte wurden in Ausbeuten zwischen 22 % und 68 % erhalten und demonstrieren das extreme Reduktionsvermögen des angeregten **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTAs**. Das Produkt der Reduktion und Umlagerung von Diphenylacetylen (**75**) konnte durch mehrfache indirekte Beweise via NMR-Spektroskopie und GC-MS bzw. GC-Chromatogramme identifiziert werden. Verbindung **77** konnte in einer Ausbeute von 45 % erhalten werden.

Durch die erfolgreiche Synthese der *N*-Arylbenzophenothiazine **13** - **16** und deren veränderte optische Eigenschaften im Vergleich zu den APTAs **1** - **11** konnten zudem Belichtungsexperimente bei einer Wellenlänge von 385 nm und 405 nm durchgeführt werden. Die Ausbeuten für die Katalyse bei einer Belichtung mit 385 nm lagen zwischen 55 % und 96 %. Für die Anregung mit einer Wellenlänge von 405 nm konnten geringere Ausbeuten von 1 % bis 24 % erhalten werden.

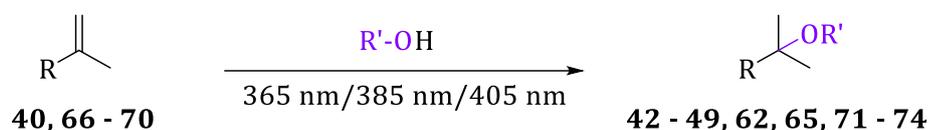


Abbildung 66: Allgemeine Darstellung der photochemischen Alkoxylierung bei einer Belichtung mit 365 nm und entsprechende Produkte **42** - **49**, **62**, **65**, **71** - **74**. R = aromatisch **40**, aliphatisch **66** - **70**, R'OH = Methanol, Ethanol (**50**), Isopropanol (**51**), *n*-Butanol (**52**), Cyclopentanol (**53**), Allylpropanol (**54**), 3-Hydroxypropionitril (**55**), 4-Pentin-1-ol (**56**).

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass *N*-Aryl(*benzo*)phenothiazine **1** - **16**, **35** - **38** eine sinnvolle Alternative gegenüber metallbasierten, aber auch anderen rein organischen Photoredoxkatalysatoren darstellen. Sie zeichnen sich vor allem durch die simple Handhabung und den vielfältigen Anwendungsbereich aus.



## 9. Experimenteller Teil

### 9.1 Geräte und Materialien

---

#### Reagenzien

Die bei den Synthesen und Katalysen verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen *Sigma-Aldrich*, *Alfa*, *Thiemen*, *TCl*, *VWR* und *abcr* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

#### Lösungsmittel

Für die Synthesen und Katalysen wurden Lösungsmittel der Qualitätsstufe p.A. verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden von der Firma *Sigma-Aldrich* bezogen und unter Argon aufbewahrt.

#### Gas

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Synthesen oder Katalysen wurden unter einer Argonatmosphäre (Argon 5.0, 99.999 % Reinheit) durchgeführt.

#### Chromatographien

##### 1. Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die DC wurden beschichtete Aluminiumplatten der Firma *Merck* verwendet. Diese waren mit 60 F<sub>254</sub> Kieselgel mit einer Schichtdicke von 0.25 mm beschichtet. Die Auswertung erfolgte mittels Anregung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 254$  nm oder  $\lambda = 366$  nm. Für die Auswertung von nicht aromatischen bzw. konjugierten Verbindungen wurde eine Vanillin- oder KMnO<sub>4</sub>-Tauchlösung verwendet.

##### 2. Säulenchromatographie

Die stationäre Phase bestand aus Kieselgel der Firma *Sigma-Aldrich* mit einer Korngröße von 40-63  $\mu$ m. Die jeweiligen Säulen wurden mit Lösungsmittel und unter Überdruck gepackt. Die aufzureinigende Substanz wurde im Laufmittel gelöst oder von der stationären Phase adsorbiert und auf die Säule aufgetragen. Die Reinigung erfolgte bei Überdruck.

### 3. Gaschromatographie (GC)

#### Geräte- und Methodenbeschreibung

Die analytische GC Charakterisierung wurde auf einem *Bruker-430* GC Instrument, ausgestattet mit einer Kapillarsäule *FactorFour™* VF-5 ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm), unter Verwendung von Flammenionisationsdetektion (FID) durchgeführt. Das Programm der Ofentemperatur: Die Anfangstemperatur 95 °C, 1 min halten, Anstieg 15 °C/min zu 220 °C, 4 min halten, Anstieg 15 °C/min zu 350 °C, 2 min halten. Die Injektortransferleitung wurde auf eine Temperatur von 220 °C eingestellt. Die Messungen wurden in *Split/Splitless*-Modus unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas (Fließgeschwindigkeit 3.0 mL/min) durchgeführt. Bei der Analytik konnte eine Verschiebung der Retentionszeiten von ± 0.4 min beobachtet werden.

#### Ausbeutebestimmung via GC

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden Konzentrationsreihen für die jeweiligen Katalyseprodukte angefertigt (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mg/mL). Dafür wurden die Produkte auf klassisch-synthetischem Weg hergestellt und über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert. Als interner Standard wurde für die aromatischen Katalyseprodukte Bromtoluol und für die aliphatischen Katalyseprodukte Bromhexan, in einer Konzentration von 1.50 mg/mL verwendet.

$$Rf = \frac{c_{An}}{c_{IS}} * \frac{I_{IS}}{I_{An}}$$

Formel 4: Berechnung des Responsefaktors (*Rf*) für die Ausbeuteberechnung der Katalyseexperimente.

$A_n$	=	Analyt
$I_S$	=	Interner Standard
$c_{An}$	=	Konzentration des Analyten (Konzentration variiert)
$c_{IS}$	=	Konzentration des Interner Standards (konstant 1.5 mg/ml)
$I_{An}$	=	Integral des Analyten
$I_S$	=	Integral des Interner Standards

Mit Formel 4 kann das Verhältnis der Signale des Analyten zu internem Standard bei bekannter Konzentration berechnet werden. Durch die erhaltene Konzentrationsreihe und Berechnung des *Rf*-Werts können anschließend Proben unbekannter Konzentrationen quantifiziert werden. Durch die Verwendung des *Rf*-Werts minimiert

## EXPERIMENTELLER TEIL

sich die Fehlerquote und die Aussagekraft der Ausbeutebestimmung erhöht sich. Das Verfahren eignet sich vor allem bei sehr geringen Analytmengen. In Tabelle 17 sind die berechneten Responsefaktoren für die über GC analysierten Proben zusammengetragen. Abbildung 67 zeigt beispielhaft die Konzentrationsreihe und die Berechnung des  $R_f$ -Werts von 2-Methoxy-2-methylheptan.

Tabelle 17:  $R_f$ -Werte unterschiedlicher Katalyseprodukte, für die Ausbeutebestimmung mittels GC.

Analyt	$R_f$ -Wert
(1-Methoxyethandiyl)dibenzol ( <b>39</b> )	0.49
2-Methoxypropylbenzol ( <b>41</b> )	0.91
2-Methoxy-2-methylheptan ( <b>72</b> )	1.32
2-Methoxy-2-methylhexan ( <b>71</b> )	1.59
1-Methoxy-1-methylcyclohexan ( <b>74</b> )	1.47
1-Methoxy-1-methylcyclopentan ( <b>73</b> )	4.19

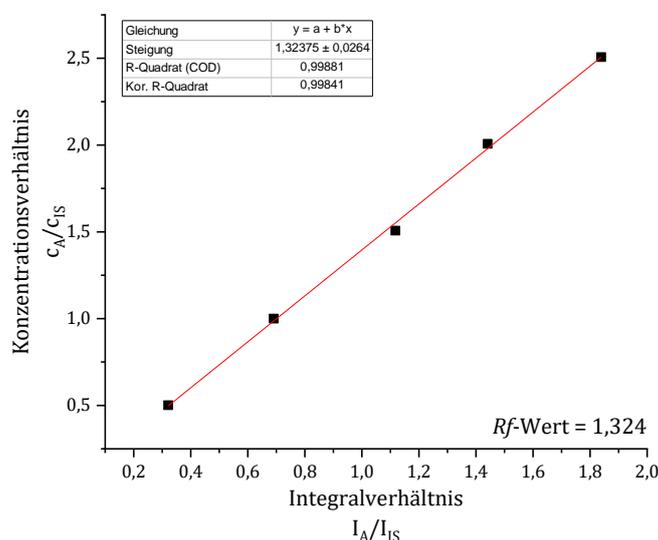


Abbildung 67: Konzentrationsreihe von 2-Methoxy-2-methylheptan (**72**).

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 4. Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS)

GC/MS Chromatogramme wurden mit einem *Varian 431 GC Instrument* mit Kapillarsäule *FactorFour™ VF-5 ms* (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) und einem *Varian 210 Ionenfalle Massendetektor* erfasst. Scans wurden von 40 bis 650 m/z in einer Menge von 1,0 Scans s<sup>-1</sup> durchgeführt. Das Programm der Ofentemperatur: Die Anfangstemperatur 95 °C, 1 min halten, Anstieg 15 °C/min zu 200 °C, 2 min halten, Anstieg 15 °C/min zu 325 °C, 5 min halten. Die Injektortransferleitung wurde auf eine Temperatur von 250 °C eingestellt. Die Messungen wurden im *Split/Splitless-Modus* durchgeführt (*Splitverhältnis* 50:1) unter Verwendung von Helium als Trägergas (Fließgeschwindigkeit 1.0 mL/min) durchgeführt.

## Spektroskopie

### 1. NMR-Spektroskopie

Die 300 MHz <sup>1</sup>H- sowie die 75 MHz <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer *Bruker Avance 300* gemessen, die 400 MHz <sup>1</sup>H- sowie 100 MHz <sup>13</sup>C-Spektren an einem *Bruker Avance 400* Spektrometer, die 500 MHz <sup>1</sup>H- sowie 126-MHz <sup>13</sup>C-Spektren an einem *Bruker Avance DRX 500* Spektrometer. Die Substanzen wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Firma *euriso top* gelöst. Diese Röhren wurden mit ca. 10 mg Substanz und 0.6 mL Lösungsmittel befüllt. Folgende Referenzwerte wurden verwendet:

CDCl <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR: δ = 7.26 ppm	<sup>13</sup> C-NMR: δ = 77.16 ppm
CD <sub>3</sub> CN	<sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.94 ppm	<sup>13</sup> C-NMR: δ = 1.32 ppm δ = 118.26 ppm
DMSO	<sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.50 ppm	<sup>13</sup> C-NMR: δ = 39.52 ppm
THF-d <sub>8</sub>	<sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.72 ppm δ = 3.58 ppm	<sup>13</sup> C-NMR: δ = 25.31 ppm δ = 67.21 ppm

Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben und als Referenz wurde Tetramethylsilan verwendet.<sup>[180]</sup> Die Kopplungskonstante *J* wurde in Hz angegeben. Es wurden folgende Abkürzungen für die Beschreibung der einzelnen Signale

## EXPERIMENTELLER TEIL

verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Pentett), hept (Heptett), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplet), m (Multiplet).

### 2. UV/Vis-Absorptionsmessungen

Für die UV/Vis-Absorptionsmessungen wurde eine 1.00 cm breite Quarzglasküvette der Firma *Starna* verwendet, deren Fassungsvermögen 1.00 mL betrug. Die UV/Vis-Spektren wurden in einem *Cary 100 Bio Spektrometer* der Firma *Varian* mit Temperatureinheit (*Cary 100 temperature controller*) aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei 20 °C und wurden gegen das Absorptionsspektrum des Lösungsmittels hintergrundkorrigiert. Folgende Einstellungen wurden vorgenommen: *average time* 0.1 s; *data interval* 1.0 nm, *scan rate* 600 nm/min und *light source changeover* 350 nm.

### 3. Fluoreszenzmessungen

Für die Fluoreszenzmessungen wurde eine 1.00 cm breite Quarzglasküvette der Firma *Starna* verwendet, deren Fassungsvermögen 1.00 mL betrug. Die Messungen wurden mittels des *Fluoromax-3 Fluorimeters* von *Jobin-Yvon* mit einem *Peltier-Element* aufgenommen. Diese Messungen erfolgten bei 20 °C. Die Spektren wurden gegen die Ramanstreuung des reinen Lösungsmittels korrigiert. Die Eichung des Fluoreszenzspektroskops erfolgte über den Ramanpeak von Wasser.

## Spektrometrie

### 1. Massenspektrometrie – MALDI

Die MALDI-Massenspektren wurden am KIT, Institut für Organische Chemie, aufgenommen. Dabei wurde ein *Biflex-IV Spektrometer* von *Bruker Daltonics* verwendet. 3-Hydroxy-2-pyridincarbonsäure wurde als Matrix verwendet.

### 2. Massenspektrometrie – ESI

Die ESI-Massenspektren wurden am KIT, Institut für Organische Chemie, aufgenommen. Hochauflösende Massenspektren wurden an einem *Finnigan Modell AT 95* unter Verwendung einer Elektronensprayionisationsquelle auf einem *Q Exactive Plus Orbitrap* von der Firma *Thermo Scientific* durchgeführt.

## Elektrochemische Messungen

### Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode bestanden aus Platin und die Referenzelektrode, welche als Potential-Nullpunkt diente, bestand aus Silber. Für die Elektrolytlösung wurde eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in trockenem DCM oder MeCN hergestellt. Als interne Referenz diente Ferrocen/Ferrocenium.

## Belichtungsexperimente

### 1. *Batch*-Experimente

Die Belichtungsexperimente der photochemischen Reaktionen erfolgte mit einem Aufbau, welcher von der UNIVERSITÄT REGENSBURG und der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie am KIT entworfen und hergestellt wurde. Die verwendeten LEDs wurden von der Firma *Nichia* bezogen und die Reaktionsmischungen jeweils von unten bestrahlt. Die Temperatur wurde während der gesamten Reaktionszeit unter Verwendung eines LAUDA Alpha R8-Thermostats gesteuert und konstant bei 30°C bzw. 35°C gehalten.

Als Glasgeräte dienten Schlenkrohre, welche von der Glasbläserei des KITs unter der Leitung von Richard von Budberg angefertigt wurden. Die Katalyselösung wurde vor der Belichtung in den Schlenkrohren viermal mit der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast und anschließend unter starkem Rühren zwischen 20 h und 185 h belichtet.



Abbildung 68: Belichtungsapparatur. Thermostat, Rührer, Gestell für Schlenkrohre und LEDs.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 2. Durchflussreaktor

Die Durchfluss-Belichtungsexperimente wurden mit einem V3-Pumpmodul *-E-Series* der Firma *vapourtec* mit integriertem *Flow Chemistry System, easy-PhotoChem* durchgeführt. Unter Verwendung eines UV-150 *Photochemical Reactor* konnte das Pumpmodul mit den LEDs verbunden werden. Die zugehörigen LEDs wurden ebenfalls von der Firma *vapourtec* bezogen.

Die Katalyselösung wurde in den bereits beschriebenen Schlenkrohren angesetzt und diese viermal mit der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast. Im Anschluss wurde die Katalyselösung mit Hilfe von Kanülen an den Reaktor angeschlossen und mehrere Minuten mit Argon geflutet. Anschließend wurde mit einer Flussgeschwindigkeit von 1.00  $\mu\text{L}/\text{min}$  bis zum Erreichen der Lösung an der LED gearbeitet. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Flussgeschwindigkeit auf 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  reduziert.



Abbildung 69: Durchfluss-Modul mit integriertem Photoreaktor und Thermostat.

## 9.2 Organisch-chemische Synthesen

---

Der Syntheseweg zur Herstellung von *N*-Arylphenothiazin ist literaturbekannt.<sup>[181]</sup> Die Bedingungen wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet und optimiert. Für literaturbekannte Verbindungen wurden die zur Identifizierung erforderlichen Analyseergebnisse angegeben. Für unbekannte Strukturen wurden die jeweiligen Ansatzgrößen, Aufreinigungsmethoden bzw. -bedingungen und Ausbeuten, sowie die zur Strukturaufklärung benötigten Messungen, angegeben.

### Allgemeine Methode A – Synthese der *N*-Arylphenothiazine

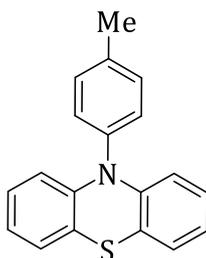
Phenothiazin (1.00 Äq.), das entsprechende Arylhalogenid (1.50 Äq.), Natrium *tert*-butanolat (2.50 Äq.), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.05 Äq. / 5 mol%) und Tricyclohexylphosphan (0.07 Äq.) wurden in trockenem Toluol (0.26 M) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre über Nacht erhitzt (120°C). Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und 50 mL Wasser hinzugegeben. Die Mischung wurde mit Essigsäureethylester (3 × 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.<sup>[104]</sup>

### Allgemeine Methode B – Synthese der 1-Methoxy-1-methylalkene

Die Produkte der photoredoxkatalysierten MARKOVNIKOV-Addition wurden für die Identifizierung und Quantifizierung durch Co-Injektion in die GC-MS und GC, sowie für Vergleiche im NMR, auf synthetischem Weg hergestellt. Ausgehend von den jeweiligen Alkoholen wurde eine Methylierung wie folgt durchgeführt, um den gewünschten Ether zu erhalten. Der entsprechende Alkohol (1.00 Äq) und trockenes THF (0.44 M) wurde vorgelegt. NaH (2.00 Äq) wurden langsam bei 0 °C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Danach wurde langsam Methyljodid (1.50 Äq.) zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion mit Eiswasser gestoppt und dreimal mit 100 mL Essigsäureethylester

## EXPERIMENTELLER TEIL

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.<sup>[182]</sup>

10-(*p*-Tolyl)-10*H*-phenothiazin – **Me-APTA** - (1)**1**

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NS  
289,40 g/mol

1.00 g Phenothiazin (5.00 mmol, 1.00 Äq.), 1.39 mL 4-Bromtoluol (1.28 g, 7.50 mmol, 1.50 Äq.), 1.20 g NaO<sup>t</sup>Bu (12.5 mmol, 2.50 Äq.), 100 mg Tricyclohexylphosphan (350 µmol, 0.07 Äq.) und 230 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (250 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan, Silica, R<sub>f</sub> = 0.20). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.00 g (3.46 mmol, 69 %) erhalten.<sup>[98, 181]</sup>

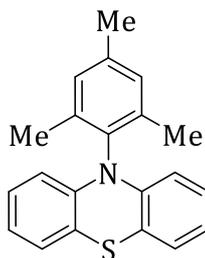
**DC** (Hexan): R<sub>f</sub> = 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 7.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, arom.), 7.27 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, arom.), 6.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, arom.), 6.79 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, arom.), 6.75 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, arom.), 6.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, arom.), 2.45 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 145.6, 139.5, 139.3, 132.4, 131.9, 127.7, 127.4, 123.2, 121.0, 116.8, 21.4.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**HR-ESI-MS** *m/z* (berech.) = 289.3960 [M<sup>+</sup>]; *m/z* (gefunden) = 290.0995 [MH<sup>+</sup>].

10-Mesityl-10*H*-phenothiazin – **Me<sub>3</sub>-APTA** – (**2**)**2**C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NS

317,45 g/mol

750 mg Phenothiazin (3.80 mmol, 1.00 Äq.), 870 µL 2-Brommesitylen (1.13 g, 5.70 mmol, 1.50 Äq.), 910 mg NaO<sup>t</sup>Bu (9.50 mmol, 2.50 Äq.), 73.0 mg Tricyclohexylphosphan (260 µmol, 0.07 Äq.) und 174 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (190 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan, Silica, *R<sub>f</sub>* = 0.20). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 340 mg (874 µmol, 23 %) erhalten.<sup>[98, 104]</sup>

**DC** (Hexan): *R<sub>f</sub>* = 0.20.

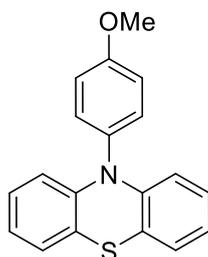
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 7.10 (s, 2H, arom.), 6.85 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, arom.), 6.75 – 6.65 (m, 6H, arom.), 2.35 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, 2 × R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 141.2, 138.0, 134.6, 130.1, 128.7, 127.0, 126.2, 121.8, 118.2, 113.8, 21.0, 17.9.

**ESI-MS** *m/z* (berech.) = 317.45 [M<sup>+</sup>]; *m/z* (gefunden) = 317.10 [MH<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 10-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin- **MeO-APTA** – (3)



**3**

$C_{19}H_{15}NO$   
305,40 g/mol

1.00 g Phenothiazin (5.00 mmol, 1.00 Äq.), 900  $\mu$ L 4-Bromanisol (1.40 g, 7.50 mmol, 1.50 Äq), 1.20 g NaO<sup>t</sup>Bu (12.5 mmol, 2.50 Äq.) 100 mg Tricyclohexylphosphan (350  $\mu$ mol, 0.07 Äq.) und 230 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (250  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 4:1, Silica,  $R_f$  = 0.27). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 860 mg (2.82 mmol, 56 %) erhalten.<sup>[183]</sup>

**DC** (Hexan/DCM 4:1):  $R_f$  = 0.27.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.31 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H, arom.), 7.12 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 2H, arom.), 7.00 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, arom.), 6.84 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, arom.), 6.79 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, arom.), 6.20 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, arom.), 3.90 (s, 3H, R-O-CH<sub>3</sub>).

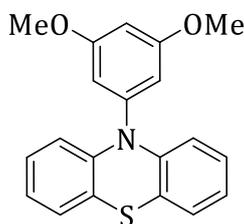
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 159.4, 144.8, 133.4, 132.4, 126.9, 126.7, 122.4, 119.8, 116.0, 115.8, 55.7.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**HR-ESI-MS**  $m/z$  (berech.) = 305.3950 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 306.0945 [ $MH^+$ ].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 10-(3,5-Dimethoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin – (MeO)<sub>2</sub>-APTA – (4)



4

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S  
335,42 g/mol

750 mg Phenothiazin (3.80 mmol, 1.00 Äq.), 1.24 g Bromdimethoxybenzol (5.70 mmol, 1.50 Äq.), 910 mg NaO<sup>t</sup>Bu (9.50 mmol, 2.50 Äq.), 73 mg Tricyclohexylphosphan (260 µmol, 0.07 Äq.) und 174 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (190 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 5:1, Silica, R<sub>f</sub> = 0.19). Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.08 g (3.22 mmol, 85 %) erhalten.<sup>[98]</sup>

**DC** (Hexan/DCM 5:1): R<sub>f</sub> = 0.19.

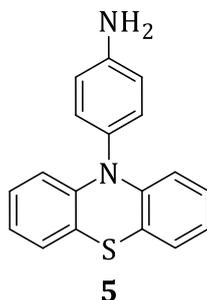
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 6.96 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, arom.), 6.86 – 6.74 (m, 4H, arom.), 6.61 (s, 1H, arom.), 6.57 (s, 2H, arom.), 6.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, arom.), 3.79 (s, 6H, 2 x R-OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 162.5, 143.9, 127.1, 126.8, 122.7, 120.3, 116.3, 108.0, 105.5, 100.5, 55.6.

**ESI-MS** m/z (berech.) = 335.42 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 335.9 [MH<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin – NH<sub>2</sub>-APTA – (5)



$C_{18}H_{14}N_2S$   
290,38 g/mol

350 mg 10-(4-Nitrophenyl)-10*H*-phenothiazin (**12**) (1.09 mmol, 1.00 Äq.) und 23.3 mg Pd/C (10.0 gew.-%) (70.0  $\mu$ mol, 0.06 Äq.) in 15 ml Ethanol suspendiert. Die Suspensionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt und 177  $\mu$ L Hydrazinmonohydrat (18.2 mg, 3.61 mmol, 3.30 Äq.) wurden langsam zu der Mischung gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt, anschließend heiß filtriert und das Filtrat abgekühlt. Das Produkt wurde durch Filtration gewonnen und im Vakuum bei 80°C getrocknet.<sup>[111-112]</sup>

Das Produkt wurde als transparente Kristalle in einer Ausbeute von 250 mg (861  $\mu$ mol, 79 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO):  $\delta$  / ppm = 7.15 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, arom.), 6.97 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H, arom.), 6.87 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, arom.), 6.85 – 6.73 (m, 4H, arom.), 6.24 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, arom.), 3.90 (s, 2H, R-NH<sub>2</sub>).

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 20.844 min / 290.1 g/mol.

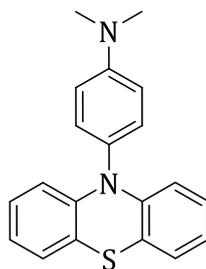
**MALDI-TOF-MS**:  $m/z$  (berech.) = 290.38 [M<sup>+</sup>]; (gefunden) = 289.86 [M<sup>+</sup>].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *N,N*-Dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin – **NMe<sub>2</sub>-APTA** – (6)



**6**

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S  
318,44 g/mol

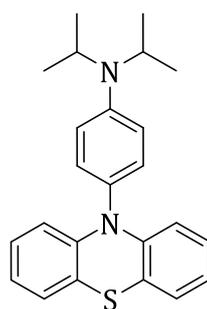
750 mg Phenothiazin (3.80 mmol, 1.00 Äq.), 1.14 g 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin (5.70 mmol, 1.50 Äq.), 913 mg NaO<sup>t</sup>Bu (9.50 mmol, 2.50 Äq.), 73 mg Tricyclohexylphosphan (260 µmol, 0.07 Äq.) und 174 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (190 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 4:1, Silica, *R<sub>f</sub>* = 0.14). Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 230 mg (0.722 mmol, 19 %) erhalten.

**DC** (Hexan/DCM 4:1): *R<sub>f</sub>* = 0.14.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 7.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, arom.), 6.95 - 6.89 (m, 4H, arom.), 6.80 - 6.68 (m, 4H, arom.), 6.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, arom.), 3.03 (s, 6H, 2 × R-NCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 150.3, 145.4, 131.9, 129.4, 127.2, 126.9, 122.4, 119.8, 116.1, 114.1, 40.6.

**MALDI-TOF-MS**: *m/z* (berech.) = 318.44 [M<sup>+</sup>]; (gefunden) = 318.7 [M<sup>+</sup>].

*N,N*-Diisopropyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-APTA – (7)**

7

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S  
374,55 g/mol

518 mg Phenothiazin (2.60 mmol, 1.00 Äq.), 710 µL *N,N*-Diisopropylanilin (3.90 mmol, 1.50 Äq.), 625 mg NaO<sup>t</sup>Bu (6.50 mmol, 2.50 Äq.), 51.0 mg Tricyclohexylphosphan (0.18 mmol, 0.07 Äq.) und 119 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (130 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/EE 50:1, Silica, *R<sub>f</sub>* = 0.33). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 740 mg (1.98 mmol, 76 %) erhalten.

**DC** (Hexan/EE 50:1): *R<sub>f</sub>* = 0.33.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, arom.), 7.01 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, arom.), 6.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, arom.), 6.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, arom.), 6.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, arom.), 6.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, arom.), 3.89 (m, 2H, 2 × R-CH-R), 1.32 (d, *J* = 7.5 Hz, 12H, 4 × CH<sub>3</sub>).

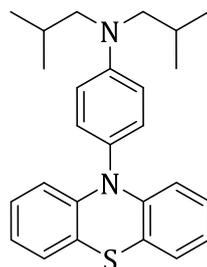
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 148.0, 145.2, 131.1, 129.5, 126.9, 126.6, 122.1, 119.6, 118.6, 115.9, 47.7, 21.4.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**MALDI-TOF-MS**: *m/z* (berech.) = 375.55 [M<sup>+</sup>]; (gefunden) = 372.90 [M<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *N,N*-Diisobutyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA – (8)**



**8**

$C_{26}H_{30}N_2S$   
402,60 g/mol

795 mg Phenothiazin (3.99 mmol, 1.00 Äq.), 1.70 g 4-Bromo-*N,N*-diisobutylanilin (5.98 mmol, 1.50 Äq.), 959 mg NaO<sup>t</sup>Bu (9.98 mmol, 2.50 Äq.), 78.5 mg Tricyclohexylphosphan (280 µmol, 0.07 Äq.) und 183 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (200 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan, Silica,  $R_f = 0.23$ ). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 853 mg (2.12 mmol, 57 %) erhalten.

**DC** (Hexan):  $R_f = 0.23$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.13 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, arom.), 6.97 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H, arom.), 6.84 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H, arom.), 6.76 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, arom.), 6.27 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, arom.), 3.21 (d,  $J = 7.0$  Hz, 4H, 2 × R-CH<sub>2</sub>-R), 2.20 – 2.12 (hept,  $J = 6.7$  Hz, 2H, 2 × R-CH-R), 0.96 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2 × R-CH<sub>3</sub>).

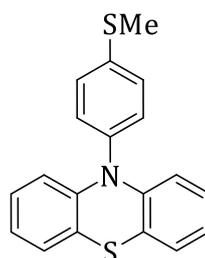
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 147.9, 145.3, 131.5, 127.9, 126.9, 126.6, 122.0, 119.5, 115.9, 113.7, 60.7, 26.5, 20.5.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**HR-EI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 402.2130 [M<sup>+</sup>];  $m/z$  (gefunden) = 402.2120 [M<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 10-(4-(Methylthio)phenyl)-10*H*-phenothiazin **SMe-APTA** – (9)



**9**

$C_{19}H_{15}NS_2$   
321,46 g/mol

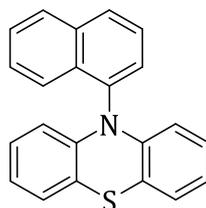
1.00 g Phenothiazin (5.00 mmol, 1.00 Äq.), 2.20 mL 4-Bromthioanisol (1.50 g, 7.50 mmol, 1.50 Äq.), 1.20 g NaO<sup>t</sup>Bu (12.5 mmol, 2.50 Äq.), 100 mg Tricyclohexylphosphan (350 µmol, 0.07 Äq.) und 230 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (250 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 5:1, Silica, R<sub>f</sub> = 0.20). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.44 g (4.48 mmol, 90 %) erhalten.

**DC** (Hexan/DCM 5:1): R<sub>f</sub> = 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 7.50 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, arom.), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, arom.), 6.97 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, arom.), 6.86 – 6.72 (m, 4H, arom.), 6.22 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, arom.), 2.55 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 145.5, 139.0, 137.6, 135.2, 131.6, 128.2, 127.6, 127.2, 126.9, 116.0, 15.7.

**MALDI-TOF-MS**: *m/z* (berech.) = 321.46 [M<sup>+</sup>]; (gefunden) = 319.80 [M<sup>+</sup>].

10-(Naphthalin-1-yl)-10*H*-phenothiazin – **Naph-APTA** – (**10**)**10**

$C_{22}H_{15}NS$   
325,09 g/mol

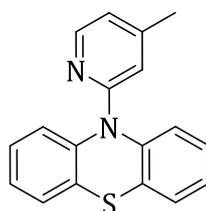
750 mg Phenothiazin (3.80 mmol, 1.00 Äq.), 830  $\mu$ L Iodnaphthalin (1.44 g, 5.70 mmol, 1.50 Äq.), 910 mg  $NaO^tBu$  (9.50 mmol, 2.50 Äq.), 75.0 mg Tricyclohexylphosphan (260  $\mu$ mol, 0.07 Äq.) und 170 mg  $Pd_2(dba)_3$  (190  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 1:1, Silica,  $R_f = 0.45$ ). Das Produkt wurde als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 885 mg (2.72 mmol, 72 %) erhalten.

**DC** (Hexan/DCM 1:1):  $R_f = 0.45$ .

**$^1H$ -NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 8.14 – 7.95 (m, 3H, arom.), 7.69 (d,  $J = 10.4$  Hz, 2H, arom.), 7.48 (dd,  $J = 17.8, 7.5$  Hz, 2H, arom.), 6.98 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H, arom.), 6.81 – 6.59 (m, 4H, arom.), 6.02 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, arom.).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 143.9, 137.2, 135.5, 131.6, 129.6, 129.2, 128.8, 127.4, 127.0, 126.9, 126.7, 125.5, 123.8, 122.5, 119.7, 115.9.

**HR-EI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 325.0925 [M];  $m/z$  (gefunden) = 325.0918 [M<sup>+</sup>].

10-(4-Methylpyridin-2-yl)-10*H*-phenothiazin – **MePy-APTA** – (11)**11**

$C_{18}H_{14}N_2S$   
290,38 g/mol

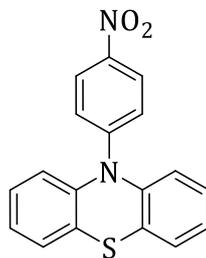
750 mg Phenothiazin (3.80 mmol, 1.00 Äq.), 640  $\mu$ L 2-Brom-4-Methylpyridin (981 mg, 5.70 mmol, 1.50 Äq.), 910 mg NaO<sup>t</sup>Bu (9.50 mmol, 2.50 Äq.), 75.0 mg Tricyclohexylphosphan (260  $\mu$ mol, 0.07 Äq.) und 170 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (190  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 1:1, Silica,  $R_f$  = 0.20). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 939 mg (3.23 mmol, 86 %) erhalten.

**DC** (Hexan/DCM 1:1):  $R_f$  = 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 8.20 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 1H, arom.), 7.48 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, arom.), 7.36 (dd,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.26 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.13 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, arom.), 6.79 (s, 1H, arom.), 6.76 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 1H, arom.), 2.24 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 156.5, 149.4, 147.9, 141.8, 131.6, 128.1, 127.0, 125.9, 125.4, 119.1, 112.4, 21.4.

**MALDI-TOF-MS**:  $m/z$  (berech.) = 290.38 [M<sup>+</sup>]; (gefunden) = 290.9 [M<sup>+</sup>].

10-(4-Nitrophenyl)-10*H*-phenothiazin **NO<sub>2</sub>-APTA** – (12)**12**C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

320,37 g/mol

829 mg Phenothiazin (4.16 mmol, 1.00 Äq.), 1.26 g 4-Bromnitrobenzol (6.24 mmol, 1.50 Äq.), 1.00 g NaO<sup>t</sup>Bu (10.4 mmol, 2.50 Äq.), 82.0 mg Tricyclohexylphosphan (290 µmol, 0.07 Äq.) und 192 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (210 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 2:1, Silica, R<sub>f</sub> = 0.14). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 595 mg (1.86 mmol, 45 %) erhalten. <sup>[110]</sup>

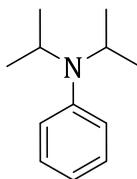
**DC** (Hexan/DCM 2:1): R<sub>f</sub> = 0.14.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 8.05 (d, J = 9.3 Hz, 2H, arom.), 7.51 (d, J = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.46 (d, J = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.39 (t, J = 7.5 Hz, 2H, arom.), 7.27 (d, J = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.02 (d, J = 9.3 Hz, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 151.2, 141.1, 140.6, 134.8, 129.3, 127.7, 127.2, 126.9, 125.7, 113.9.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**HR-EI-MS** m/z (berech.) = 320.0619 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 321.0689 [M<sup>+</sup>].

*N,N*-Diisopropylanilin - (**24**)**24**C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N

177,29 g/mol

Eine Mischung aus 3.40 mL Brombenzol (4.71 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.), 5.05 g KO<sup>t</sup>Bu (45.0 mmol, 1.50 Äq.), 6.30 mL Diisopropylamin (4.55 g, 45.0 mmol, 1.50 Äq.), 50.0 mg Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (68.3 μmol, 0.002 Äq.) und 40 mL DMSO wurden dreimal entgast und auf 150°C für 24 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit gesättigter Kochsalz-Lösung verdünnt und mit Diethylether extrahiert (2 × 100 mL). Die organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und mit 5%iger HCl-Lösung extrahiert (2 × 100 mL). Der pH-Wert der wässrigen Lösung wurde mit NaOH-Plätzchen bei 0 °C basisch eingestellt und anschließend mit Diethylether extrahiert (2 × 100 mL). Die organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als orangenes Öl in einer Ausbeute von 1.12 g (6.32 mmol, 21 %) erhalten.<sup>[103]</sup>

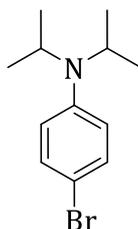
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.20 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, arom.), 6.90 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, arom.), 6.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, arom.), 3.77 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H, 2 × R-CH-R), 1.21 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H, 4 × CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 148.17, 128.40, 119.49, 118.34, 47.55, 21.48.

**HR-EI-MS:** *m/z* (berech.) = 177.1517 [M<sup>+</sup>]; *m/z* (gefunden) = 178.1588 [M<sup>+</sup>].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[103]</sup>

4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin – (21)**21**

$C_{12}H_{18}BrN$   
256,19 g/mol

Zu einer Lösung aus 1.10 mL *N,N*-Diisopropylanilin **24** (1.00 g, 5.64 mmol, 1.00 Äq.) in 15 mL DMF wurde bei -10 °C eine Lösung aus 1.05 g NBS (5.92 mmol, 1.05 Äq.) in 10 mL DMF tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde bei -10 °C für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 100 mL gesättigter Kochsalz-Lösung verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert (3 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether gelöst und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit NaOH-Lösung (3M, 100 mL) gewaschen und die organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.34 g (5.25 mmol, 93 %) als gelbes Öl erhalten. <sup>[103]</sup>

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 7.28-7.23 (m, 2H, arom.), 6.74(d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H, arom.), 3.73 (hept,  $J$  = 6.7 Hz, 2H, 2 × R-CH-R), 1.20 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 12H, 4 ×  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 147.08, 131.31, 120.42, 109.92, 47.74, 21.33.

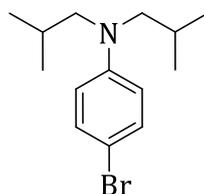
**HR-EI-MS:** m/z (berech.) = 256.1870 [ $M^+$ ]; m/z (gefunden) = 256.0683 [ $M^+$ ].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[103]</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin – (22)



**22**

$C_{14}H_{22}BrN$   
284,24 g/mol

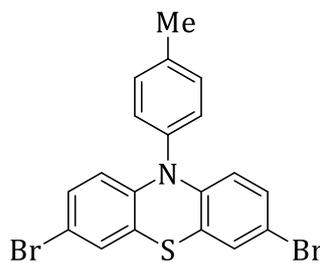
Zu einer Lösung aus 1.67 mL *N,N*-Diisobutylanilin (1.50 g, 7.30 mmol, 1.00 Äq.) in 15 mL DMF wurde bei -10 °C eine Lösung aus 1.37 g NBS (7.67 mmol, 1.05 Äq.) in 10 mL DMF tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde bei -10 °C für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 100 mL gesättigter Kochsalz-Lösung verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert (3 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether gelöst und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit NaOH-Lösung (3M, 100 mL) gewaschen und die organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.91 g (6.72 mmol, 92 %) als hellgelbes Öl erhalten.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 7.24 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, arom.), 6.50 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, arom.), 3.11 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H, 2 × R- $CH_2$ -R), 2.04 (hept,  $J$  = 6.7 Hz, 2H, 2 × R-CH-R), 0.88 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 12H, 4 ×  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 147.2, 131.8, 114.2, 106.9, 60.5, 26.4, 20.4.

**2D-NMR** ( $CDCl_3$ ): COSY, HSQC.

**HR-EI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 284.2410 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 284.1004 [ $M^+$ ].

3,7-Dibrom-10-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin **Br<sub>2</sub>-Me-APTA** – (35)**35**C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NS

447,18 g/mol

Es wurden 200 mg **Me-APTA (1)** (691  $\mu$ mol, 1.00 Äq) in 10 mL DCM gelöst und in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde portionsweise 280 mg NBS (1.59 mmol, 2.30 Äq.) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde im Anschluss mit wässriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gestoppt und mehrfach mit DCM/wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan, Silica,  $R_f = 0.40$ ). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 610 mg (1.36 mmol, 79 %) erhalten.

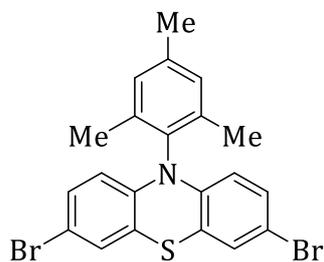
**DC** (Hexan):  $R_f = 0.40$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.45 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, arom.), 7.26 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, arom.), 7.14 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H, arom.), 6.93 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 2H, arom.), 6.05 (s, 1H, arom.), 6.03 (s, 1H, arom.), 2.44 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 144.5, 140.0, 138.7, 132.8, 131.6, 130.7, 129.6, 122.4, 118.2, 115.4, 21.4.

**2D NMR** (THF-*d*<sub>8</sub>): COSY, HSQC.

**HR-ESI-MS**  $m/z$  (berech.) = 447.1880 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 447.9180 [ $M^+$ ].

3,7-Dibrom-10-mesityl-10*H*-phenothiazin **Br<sub>2</sub>-Me<sub>3</sub>-APTA – (36)****36**

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>2</sub>NS  
475,24 g/mol

Es wurden 200 mg **Me<sub>3</sub>-APTA (2)** (630 μmol, 1.00 Äq) in 10 mL DCM gelöst und in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf -10 °C gekühlt. Anschließend wurde portionsweise 255 mg NBS (1.45 mmol, 2.30 Äq.) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde im Anschluss mit wässriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gestoppt und mehrfach mit DCM/wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan, Silica, R<sub>f</sub> = 0.35). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 237 mg (499 μmol, 80 %) erhalten.<sup>[104]</sup>

**DC** (Hexan): R<sub>f</sub> = 0.35.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.06 (s, 2H, arom.), 6.97 (s, 2H, arom.), 6.83 (d, J = 8.2 Hz, 2H, arom.), 5.70 (d, J = 8.0 Hz, 2H, arom.), 2.36 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, 2 × R-CH<sub>3</sub>).

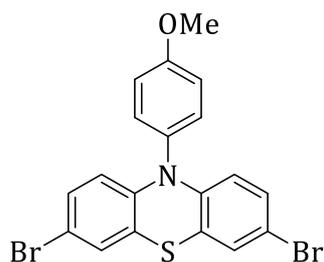
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ / ppm = 140.3, 138.9, 137.8, 134.0, 130.7, 130.2, 128.6, 120.1, 115.5, 114.3, 21.3, 17.9.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**ESI-MS**: m/z (berech.) = 475.24 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 474.94 [M<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin **Br<sub>2</sub>-MeO-APTA** – (37)



**37**

$C_{19}H_{13}Br_2NOS$

463,19 g/mol

Es wurden 300 mg **MeO-APTA (3)** (980  $\mu$ mol, 1.00 Äq) in 10 mL DCM gelöst und in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde portionsweise 400 mg NBS (2.25 mmol, 2.30 Äq.) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde im Anschluss mit wässriger  $Na_2S_2O_3$ -Lösung gestoppt und mehrfach mit DCM/wässriger  $NH_4Cl$ -Lösung gewaschen und extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan/DCM, 5:1, Silica,  $R_f = 0.34$ ). Das Produkt wurde als gelb grünlicher Feststoff in einer Ausbeute von 350 mg (756  $\mu$ mol, 78 %) erhalten.<sup>[108]</sup>

**DC** (Hexan/DCM 5:1):  $R_f = 0.34$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.29 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H, arom.), 7.17 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H, arom.), 7.13 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H, arom.), 6.94 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, arom.), 6.07 (s, 1H, arom.), 6.05 (s, 1H, arom.), 3.86 (s, 3H, R-O-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 161.1, 144.7, 133.5, 132.8, 130.7, 129.6, 122.3, 118.1, 117.2, 115.3, 56.0.

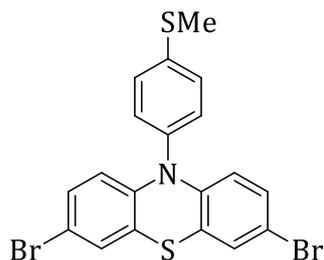
**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**HR-ESI-MS**  $m/z$  (berech.) = 463.1870 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 462.9056 [ $M^+$ ].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 3,7-Dibrom-10-(4-(methylthio)phenyl)-10*H*-phenothiazin

#### Br<sub>2</sub>-SMe-APTA – (38)



**38**

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>

479,25 g/mol

Es wurden 200 mg **SMe-APTA (9)** (620 µmol, 1.00 Äq) in 15 mL DCM gelöst und in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf -10°C gekühlt. Anschließend wurde portionsweise 251 mg NBS (1.43 mmol, 2.30 Äq.) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde im Anschluss mit wässriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gestoppt und mehrfach mit DCM/wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 5:1, Silica, R<sub>f</sub> = 0.33). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 232 mg (484 µmol, 78 %) erhalten.

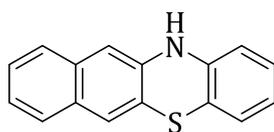
**DC** (Hexan/DCM 5:1) R<sub>f</sub> = 0.33.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.45 (d, J = 8.4 Hz, 2H, arom.), 7.24 (d, J = 8.4 Hz, 2H, arom.), 7.08 (d, J = 2.2 Hz, 2H, arom.), 6.91 (dd, J = 8.8, 2.2 Hz, 2H, arom.), 6.02 (d, J = 8.8 Hz, 2H, arom.), 2.56 (s, 3H, R-SCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 143.2, 140.1, 136.8, 131.2, 129.9, 129.0, 128.4, 121.4, 117.2, 114.9, 15.6.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**ESI-MS**: m/z (berech.) = 479.25 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 478.88 [M<sup>+</sup>].

12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin – (18)**18**C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NS

249,06 g/mol

Eine Mischung aus 8.00 g 2,3-Dihydroxynaphthalin (**19**) (50.0 mmol, 1.00 Äq.), 6.25 g 2-Aminothiophenol (**20**) (50.0 mmol, 1.00 Äq.) und 25 mL 1,2,4-Trichlorbenzol wurden in einen 50 mL Rundhalskolben gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 °C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Beim Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur kristallisierte das Produkt aus. Die Mischung wurde mit *n*-Hexan versetzt und die gelben Kristalle wurden über eine Filtration erhalten. Der Feststoff wurde mehrfach mit gekühltem *n*-Hexan und Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 5.02 g (20.1 mmol, 40 %) erhalten. <sup>[38]</sup>

**DC** (Hexan/EE 9:1)  $R_f = 0.33$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  / ppm = 8.99 (br. s, 1H, R-NH), 7.57 (t,  $J = 8.6$  Hz, 2H, arom.), 7.49 (s, 1H, arom.), 7.31-7.27 (m, 1H, arom.), 7.20-7.16 (m, 1H, arom.), 7.04-6.96 (m, 3H, arom.), 6.78-6.73 (m, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  / ppm = 140.6, 139.1, 133.3, 129.7, 127.5, 126.6, 126.2, 126.1, 125.9, 124.0, 123.5, 121.3, 119.9, 115.7, 114.7, 108.0.

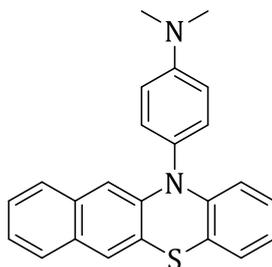
**HR-EI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 249.0612 [M<sup>+</sup>];  $m/z$  (gefunden) = 249.0603 [M<sup>+</sup>].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[38]</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-dimethylanilin **NMe<sub>2</sub>-ABPTA** – (13)



**13**

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S  
368,13 g/mol

250 mg 12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin (**18**) (1.00 mmol, 1.00 Äq.), 300 mg 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (1.50 mmol, 1.50 Äq.), 240 mg NaO<sup>t</sup>Bu (2.50 mmol, 2.50 Äq.), 20.0 mg Tricyclohexylphosphan (70.0 µmol, 0.07 Äq.) und 46.0 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (50.0 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 4:1, Silica, *R<sub>f</sub>* = 0.34). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 123 mg (0.330 mmol, 33 %) erhalten.

**DC** (Hexan/DCM 4:1) *R<sub>f</sub>* = 0.34.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.52 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, arom.), 7.43 (s, 1H, arom.), 7.33 (d, *J* = 8.14 Hz, 1H, arom.), 7.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, arom.), 7.21 – 7.15 (m, 2H, arom.), 7.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, arom.), 6.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, arom.), 6.85 (t, *J* = 7.15 Hz, 1H, arom.), 6.77 (t, *J* = 7.15 Hz, 1H, arom.), 6.47 (s, 1H, arom.), 6.27 (d, *J* = 8.01 Hz, 1H, arom.), 3.09 (s, 6H, 2 × R-CH<sub>3</sub>).

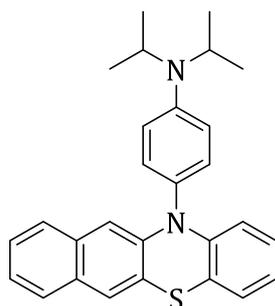
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 150.2, 144.0, 142.6, 133.4, 131.5, 130.1, 129.4, 126.9, 126.9, 126.4, 126.2, 125.9, 124.3, 124.0, 122.2, 121.7, 119.0, 116.0, 114.0, 110.9, 40.7.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**HR-EI-MS:** *m/z* (berech.) = 368.1347 [M<sup>+</sup>]; *m/z* (gefunden) = 368.1332 [M<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-diisopropylanilin **N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-ABPTA - (14)**



**14**

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S  
424,20 g/mol

250 mg 12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin (**18**) (1.00 mmol, 1.00 Äq.), 384 mg 4-Brom-*N,N*-diisopropylanilin (1.50 mmol, 1.50 Äq.), 240 mg NaO<sup>t</sup>Bu (2.50 mmol, 2.50 Äq.), 20.0 mg Tricyclohexylphosphan (70.0 µmol, 0.07 Äq.) und 46.0 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (50.0 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 1:2, Silica, *R<sub>f</sub>* = 0.4). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 275 mg (0.648 mmol, 65 %) erhalten.

**DC** (Hexan/DCM 1:2) *R<sub>f</sub>* = 0.4.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.51 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, arom.), 7.43 (s, 1H, arom.), 7.35(d, *J* = 7.9 Hz, 1H, arom.), 7.22-7.14(m, 4H, arom.), 7.08-7.01(m, 3H, arom.), 6.88-6.84(m, 1H, arom.), 6.77 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H, arom.), 6.51(s, 1H, arom.), 6.32(dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H, arom.), 3.93 (hept, *J* = 6.8 Hz, 2H, 2 × R-CH-R), 1.36 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, 4 × CH<sub>3</sub>).

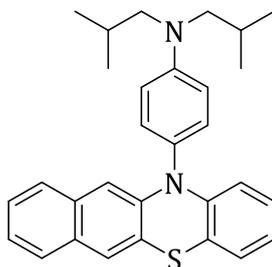
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 148.2, 144.0, 142.6, 133.4, 130.9, 130.1, 129.7, 127.0, 126.9, 126.4, 126.2, 125.9, 124.3, 124.0, 122.3, 121.6, 119.0, 118.8, 116.30, 110.94, 47.7, 21.5.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC

**HR-EI-MS:** *m/z* (berech.) = 424.1973 [M<sup>+</sup>]; *m/z* (gefunden) = 424.1948 [M<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 4-(12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin-12-yl)-*N,N*-diisobutylanilin **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA** – (15)



**15**

$C_{30}H_{32}N_2S$   
452,23 g/mol

250 mg 12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin (**18**) (1.00 mmol, 1.00 Äq.), 299 mg 4-Brom-*N,N*-diisobutylanilin (1.50 mmol, 1.50 Äq.), 240 mg NaO<sup>t</sup>Bu (2.50 mmol, 2.50 Äq.), 20.0 mg Tricyclohexylphosphan (70.0  $\mu$ mol, 0.07 Äq.) und 46.0 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (50.0  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan, Silica,  $R_f = 0.30$ ). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 256 mg (570  $\mu$ mol, 56 %) erhalten.

**DC** (Hexan)  $R_f = 0.30$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.51 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H, arom.), 7.43 (s, 1H, arom.), 7.35 (d,  $J = 7.10$  Hz, 1H, arom.), 7.22 – 7.14 (m, 4H, arom.), 7.02 (d,  $J = 7.25$  Hz, 1H, arom.), 6.90 – 6.75 (m, 4H, arom.), 6.51 (s, 1H, arom.), 6.32 (d,  $J = 8.10$  Hz, 1H, arom.), 3.25 (d,  $J = 7.21$  Hz, 4H, 2 x R-CH<sub>2</sub>-R), 2.20 (hept,  $J = 6.70$  Hz, 2H, 2 x =R-CH-R), 0.99 (d,  $J = 6.55$  Hz, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>).

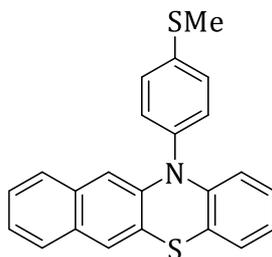
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 148.1, 144.1, 142.7, 133.4, 131.3, 130.1, 128.1, 127.0, 126.9, 126.4, 126.2, 125.8, 124.2, 124.0, 122.3, 121.6, 119.0, 116.3, 113.9, 110.9, 60.7, 26.6, 20.7.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HS

**HR-EI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 452.2286 [M<sup>+</sup>];  $m/z$  (gefunden) = 452.2269 [M<sup>+</sup>].

EXPERIMENTELLER TEIL

12-(4-(Methylthio)phenyl)-12*H*-benzo[*b*]phenothiazin **SMe-ABPTA** - (**16**)



**16**

$C_{23}H_{17}NS_2$   
371,08 g/mol

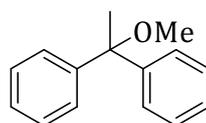
250 mg 12*H*-Benzo[*b*]phenothiazin (**18**) (1.00 mmol, 1.00 Äq.), 0.21 mL 4-Bromthioanisol (305 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), 240 mg NaO<sup>t</sup>Bu (2.50 mmol, 2.50 Äq.), 20.0 mg Tricyclohexylphosphan (70.0 µmol, 0.07 Äq.) und 46.0 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (50.0 µmol, 0.05 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode A** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/DCM 4:1, Silica, *R<sub>f</sub>* = 0.28). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 301 mg (810 µmol, 81 %) erhalten.

**DC** (Hexan/DCM 4:1) *R<sub>f</sub>* = 0.28.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.57-7.51 (m, 3H, arom.), 7.48 (s, 1H, arom.), 7.40-7.36 (m, 2H, arom.), 7.33-7.30 (m, 1H, arom.), 7.19-7.12 (m, 2H, arom.), 7.02 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H, arom.), 6.85-6.81 (m, 1H, arom.), 6.78 (m, 1H, arom.), 6.46 (s, 1H, arom.), 6.21 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1H, arom.), 2.57 (s, 3H, R-SCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>3</sub>): δ / ppm = 144.4, 142.9, 141.1, 138.7, 134.4, 132.4, 131.4, 129.1, 127.8, 127.7, 127.3, 127.0, 126.9, 125.3, 125.1, 123.2, 122.9, 120.4, 117.17, 111.96, 15.3.

**HR-EI-MS**: *m/z* (berech.) = 371.0802 [M<sup>+</sup>]; *m/z* (gefunden) = 371.0786 [M<sup>+</sup>].

**(1-Methoxyethan-1,1-diyl)dibenzol- (41)****41**C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O

212,29 g/mol

1.00 g 1,1-Diphenylethanol (5.04 mmol, 1.00 Äq), 20 mL trockenes THF, 260 mg NaH (10.8 mmol, 2.00 Äq) und 500 µL Methyljodid (1.07 g, 7.56 mmol) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode B** verwendet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/ DCM 3:1, Silica,  $R_f = 0.33$ ). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 487 mg (2.29 mmol, 46 %) erhalten.<sup>[182]</sup>

**DC** (Hexan/ DCM 3:1)  $R_f = 0.33$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  / ppm = 7.38 – 7.16 (m, 10H, arom.), 3.11 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

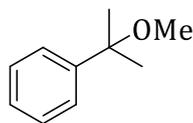
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 146.5, 128.1, 126.9, 126.8, 80.9, 50.7, 25.3.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R = 8.347$  min – 197.1 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein. <sup>[182]</sup>

## (2-Methoxypropan-2-yl)benzol – (42)

**42**C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O

150,22 g/mol

1.00 g 2-Phenyl-2-propanol (7.30 mmol, 1.00 Äq.), 20 mL trockenes THF, 350 mg NaH (14.6 mmol, 2.00 Äq.) und 680 µL Methyljodid (1.55 g, 10.9 mmol, 1.50 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode B** verwendet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/ DCM 3:1, Silica,  $R_f = 0.44$ ). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 348 mg (2.32 mmol, 32 %) erhalten.<sup>[182]</sup>

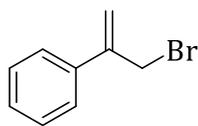
**DC** (Hexan/ DCM 3:1)  $R_f = 0.44$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.41 – 7.26 (m, 5H, arom.), 3.01 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 6H, R-CH<sub>3</sub>).

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R = 3.764$  min - 135.1 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[138, 184-185]</sup>

**(3-Bromprop-1-en-2-yl)benzol - (63)****63**C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br

197,08 g/mol

Zu einer Lösung aus 5.06 mL  $\alpha$ -Methylstyrol (4.60 g, 39.9 mmol, 1.00 Äq.) und 35 mL Chloroform wurden 8.00 g NBS (45.0 mmol, 1.15 Äq.) gegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und unter Rückfluss für 22 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und *n*-Heptan zugegeben. Die Rohlösung wurde filtriert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (*n*-Heptan, Silica,  $R_f = 0.42$ ) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 3.83 g (19.4 mmol, 50 %) erhalten.<sup>[186]</sup>

**DC** (*n*-Heptan)  $R_f = 0.42$ .

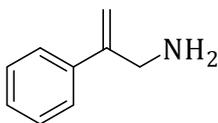
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.50 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H, arom.), 7.38 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H, arom.), 7.34 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H, arom.), 5.57 (s, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 5.50 (s, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 144.4, 137.7, 128.7, 128.4, 126.2, 117.4, 34.4.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**HR-EI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 197.0750 [M<sup>+</sup>];  $m/z$  (gefunden) = 198.9753 [MH<sup>+</sup>].

## 2-Phenylprop-2-en-1-amin – (64)

**64**C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N

133,19 g/mol

3.81 g (3-Bromprop-1-en-2-yl)benzol (**63**) (19.3 mmol, 1.00 Äq) wurden in 80 mL THF und 20 mL Wasser gelöst und anschließend wurden 1.33 g NaN<sub>3</sub> (20.5 mmol, 1.06 Äq.) langsam zugegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 50°C gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und 7.58 g PPh<sub>3</sub> (28.9 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 60 mL 1M HCl aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether gewaschen und anschließend der pH-Wert mit festem NaOH basisch eingestellt. Im Anschluss wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.67 g (12.5 mmol, 65 %) erhalten. <sup>[186]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 7.42–7.38 (m, 2H, arom.), 7.37–7.30 (m, 2H, arom.), 7.30–7.24 (m, 1H, arom.), 5.35 (s, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 5.23 (s, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>), 1.38 (br, 2H, R-NH<sub>2</sub>).

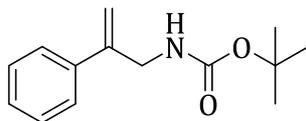
**HR-EI-MS:** m/z (berech.) = 133.1940 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 134.0964 [MH<sup>+</sup>].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[186]</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *tert*-Butyl (2-phenylallyl)carbammat – (60)



**60**

$C_{14}H_{19}NO_2$   
233,31 g/mol

1.67 g 2-Phenylprop-2-en-1-amin (**64**) (12.5 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 15 mL Acetonitril gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 3.47 mL Triethylamin (2.53 g, 25.0 mmol, 2.00 Äq.) und 3.01 g  $Boc_2O$  (13.8 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach wurde mit Essigsäureethylester extrahiert. Gesättigte Kochsalz-Lösung wurde verwendet, um die Phasen besser trennen zu können. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM, Silica,  $R_f = 0.42$ ) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes, zähflüssiges Öl in einer Ausbeute von 1.95 g (8.36 mmol, 67 %) erhalten. <sup>[187]</sup>

**DC** (DCM)  $R_f = 0.42$ .

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 7.43 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H, arom.), 7.34 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, arom.), 7.29 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H, arom.), 5.43 (s, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 5.23 (s, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 1H, R-NH), 4.19 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H, R-CH<sub>2</sub>-R), 1.43 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>).

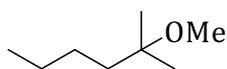
**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 155.9, 145.0, 138.9, 128.6, 128.1, 126.3, 113.4, 79.6, 44.5, 28.5.

**2D-NMR** ( $CDCl_3$ ): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R = 8.943$  min - 232.0 g/mol, 176.8 g/mol.

**HR-EI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 233.1416 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 178.0858 [( $M$ - $tBu$ )<sup>+</sup>].

## 2-Methoxy-2-methylhexan –(71)



71

 $C_8H_{18}O$ 

130,14 g/mol

1.23 mL 2-Methylhexan-2-ol (1.02 g, 8.76 mmol, 1.00 Äq.), 20 mL trockenes THF, 671 mg NaH (28.0 mmol, 2.00 Äq.) und 820  $\mu$ L Methyljodid (1.86 g, 13.1 mmol, 1.50 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode B** verwendet.

Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 893 mg (6.86 mmol, 80 %) erhalten werden. Zusätzlich wurde die Ausbeute des Produkts über NMR und den internen Standard DCM bestimmt. Dabei konnte eine Konzentration von 3.79 mg/10 $\mu$ L errechnet werden. Über diese Stammlösung wurde im Folgenden eine Konzentrationsreihe für die Ausbeutebestimmung der Katalyse via GC gemessen.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 3.18 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.49-1.38 (m, 2H, aliph.), 1.34-1.26 (m, 4H, aliph.), 1.13 (s, 6H, 2 x R-CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 74.78, 49.20, 39.70, 26.25, 25.11, 23.44, 14.27.

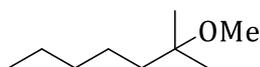
**2D-NMR** ( $CDCl_3$ ): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 2.158 min - 114.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R$  = 1.85 min.

**HR-ESI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 130.1358 [M<sup>+</sup>];  $m/z$  (gefunden) = 130.1590 [MH<sup>+</sup>].

## 2-Methoxy-2-methylheptan – (72)



72

 $C_9H_{20}O$ 

144,15 g/mol

500  $\mu$ L 2-Methylheptan-2-ol (400 mg, 3.07 mmol, 1.00 Äq.), 6 mL trockenes THF, 245 mg NaH (10.2 mmol, 2.00 Äq.) und 290  $\mu$ L Methyljodid (654 mg, 4.61 mmol, 1.50 Äq.) wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Synthesemethode B** verwendet.

Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 442 mg (3.07 mmol, 99 %) erhalten. Zusätzlich wurde die Ausbeute des Produkts über NMR und den internen Standard DCM bestimmt. Dabei konnte eine Konzentration von 9.56 mg/10 $\mu$ L errechnet werden, was ebenfalls einer quantitativen Ausbeute entspricht. Über diese Stammlösung wurde im Folgenden eine Konzentrationsreihe für die Ausbeutebestimmung der Katalyse via GC gemessen.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 3.17 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.50–1.37 (m, 2H, aliph.), 1.37–1.19 (m, 6H, aliph.), 1.13 (s, 6H, 2  $\times$  R-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 74.8, 49.2, 39.9, 32.6, 25.1, 23.7, 22.8, 14.2.

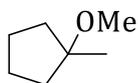
**2D-NMR** ( $CDCl_3$ ): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 2.712 min - 128.9 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R$  = 2.36 min.

**HR-ESI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 144.1514 [M<sup>+</sup>];  $m/z$  (gefunden) = 144.1746 [M<sup>++</sup>].

## 1-Methoxy-1-methylcyclopentan – (73)

**73**C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O

114,10 g/mol

1.00 g 1-Methylcyclopentan-1-ol (9.98 mmol, 1.00 Äq.), 10 mL trockenes THF, 797 mg NaH (33.2 mmol, 2.00 Äq.) und 930 µL Methyljodid (2.13 g, 15.0 mmol, 1.50 Äq.) wurden unter den Bedingungen der allgemeinen **Synthesemethode B** verwendet.

Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 463 mg (4.05 mmol, 41 %) erhalten. Zusätzlich wurde die Ausbeute des Produkts über NMR und den internen Standard DCM bestimmt. Dabei konnte eine Konzentration von 4.47 mg/10µL errechnet werden. Über diese Stammlösung wurde im Folgenden eine Konzentrationsreihe für die Ausbeutebestimmung der Katalyse via GC gemessen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 3.19 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.87-1.35 (m, 8H, aliph.), 1.25 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 84.4, 49.9, 37.6, 29.7, 23.9.

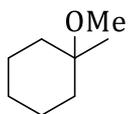
**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min) t<sub>R</sub> = 2.031 min - 98.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min) t<sub>R</sub> = 1.73 min.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1-Methoxy-1-methylcyclohexan- (74)



**74**

$C_8H_{16}O$

128,12 g/mol

1.00 g 1-Methylcyclohexan-1-ol (8.76 mmol, 1.00 Äq.), 20 mL trockenes THF, 671 mg NaH (28.0 mmol, 2.00 Äq.) und 820  $\mu$ L Methyljodid (1.86 g, 13.1 mmol, 1.50 Äq.) wurden unter den Bedingungen der allgemeinen **Synthesemethode B** verwendet.

Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 756 mg (5.90 mmol, 68 %) erhalten. Zusätzlich wurde die Ausbeute des Produkts über NMR und den internen Standard DCM bestimmt. Dabei konnte eine Konzentration von 8.08 mg/10 $\mu$ L errechnet werden. Über diese Stammlösung wurde im Folgenden eine Konzentrationsreihe für die Ausbeutebestimmung der Katalyse via GC gemessen.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 3.18 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.72-1.28 (m, 10H, aliph.), 1.10 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 73.5, 48.5, 36.2, 25.9, 24.0, 22.3.

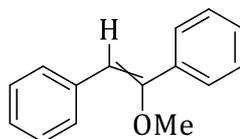
**2D-NMR** ( $CDCl_3$ ): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 2.540 min - 113.0 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R$  = 2.11 min.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### (*Z*)-bzw. (*E*)-(1-Methoxyethen-1,2-diyl)dibenzol (**76a/b**)



**76**

$C_{15}H_{14}O$

210,28 g/mol

Es wurden 200 mg 1,2-Diphenylacetylen (**75**) (1.12 mmol, 1.00 Äq.), 136  $\mu$ L Methanol (107.7 mg, 3.36 mmol, 3.00 Äq.) und 82.0  $\mu$ L *t*-Bu-P4-Base (69.7 mg, 0.11 mmol, 0.10 Äq.) in 1.50 mL DMSO gelöst bei 120 °C 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit wässriger  $NH_4Cl$ -Lösung verdünnt und dreimal mit Chloroform (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM 6:1, Silica,  $R_f = 0.33$ ) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 233 mg (1.11 mmol, 99 %) erhalten.<sup>[173]</sup>

**DC** (Hexan/DCM 6:1)  $R_f = 0.33$ .

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 7.74 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H, arom.), 7.60 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H, arom.), 7.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H, arom.), 7.41 – 7.34 (m, 5H, arom.), 7.31 (td,  $J = 5.5, 2.7$  Hz, 3H, arom.), 7.25 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H, arom.), 7.14 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H, arom.), 7.07 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, arom.), 7.00 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2H, arom.), 6.13 (s, 1H,  $R_2=CH-R$ , (*Z*)), 5.86 (s, 1H,  $R_2=CH-R$ , (*E*)), 3.85 (s, 3H,  $OCH_3$ , (*E*)), 3.67 (s, 3H,  $OCH_3$ , (*Z*)). - (*Z*)- und (*E*)-Isomer.

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 157.4, 156.4, 137.0, 136.5, 136.4, 136.1, 129.4, 129.0, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 128.3, 128.1, 126.8, 126.7, 125.4, 112.92, 101.62, 58.1, 55.7. - (*Z*)- und (*E*)-Isomer.

**$2D$ -NMR** ( $CDCl_3$ ): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R = 9.018$  min – 210.0 g/mol [ $M^+$ , 100.0] – (*E*)-Isomer.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R = 9.872$  min – 210.0 g/mol [ $M^+$ , 100.0] – (*Z*)-Isomer.

## EXPERIMENTELLER TEIL

GC (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R = 9.18$  min – (*E*)-Isomer.

GC (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R = 10.53$  min – (*Z*)-Isomer.

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[173]</sup>

## 9.3 Photoredoxkatalysierte Alkoxylierungen

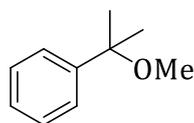
---

### Allgemeine Methode C - Katalysebedingungen

In einem Schlenkrohr wurden 180  $\mu\text{mol}$  des Olefins und 5-10 mol% Photoredoxkatalysator in 0.70 mL-4.00 mL Lösungsmittel bzw. Alkohol gelöst/suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend nach der *freeze-pump-thaw*-Methode viermal entgast. Dafür wurde das Gemisch mit flüssigem Stickstoff mehrere Minuten eingefroren und die Gasphase im Anschluss im Vakuum entfernt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgefäß mit Argon geflutet. Die Katalyselösung wurde danach mit LEDs bestimmter Wellenlängen (365 nm, 385 nm oder 405 nm) für mindestens 20 Stunden bei 35 °C und starkem Rühren belichtet. Für die Katalyseprodukte wurden detailliert Bedingungen, wie Ansatzgrößen, Aufreinigungsmethoden und Ausbeuten sowie die zur Strukturaufklärung benötigte Analytik angegeben.

EXPERIMENTELLER TEIL

(2-Methoxypropan-2-yl)benzol – (42)



**42**  
 $C_{10}H_{14}O$   
 150,10 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 1.00 – 4.00 mL Methanol und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Methoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

Katalysator	c(40) / mM	LED / nm	Zeit / h	Ausbeute / %
NMe <sub>2</sub> -APTA	85	365	65	71 <sup>a)</sup>
NMe <sub>2</sub> -APTA	85	365	65	quant
NMe <sub>2</sub> -APTA	170	365	30	quant
NMe <sub>2</sub> -APTA	170	365	20	quant
N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -APTA	170	365	20	quant
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	170	365	20	quant
NMe <sub>2</sub> -APTA	170	365	65	0 <sup>b)</sup>
NMe <sub>2</sub> -APTA	170		65	0 <sup>c)</sup>
-	170		65	0
NMe <sub>2</sub> -ABPTA	170	385	65	58
N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -ABPTA	170	385	65	48
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -ABPTA	170	385	65	88
NMe <sub>2</sub> -ABPTA	170	405	65	5
N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -ABPTA	170	405	65	4
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -ABPTA	170	405	65	24

<sup>a)</sup> 10 % (v/v), <sup>b)</sup> nicht entgast, <sup>c)</sup> ohne LED gerührt.

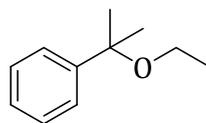
## EXPERIMENTELLER TEIL

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, MeCN-d<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.41 – 7.26 (m, 5H, arom.), 3.01 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 6H, 2 × R-CH<sub>3</sub>).

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 3.743 min - 135.1 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[184-185]</sup>

(2-Ethoxypropan-2-yl)benzol- (**43**)**43**C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O

164,25 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), Ethanol (**50**) (0.75 mL – 4 mL) und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet und 65 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Ethoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

Katalysator	c( <b>40</b> ) / mM	LED / nm	Ausbeute / %
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	85	365	60 <sup>a)</sup>
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	210	365	88
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	210	385	71
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	210	405	4
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	210	-	0
-	210	365	0

<sup>a)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.33 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, arom.), 7.24 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.14 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, arom.), 3.13 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, R-CH<sub>2</sub>-R), 1.45 (s, 6H, 2  $\times$  R-CH<sub>3</sub>), 1.07 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

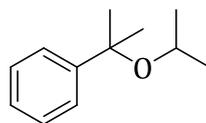
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 146.8, 128.2, 126.8, 125.7, 76.6, 58.2, 28.6, 16.0.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 4.105 min - 148.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### (2-Isopropoxypropan-2-yl)benzol- (**44**)



**44**

$C_{12}H_{18}O$

178,28 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), Isopropanol (**51**) (0.75 mL – 4 mL) und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysemethode C** verwendet und 65 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Isopropoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

Katalysator	c( <b>40</b> ) / mM	LED / nm	Ausbeute / %
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	85	365	31 <sup>a)</sup>
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	210	365	87
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	210	385	55
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	210	405	1
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	210	-	0
-	210	365	0

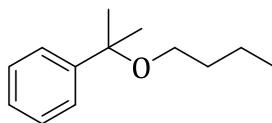
<sup>a)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.46 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, arom.), 7.30 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, arom.), 7.21 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, arom.), 3.45 (hept,  $J$  = 6.2 Hz, 1H, R-CH-R), 1.52 (s, 6H, 2  $\times$  R-CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 147.1, 128.7, 128.0, 127.0, 126.4, 77.5, 65.5, 29.1, 24.9.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 5.003 min - 162.7 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**(2-Butoxypropan-2-yl)benzol- (45)****45**C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O

192,30 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), *n*-Butanol (**52**) (0.75 mL – 4 mL) und 10 mol% **N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysermethode C** verwendet und 65 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Butoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

c( <b>40</b> ) / mM	LED / nm	Ausbeute / %
85	365	<5 <sup>a)</sup>
210	365	96
210	-	0
210	365	0 <sup>b)</sup>

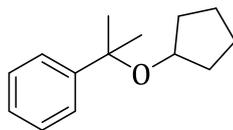
<sup>a)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt, <sup>b)</sup> Ohne Katalysator belichtet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.35 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 2H, arom.), 7.26 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, arom.), 7.20 – 7.14 (m, 1H, arom.), 3.08 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, R-O-CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, 2 x R-CH<sub>3</sub>), 1.33 – 1.24 (m, 4H, aliph.), 0.81 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 146.9, 128.2, 126.8, 125.9, 76.3, 62.58, 32.7, 28.6, 19.6, 14.2.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min) *t<sub>R</sub>* = 7.788 min - 176.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

(2-(Cyclopentyloxy)propan-2-yl)benzol- (**46**)**46**C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O

204,31 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), Cyclopentanol (**53**) (0.75 mL – 1.00 mL) und 10 mol% **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>APTA** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysemethode C** verwendet und 65 Stunden belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Toluol, Silica) wurde das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Cyclopentoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

c( <b>40</b> ) / mM	LED / nm	Ausbeute / %
170	365	21 <sup>a), b)</sup>
210	365	39
210	-	0
210	365	0 <sup>c)</sup>

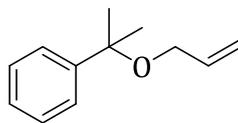
<sup>a)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt, <sup>b)</sup> MeCN als Lösungsmittel, <sup>c)</sup> Ohne Katalysator belichtet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.47 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, arom.), 7.35 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, arom.), 7.25 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, arom.), 3.67 (p,  $J$  = 6.8 Hz, 1H, aliph.), 1.83 – 1.57 (m, 8H, aliph.), 1.54 (s, 6H, 2  $\times$  R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 147.8, 128.1, 126.2, 125.6, 75.7, 34.7, 29.5, 25.3, 23.8.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C  $\rightarrow$  325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 7.074 min - 203.6 g/mol.

(2-(Allyloxy)propan-2-yl)benzol- (**47**)**47**C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O

176,26 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), Prop-2-en-1-ol (**54**) (0.75 mL – 1.00 mL) und 10 mol% **N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>APTA** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet und 65 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Propenoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

c( <b>40</b> ) / mM	LED / nm	Ausbeute / %
170	365	41 <sup>a), b)</sup>
210	365	66
210	-	0
210	365	0 <sup>c)</sup>

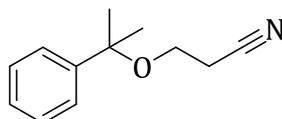
<sup>a)</sup> Ausbeute via GC-MS bestimmt, <sup>b)</sup> MeCN als Lösungsmittel, <sup>c)</sup> Ohne Katalysator belichtet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.35 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, arom.), 7.26 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.17 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, arom.), 5.83 (ddt,  $J$  = 22.4, 10.5, 5.4 Hz, 1H, R-CH=CH<sub>2</sub>), 5.20 (d,  $J$  = 17.1, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 5.04 (d,  $J$  = 10.4, 1H, R=CH<sub>2</sub>), 3.63 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 2H, R-O-CH<sub>2</sub>-R), 1.49 (s, 6H, 2 x R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 146.4, 135.8, 128.3, 127.0, 125.8, 116.0, 77.2, 64.4, 28.6, 28.6.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 4.952 min - 160.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

3-((2-Phenylpropan-2-yl)oxy)propionitril- (**48**)**48**

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO  
189,26 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 3-Hydroxypropionitril (**55**) (0.75 mL – 1.00 mL) und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysemethode C** verwendet und 65 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Propionitroxilyierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

Katalysator	c( <b>40</b> ) / mM	LED / nm	Ausbeute / %
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	170	365	17 <sup>a)</sup>
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	210	365	95
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -ABPTA	210	385	96
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -ABPTA	210	405	7
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	210	-	0
-	210	365	0

<sup>a)</sup> MeCN als Lösungsmittel

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.43 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, arom.), 7.36 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, arom.), 7.28 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, arom.), 3.37 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H, R-O-CH<sub>2</sub>-R), 2.53 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H, R-CH<sub>2</sub>-R), 1.57 (s, 6H, 2 x R-CH<sub>3</sub>).

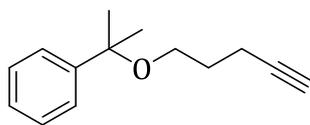
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 145.3, 128.5, 127.4, 125.8, 118.3, 77.6, 57.9, 28.2, 19.5.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 7.396 min - 173.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

EXPERIMENTELLER TEIL

(2-(Pent-4-yn-1-yloxy)propan-2-yl)benzol- (**49**)



**49**  
 $C_{14}H_{18}O$   
 202,30 g/mol

$\alpha$ -Methylstyrol (**40**), 4-Pentin-1-ol (**56**), (MeCN), und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet und 65h belichtet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als braunes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Pentinoxylierung an  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**).

	Katalysator	c( <b>40</b> ) / mM	LED / nm	LM	Ausbeute / %
Batch	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	260	365	MeCN	98
Batch	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	260	365	-	61
Batch	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	260	385	MeCN	77
Batch	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-ABPTA</b>	260	405	MeCN	15
Batch	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	260	-	MeCN	0
Batch	-	260	365	MeCN	0
Durchfluss	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	180	365	MeCN	47 <sup>a)</sup>
Batch	<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	180	365	MeCN	56

a) 5h Belichtung

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.42 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, arom.), 7.34 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, arom.), 7.24 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, arom.), 3.25 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 2H, R-O-CH<sub>2</sub>-R), 2.28 (td,  $J$  = 7.2, 2.6 Hz, 2H, aliph.), 1.89 (t,  $J$  = 2.7 Hz, 1H, R $\equiv$ CH), 1.76 (p,  $J$  = 6.7 Hz, 2H, aliph.), 1.54 (s, 6H, 2  $\times$  R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 146.5, 128.3, 126.9, 125.8, 84.3, 76.5, 68.4, 61.1, 29.4, 28.4, 15.5.

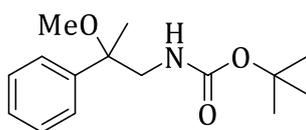
## EXPERIMENTELLER TEIL

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R = 6.723$  min - 186.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *tert*-Butyl (2-methoxy-2-phenylpropyl)carbamat- (**65**)



**65**

$C_{15}H_{23}NO_3$   
265,35 g/mol

*tert*-Butyl(2-phenylallyl)carbamat (**60**), Methanol (0.75 mL - 1.00 mL) und 10 mol% *N*<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA wurden unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysemethode C** verwendet und bei einer Wellenlänge von 365 nm für 65 Stunden belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (EE, Silica,  $R_f = 0.7$ ) aufgereinigt. Das erhaltene Öl wurde in wenig Benzol gelöst und durch eine Sublimationstrocknung von Lösungsmittelrückständen befreit. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Methoxylierung an *t*-Butylphenylallylcarbamat (**60**).

c( <b>60</b> ) / mM	Ausbeute/ %
180	72
240	80

**DC** (EE)  $R_f = 0.70$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.28 – 7.25 (m, 5H, arom.), 6.02 (s, 0.4H, R-NH), 4.75 (s, 0.6H, R-NH), 2.99 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-R), 1.44 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9H, 3 × R-CH<sub>3</sub>).

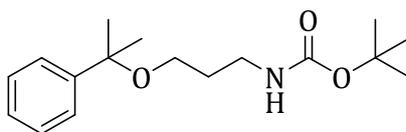
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 159.3, 156.2, 128.5, 126.3, 124.1, 83.6, 79.20, 54.0, 50.5, 28.6, 28.5, 20.7.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R = 9.599$  min - 207.8 g/mol [(M-*t*Bu)<sup>+</sup>, 100.0].

## EXPERIMENTELLER TEIL

*tert*-butyl (3-((2-phenylpropan-2-yl)oxy)propyl)carbammat – (**62**)



**62**

$C_{17}H_{27}NO_3$   
293,20 g/mol

22.0  $\mu$ L  $\alpha$ -Methylstyrol (**40**) (20.0 mg, 170  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 58.1 mL 3-(Boc-amino)-1-propanol (**61**) (59.6 mg, 340  $\mu$ mol, 2.00 Äq.) und 10 mol% *N*<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>APTA wurden in 0.75 mL MeCN gelöst, unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet und bei einer Wellenlänge von 365 nm für 65 Stunden belichtet.

Nach mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan - EE, Silica) wurde das Produkt als braunes Öl in einer Ausbeute von 42.4 mg (145  $\mu$ mol, 85 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.39 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, arom.), 7.33 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, arom.), 7.24 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, arom.), 4.91 (br. s, 1H, R-NH), 3.21 (t, *J* = 5.8 Hz, 4H, aliph.), 1.69 (p, *J* = 6.2 Hz, 2H, aliph.), 1.53 (s, 6H, 2 × R-CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 9H, 3 × R-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 156.1, 146.3, 128.3, 127.0, 125.8, 124.5, 76.6, 61.06, 39.0, 30.2, 28.6, 28.3.

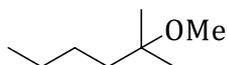
**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC, DEPT135.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min) *t<sub>R</sub>* = 12.184 min - 191.2 g/mol [(M-Boc)<sup>+</sup>, 100.0].

**HR-EI-MS**: *m/z* (berech.) = 293.1991 [M<sup>+</sup>]; *m/z* (gefunden) = 293.2221 [MH<sup>+</sup>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 2-Methoxy-2-methylhexan –(71)



**71**

$C_8H_{18}O$

130,14 g/mol

2-Methylhex-1-en (**66**) und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden in MeOH (0.75 mL - 1 mL) gelöst, unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet und bei einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Das Produkt wurde als gelbbraunes Öl erhalten. Die Ausbeuten wurden über Konzentrationsreihe via GC bestimmt. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Methoxylierung an 2-Methylhex-1-en (**66**).

Katalysator	c / mol%	c(66) / mM	Zeit / h	Ausbeute / %
<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	5	180	65	6
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	10	200	65	14
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	5	200	185	68
-	-	180-200	65-185	0
<b>NMe<sub>2</sub>-APTA</b>	10	180-200	65-185	0a)
<b>N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA</b>	10	180-200	65-185	0a)

a) ohne Belichtung mit 365 nm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 3.18 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.49-1.38 (m, 2H, aliph.), 1.34-1.26 (m, 4H, aliph.), 1.13 (s, 6H, 2 x R-CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

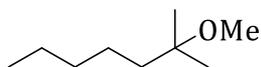
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 74.8, 49.2, 39.7, 26.3, 25.1, 23.4, 14.3.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 2.158 min - 114.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R$  = 1.85 min.

**HR-ESI-MS**:  $m/z$  (berech.) = 130.1358 [M<sup>+</sup>];  $m/z$  (gefunden) = 130.1590 [MH<sup>+</sup>].

2-Methoxy-2-methylheptan –(72)



72

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O

144,15 g/mol

2-Methylhept-1-en (67) und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden in MeOH (1.00 mL) gelöst, unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysemethode C** verwendet und bei einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Das Produkt wurde als gelbbraunes Öl erhalten. Die Ausbeuten wurden über Konzentrationsreihe via GC bestimmt. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Methoxylierung an 2-Methylhept-1-en (67).

Katalysator	c / mol%	c(67) / mM	Zeit / h	Ausbeute / %
NMe <sub>2</sub> -APTA	5	180	65	26
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	180	65	17
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	180	185	46
-	-	180	65-185	0
NMe <sub>2</sub> -APTA	10	180	65-185	0 <sup>a)</sup>
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	180	65-185	0 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> ohne Belichtung mit 365 nm

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 3.17 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.50–1.37 (m, 2H, aliph.), 1.37–1.19 (m, 6H, aliph.), 1.13 (s, 6H, 2 × R-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

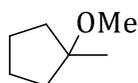
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 74.8, 49.2, 39.9, 32.61, 25.1, 23.7, 22.8, 14.2.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min) t<sub>R</sub> = 2.712 min - 128.9 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min) t<sub>R</sub> = 2.36 min.

**HR-ESI-MS**: m/z (berech.) = 144.1514 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 144.1746 [M<sup>+</sup>].

## 1-Methoxy-1-methylcyclopentan – (73)



73

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O

114,10 g/mol

Methylcyclopentan (68) oder 1-Methylcyclopent-1-en (69) und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden in MeOH (0.75 mL - 1 mL) gelöst, unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet und bei einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Das Produkt wurde als gelb-braunes Öl erhalten. Die Ausbeuten wurden über Konzentrationsreihe via GC bestimmt. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Methoxylierung an Methylcyclopentan (68) oder 1-Methylcyclopent-1-en (69).

Katalysator	c / mol%	Substrat	c(Substrat)/ mM	Zeit / h	Ausbeute / %
NMe <sub>2</sub> -APTA	5	68	240	65	12
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	68	240	65	12
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	68	240	185	20
NMe <sub>2</sub> -APTA	5	69	240	65	12
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	69	240	65	17
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	69	240	185	22
-	-	68, 69	180-200	65-185	0
NMe <sub>2</sub> -APTA	10	68, 69	180-200	65-185	0 <sup>a)</sup>
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	68, 69	180-200	65-185	0 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> ohne Belichtung mit 365 nm

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 3.19 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.87-1.35 (m, 8H, aliph.), 1.25 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 84.4, 49.9, 37.6, 29.7, 23.9.

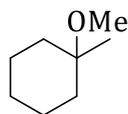
## EXPERIMENTELLER TEIL

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R = 2.031$  min - 98.8 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R = 1.73$  min.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1-Methoxy-1-methylcyclohexan- (74)



**74**

$C_8H_{16}O$

128,12 g/mol

1-Methylcyclohex-1-en (**70**) und 10 mol% **Photoredoxkatalysator** wurden in 0.75 mL MeOH gelöst, unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysmethode C** verwendet und bei einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Das Produkt wurde als gelb-braunes Öl erhalten. Die Ausbeuten wurden über Konzentrationsreihe via GC bestimmt. Ausbeuten und detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Unterschiedliche Katalysebedingungen für die photoredoxkatalytische Methoxylierung an 1-Methylcyclohex-1-en (**70**).

Katalysator	c / mol%	c(70) / mM	Zeit / h	Ausbeute / %
NMe <sub>2</sub> -APTA	5	200	65	5
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	5	200	185	32
-	-	200	65-185	0
NMe <sub>2</sub> -APTA	10	200	65-185	0 <sup>a)</sup>
N <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> -APTA	10	200	65-185	0 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> ohne Belichtung mit 365 nm

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 3.18 (s, 3H, R-OCH<sub>3</sub>), 1.72-1.28 (m, 10H, aliph.), 1.10 (s, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

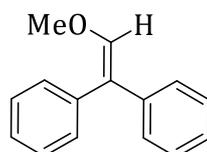
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 73.5, 48.5, 36.2, 25.9, 24.0, 22.3.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R$  = 2.540 min - 113.0 g/mol [(M-Me)<sup>+</sup>, 100.0].

**GC** (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R$  = 2.11 min.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### (2-Methoxyethen-1,1-diyl)dibenzol – (77)



**77**

$C_{15}H_{14}O$

210,28 g/mol

20 mg Diphenylacetylen (**75**) (110  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) und 20 mol% *N*<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-APTA wurden in 1.00 mL MeOH gelöst, unter den Bedingungen der **allgemeinen Katalysemethode C** verwendet und mit einer Wellenlänge von 365 nm belichtet für 65 Stunden belichtet. Das Rohprodukt wurde mittels einer Säulenchromatographie (EE, Silica,  $R_f = 0.70$ ) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 11.0 mg (49.5  $\mu$ mol, 45 %) erhalten.

**DC** (EE)  $R_f = 0.70$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 7.33 – 7.09 (m, 7H), 7.06 – 6.92 (m, 3H), 6.73 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 3.23 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 130.4, 127.7, 127.6, 127.5, 77.5, 77.2, 76.8, 49.1.

**2D-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): COSY, HSQC, HMBC.

**GC-MS** (200°C → 325°C, 5°C/min)  $t_R = 9.048$  min – 210.0 g/mol [ $M^+$ , 100.0].

**GC** (200°C → 325°C, 15C-Meth, 5°C/min)  $t_R = 9.23$  min.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] D. Wöhrle, M. Tausch, W. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [2] H. D. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1193-1207.
- [3] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds*, WILEY-VCH-Verlag, Chichester, **2009**.
- [4] H. Saring, *Neue Deutsche Biographie 2*, Online-Version, **1955**.
- [5] E. Becquerel, *Ann. Chim. Phys.* **1872**, *4*, 539 - 579.
- [6] B. R. Willeford, *Chem. unserer Zeit* **1979**, *13*, 111-117.
- [7] M. R. Matthews, *Science and worldviews in the classroom: Joseph Priestley and photosynthesis*, Springer Spektrum-Verlag, New South Wales, **2009**.
- [8] R. Hill, *Joseph Priestley (1733–1804) and his discovery of photosynthesis in 1771*, Springer Spektrum-Verlag, Stresa, **1972**.
- [9] F. Weigert, *Ideale und reale photochemische Prozesse*, Springer Spektrum-Verlag, Leipzig, **1914**.
- [10] K. P. Basu, *J. Phys. Chem.* **2002**, *33*, 1200-1203.
- [11] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- [12] A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.* **1944**, 387-387.
- [13] A. Schönberg, *Präparative organische Chemie*, Springer Spektrum-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1958**.
- [14] G. Ciamician, H. Grossmann, *Die Photochemie der Zukunft*, Ferdinand Enke-Verlag, **1913**.
- [15] M. Venturi, V. Balzani, M. T. Gandolfi, *Fuels from solar energy. A dream of Giacomo Ciamician, the father of photochemistry*, Orlando, **2005**.
- [16] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898-6926.
- [17] S. Tamke, J. Paradies, *Nachr. Chem.* **2013**, *61*, 1122-1127.
- [18] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785-9789.
- [19] I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8664-8669.

## REFERENZEN

- [20] S. Telitel, F. Dumur, S. Telitel, O. Soppera, M. Lepeltier, Y. Guillaneuf, J. Poly, F. Morlet-Savary, P. Fioux, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 613-624.
- [21] D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875-10877.
- [22] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77-80.
- [23] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166.
- [24] K. A. Margrey, D. A. Nicewicz, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1997-2006.
- [25] M. Ischay, M. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886-12887.
- [26] T. R. Blum, Y. Zhu, S. A. Nordeen, T. P. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11056-11059.
- [27] J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756-8757.
- [28] J. W. Tucker, J. M. R. Narayanam, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 368-371.
- [29] L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3104-3107.
- [30] B. König, S. Kümmel, R. Cibulka, *Chemical Photocatalysis*, DeGruyter-Verlag, Berlin, **2013**.
- [31] I. Ghosh, L. Marzo, A. Das, R. Shaikh, B. König, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566-1577.
- [32] B. Zilate, C. Fischer, C. Sparr, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1767-1775.
- [33] D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688-6699.
- [34] M. Rueping, S. Zhu, R. M. Koenig, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8679-8681.
- [35] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951-954.
- [36] E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y. Luo, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11705-11708.
- [37] S. Dadashi-Silab, X. Pan, K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5972-5977.
- [38] X. Pan, C. Fang, M. Fantin, N. Malhotra, W. Y. So, L. A. Peteanu, A. A. Isse, A. Gennaro, P. Liu, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2411-2425.
- [39] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 300-303.

## REFERENZEN

- [40] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2955-2961.
- [41] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10188-10228.
- [42] R. S. Ruoff, K. M. Kadish, P. Boulas, E. C. M. Chen, *J. Phys. Chem. A* **1957**, *99*, 8843 - 8850.
- [43] H. Senboku, H. Komatsu, Y. Fujimura, M. Tokuda, *Synlett* **2001**, 418-420.
- [44] H. Trommsdorff, *Liebigs Ann. Chem.* **1834**, *11*, 190-207.
- [45] L. A. Paquette, *Combining C-C-Bonds: Volume 5*, Elsevier Science-Verlag, Online-Version, **1992**.
- [46] E. Paternò, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, *39*, 341-361.
- [47] G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327-4331.
- [48] M. Teders, *Mechanismusbasiertes Entdecken in der Photoredoxkatalyse*, Springer Spektrum-Verlag, Münster, **2017**.
- [49] F. Glaser, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10266-10284.
- [50] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190-7202.
- [51] W. Ostwald, *Prinzipien der Chemie. Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher BoD – Books on Demand*, Salzwasser-Verlag, Paderborn, **2011**.
- [52] N. Serpone, A. V. Emeline, *Int. J. Photoenergy* **2002**, *4*, 41.
- [53] L. Buzzetti, G. E. M. Crisenza, P. Melchiorre, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3768-3786.
- [54] C. Haeßner, K. Köhler, K. Wussow, *Chem. unserer Zeit* **2014**, *48*, 246-259.
- [55] L. Capaldo, D. Ravelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2056-2071.
- [56] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55-75.
- [57] D. L. Dexter, *Int. J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- [58] L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, S. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1462-1473.
- [59] Q. Zhao, F. Huo, J. Kang, Y. Zhang, C. Yin, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 4903-4908.
- [60] C.-P. Jellen, *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Aggregaten von Porphyrinen und Carotinoporphyrinen - Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2002**.
- [61] Y. Su, N. J. Straathof, V. Hessel, T. Noel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10562-10589.
- [62] T. Koike, M. Akita, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 562-576.
- [63] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [64] M. Leibelng, D. B. Werz, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 1063.

## REFERENZEN

- [65] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organische Chemie, Vol. 2*, Springer Spektrum-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [66] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803-5820.
- [67] D. J. Wilger, N. J. Gesmundo, D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3160-3165.
- [68] Y. Pan, C. W. Kee, L. Chen, C.-H. Tan, *Green Chem.* **2011**, *13*.
- [69] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie, Vol. 7*, Springer Spektrum-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [70] A. Jabłoński, *Nature* **1933**, *131*, 839-840.
- [71] A. Jabłoński, *Z. Angew. Phys.* **1935**, *94*, 38-46.
- [72] M. Kasha, *Faraday Discuss.* **1950**, *9*, 14-19.
- [73] B. Jana, N. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7836-7841.
- [74] T. Itoh, *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 3691-3695.
- [75] T. Itoh, *J. Mol. Spectrosc.* **2008**, *252*, 115-120.
- [76] J. A. Mondal, H. N. Ghosh, T. Mukherjee, D. K. Palit, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6836-6846.
- [77] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293.
- [78] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **1967**, *1*, 8-16.
- [79] E. U. Condon, *Am. J. Phys.* **1947**, *15*, 365-374.
- [80] E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182-1201.
- [81] M. Lax, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1752-1760.
- [82] J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536-542.
- [83] M. Reckenthäler, A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727-2744.
- [84] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, Vol. 5*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2013**.
- [85] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2012**.
- [86] P. Bouguer, *Essai d'optique, Sur la gradation de la lumière*, Paris, **1729**.
- [87] A. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78-88.
- [88] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271.
- [89] A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1982**, *133*, 93.
- [90] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839.
- [91] A. M. Nauth, A. Lipp, B. Lipp, T. Opatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 2099-2103.

## REFERENZEN

- [92] Y. Su, L. Zhang, N. Jiao, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2168-2171.
- [93] H. Schöpp, S. Franke, R. Methling, H. Schneidenbach, H. Heß, *Quecksilberfreie Alternativen für Hochruckentladungen*, **2006**.
- [94] D. T. McQuade, P. H. Seeberger, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 6384-6389.
- [95] J. W. Tucker, Y. Zhang, T. F. Jamison, C. R. J. Stephenson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4144-4147.
- [96] K. Poscharny, D. C. Fabry, S. Heddrich, E. Sugiono, M. A. Liauw, M. Rueping, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 3171-3175.
- [97] A. G. Condie, J. C. González-Gómez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464-1465.
- [98] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52-59.
- [99] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [100] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [101] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [102] M. M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, M. Malmir, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17-104.
- [103] D. Wang, M. R. Talipov, M. V. Ivanov, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16337-16344.
- [104] Y.-J. Cheng, S.-Y. Yu, S.-C. Lin, J. T. Lin, L.-Y. Chen, D.-S. Hsiu, Y. S. Wen, M. M. Lee, S.-S. Sun, *J. Mater. Chem.* **2016**, *4*, 9499-9508.
- [105] F. Weick, *persönliches Interview - Röntgenstrukturanalyse zu Mesitylphenothiazin*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2020**.
- [106] C. Fischer, C. Kerzig, B. Zilate, O. S. Wenger, C. Sparr, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 210-215.
- [107] M. Hoshino, H. Uekusa, A. Tomita, S.-y. Koshihara, T. Sato, S. Nozawa, S.-i. Adachi, K. Ohkubo, H. Kotani, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4569-4572.
- [108] R. Grisorio, B. Roose, S. Colella, A. Listorti, G. P. Suranna, A. Abate, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1029-1034.
- [109] J. Knabe, U. R. Shukla, *Arch. Pharm.* **1962**, *295*, 690-697.
- [110] M. Chen, S. Deng, Y. Gu, J. Lin, M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2257-2266.
- [111] H.-J. Yen, G.-S. Liou, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9886-9894.

## REFERENZEN

- [112] Y.-H. Seo, W.-H. Lee, J.-H. Park, C. Bae, Y. Hong, J.-W. Park, I.-N. Kang, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2012**, *50*, 649-658.
- [113] W. Eschweiler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 880-882.
- [114] H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4571-4587.
- [115] R. Leuckart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2341-2344.
- [116] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **1893**, *272*, 99-122.
- [117] T. Lehmann, *<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie - Skript*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2007**.
- [118] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3680.
- [119] D. Seebach, D. Endem, *Angew. Chem.* **1975**, *1*, 1-42.
- [120] J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3820-3829.
- [121] K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, J. Ayukawa, K. Ohtsuka, Y. Tsuruta, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1679-1683.
- [122] T. Gennett, D. F. Milner, M. Weaver, *J. Phys. Chem. A* **1985**, *89*, 2787-2794.
- [123] F. Glaser, C. B. Larsen, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, *19*, 1035-1041.
- [124] C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 11023.
- [125] J. Mattay, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2405-2417.
- [126] M. Weiser, S. Hermann, A. Penner, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 568-575.
- [127] A. Penner, E. Bätzner, H.-A. Wagenknecht, *Synlett* **2012**, *23*, 2803-2807.
- [128] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448-3479.
- [129] V. V. Markownikow, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *153*, 228.
- [130] V. V. Markownikow, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1875**, *85*, 668.
- [131] A. J. Perkowski, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10334-10337.
- [132] T. M. Nguyen, N. Manohar, D. A. Nicewicz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6198-6201.
- [133] D. S. Hamilton, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18577-18580.
- [134] J. A. Terrett, M. D. Clift, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6858-6861.
- [135] S. Hermann, D. Sack, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 2204-2207.
- [136] S. Hermann, H.-A. Wagenknecht, *J. Pept. Sci.* **2017**, *23*, 563-566.

## REFERENZEN

- [137] J. A. Murphy, T. A. Khan, S. Z. Zhou, D. W. Thomson, M. Mahesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1356-1360.
- [138] K. Ziegler, H. Dislich, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1107-1115.
- [139] S. Ouardad, A.-L. Wirotius, S. Kostjuk, F. Ganachaud, F. Peruch, *RSC Advances* **2015**, *5*, 59218-59225.
- [140] T.-J. He, Z. Ye, Z. Ke, J.-M. Huang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 833.
- [141] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 320-325.
- [142] F. Wincott, A. DiRenzo, C. Shaffer, S. Grimm, D. Tracz, C. Workman, D. Sweedler, C. Gonzalez, S. Scaringe, N. Usman, *Nucleic Acids Res.* **1995**, *23*, 2677-2684.
- [143] A. Isidro-Llobet, M. Álvarez, F. Albericio, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2455-2504.
- [144] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192-2219.
- [145] W. Kessler, B. Iselin, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1330-1344.
- [146] R. Schwyzer, P. Sieber, K. Zatskó, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 491-498.
- [147] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2041-2051.
- [148] R. Kleineweischede, C. P. R. Hackenberger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6073-6077.
- [149] K. S. Kochhar, B. S. Bal, R. Deshpande, S. Rajadhyaksha, H. W. Pinnick, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1765-1767.
- [150] S. Federle, S. Hergesell, S. Schubert, *Die Stoffklassen der organischen Chemie*, Springer Spektrum-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [151] T. Cernak, K. D. Dykstra, S. Tyagarajan, P. Vachal, S. W. Krska, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 546-576.
- [152] M. Moir, J. J. Danon, T. A. Reekie, M. Kassiou, *Expert Opin. Drug Discov.* **2019**, *14*, 1137-1149.
- [153] C. M. Thomas, J. Hothersall, C. L. Willis, T. J. Simpson, *Nat. Rev. Microbiol.* **2010**, *8*, 281-289.
- [154] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9074-9075.
- [155] B. M. Trost, H. C. Shen, L. Dong, J.-P. Surivet, C. Sylvain, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11966-11983.
- [156] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Vieweg +Teubner-Verlag, Wiesbaden, **1994**.
- [157] J. Wisniak, *Educ. Química* **2009**, *20*, 360-368.
- [158] A. W. Williamson, *Brit. Assoc. Rep.* **1850**, 98-114.

## REFERENZEN

- [159] M. Venturi, V. Balzani, M. T. Gandolfi, in *Proceedings ISES Solar World Congress*, Orlando, **2005**.
- [160] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. MacMillan, *J Org Chem* **2016**, *81*, 6898-6926.
- [161] M. Ischay, M. Anzovino, J. Du, T. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886-12887.
- [162] A. Ruffoni, F. Julia, T. D. Svejstrup, A. J. McMillan, J. J. Douglas, D. Leonori, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 426-433.
- [163] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.
- [164] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 979-989.
- [165] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21-31.
- [166] C. Zhong, X. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 2999-3025.
- [167] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990-6993.
- [168] A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410-3449.
- [169] M. N. Hopkinson, A. Tlahuext-Aca, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2261-2272.
- [170] B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505-5508.
- [171] C. Amatore, C. Galli, P. Gentili, A. Guarnieri, E. Schottland, Z. Rappoport, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 2341-2350.
- [172] L. Horner, H. Röder, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *723*, 11-26.
- [173] T. Imahori, C. Hori, Y. Kondo, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1090-1092.
- [174] A. D. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 1569-1585.
- [175] G. Strukul, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1198-1209.
- [176] M. Renz, B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 737-750.
- [177] M. R. Sandner, E. Hedaya, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7249-7254.
- [178] C. Kalmus, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 449-456.
- [179] K. Pitchumani, M. Warriar, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9428-9429.
- [180] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [181] H. Gilman, R. D. Nelson, J. F. Champaigne, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4205-4207.
- [182] X. Fan, X.-M. Cui, Y.-H. Guan, L.-A. Fu, H. Lv, K. Guo, H.-B. Zhu, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 498-501.
- [183] E. R. Biehl, H.-S. Chiou, S. Kennard, J. Keepers, P. C. Reeves, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 397-399.

## REFERENZEN

- [184] P. Maslak, W. H. Chapman, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6334-6347.
- [185] J. A. Murphy, T. A. Khan, S.-z. Zhou, D. W. Thomson, M. Mahesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1356-1360.
- [186] B. Budai, A. Leclair, Q. Wang, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10305-10309.
- [187] J. Simonin, S. K. Vernekar, A. J. Thompson, J. D. Hothersall, C. N. Connolly, S. C. Lummis, M. Lochner, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 1151-1155.

## 11. Appendix

### 11.1 Publikationsliste

*„N-Arylphenothiazines as strong donors for photoredox catalysis – pushing the frontiers of nucleophilic addition of alcohols to alkenes“*

F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52-59.

*„N-Arylbenzo[b]phenothiazines as reducing photoredox catalysts for nucleophilic additions of alcohols to styrenes: Shift towards visible light“*

F. Seyfert, H.-A. Wagenknecht, *Synlett*, **2020**, *31*, DOI: 10.1055/a-1304-4575.

*„N-phenylphenothiazines as photoredox catalysts for nucleophilic alkoxylation of  $\alpha$ -methyl styrene and unactivated alkyl olefins“*

F. Seyfert, M. Mitha, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**,

DOI: 10.1002/ejoc,202001533.

### 11.2 Konferenzen und Vorträge

VIII Ciamician Photochemistry School, Bologna, Italien, Juni 2019

*„N-Phenylbenzophenothiazine und N-Phenylphenothiazine als stark reduzierende Katalysatoren für photoinduzierte Markovnikov-Additionen an wenig aktivierte Olefine“*

23. Tag der Organischen Chemie an der Universität Stuttgart (TOCUS), Oktober 2019, Stuttgart

## 11.3 Lehre

Wintersemester 2017/18	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie, chemischen Biologie und Lebensmittelchemie am KIT
Sommersemester 2018	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Biologie am KIT
Wintersemester 2018/19	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie, chemischen Biologie und Lebensmittelchemie am KIT
Wintersemester 2018/19	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Biologie am KIT
Januar – April 2019	Betreuung einer Bachelorarbeit
März 2019	Betreuung eines Hilfwissenschaftlers
April 2019	Betreuung eines Hilfwissenschaftlers
Mai 2019	Betreuung eines Hilfwissenschaftlers
Sept. 2018 – Aug. 2019	Betreuung einer Auszubildenden

## APPENDIX

Sommersemester 2019	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie am KIT
Wintersemester 2019/20	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie am KIT
Dez. 2019 – April 2020	Betreuung des Hector Seminars
Januar – April 2020	Betreuung einer Bachelorarbeit
Februar 2020	Betreuung eines BOGY-Praktikums
Sommersemester 2020	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie am KIT
Juni – September 2020	Betreuung einer Bachelorarbeit

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe. Weiterhin versichere ich, dass die elektronische Version der Arbeit mit der schriftlichen übereinstimmt, und die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KITs beim Institut gesichert ist.

Karlsruhe, den 28.10.2020

---

Fabienne Seyfert