

Photoredoxkatalytische Applikation von *N*-Arylphenothiazinen

Alkoxycyclisierungen und reduktive Aktivierung von Arylchloriden

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. Fabian Weick

aus Philippsburg-Rheinsheim

Referent: Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht

Korreferent: Prof. Dr. Joachim Podlech

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2022

Meiner Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in einem Zeitraum von Januar 2020 bis Dezember 2022 am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht durchgeführt.

Eingangs möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht bedanken. Sie haben es mit ausgezeichneter Unterstützung, einem gesunden Gleichgewicht zwischen nötigem Freiraum und enger Betreuung und mit viel entgegengebrachtem Vertrauen geschafft mich Schritt für Schritt zu einem besseren Wissenschaftler wachsen zu lassen. Ebenfalls möchte ich mich für Gelegenheiten zu Konferenzen, Vorträgen und Präsentationen, durch die ich mich auch persönlich weiterentwickeln konnte, bei Ihnen bedanken. Vielen Dank für die Betreuung dieser Arbeit und die langjährige Zusammenarbeit.

Im Besonderen möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

- Dr. Andreas Rapp, Dr. Nobert Foitzik, Angelika Möhle, Lara Hirsch, sowie dem gesamten Team der analytischen Abteilung des IOC für den Beistand bei Sondermessungen und Problemen mit dem NMR, sowie für die Messung massenspektrometrischer Proben.
- Richard von Budberg für personalisierte Anfertigungen und sorgfältige Reparaturen meiner Glasgeräte.
- Sina Zimmermann für immer zeitnahe Reparaturen kritischer Laborinfrastruktur wie Vakuumpumpen, Rotationsverdampfer und Kühlaggregate.
- Arbeitskreis Prof. Dr. Frank Breher, insbesondere Dr. Bernhard Birenheide für die zur Verfügung gestellte Glovebox zwecks CV-Messungen und die damit verbundene Hilfe und Geduld.
- Arbeitskreis Prof. Dr. Michael Meier für die Nutzung der GC-, GC-MS-Infrastruktur und für die entsprechende Wartung dieser Geräte.
- Annette Hochgesand für die Hilfe bei speziellen Bestellwünschen, das Besorgen verschiedenster Verbrauchsmaterialien, was gerade in Coronazeiten nicht immer selbstverständlich war, sowie für die netten Gespräche in der Küche.
- Claudia Sommer für die Hilfe bei sämtlichen bürokratischen und organisatorischen Problemen, ohne die ich wohl oft verloren gewesen wäre, sowie für deine herzliche und offene Art.

- Meiner Kooperationspartnerin Nina Hagemeyer vom Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena für das Messen transienter Absorptionsspektren, sowie das Bearbeiten weiterer photophysikalischer Fragestellungen.

- Meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis Wagenknecht: Dr. Damian Ploschik, Dr. Ulrike Reisacher, Dr. David Rombach, Dr. Yannic Fritz, Dr. Samantha Wörner, Dr. Christoph Bickmann, Dr. Larissa Doll, Dr. Fabienne Seyfert, Dr. Sara Müller, Dr. Katja Krell, Dr. Fabian Lang, Arthur Kuhlmann, Dr. Daniel Sack, Dr. Dennis Harijan, Dr. Hülya Ucar, Dr. Julian Gebhard, Joana Krämer, Manuel Schnupp, Karen Möbius, Michaela Mijic, Maximilian Seifermann, Hannes Kucher, Charlotte Waldhelm, Jens Werstein, Eileen List, Madeleine Giraud, Sven Klehenz, Maren Schrödter, Nicola Seul, Andreas Schmidt, Mathis Mitha, Lisa Rieger, Rita Michenfelder, Bastian Pfeuffer, Dorothée Ganz, Desirée Steuernagel, Dr. Franziska Rönicke, Kerstin Müller, Philipp Geng, Sebastian Häcker, Manuel Moser, Cindy Konstandin, Simon Heckmeier und Jan Kunzmann. Vielen Dank für die gemeinsame Zeit im Arbeitskreis, für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre. Danke für lange Abende und Feiern und viele Aktivitäten im privaten Rahmen. Es war mir immer eine Freude.

- Fabienne Seyfert und Stefan Herzog für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

- Meinen Studenten und HIWIs: Arina, Manuel, Stephan und Sven für eure Hilfe und das Mitwirken an verschiedenen Forschungsprojekten und für die gute Zeit, die wir währenddessen im Labor hatten.

- Meinen Laborkollegen aus dem Labor 203 Arthur, Fabienne, Eileen und Madeleine für die wunderbare und einzigartige Zeit, ich werde sie niemals vergessen. Danke für fachlich wertvolle und progressive Gespräche und solche, die wohl genügen würden, um uns allen eine gewisse Verrücktheit zu bescheinigen. Danke euch allen für ein 203 in das ich gerne eingezogen bin und in dem ich es auch noch sehr gut aushalten könnte.

Arthur, danke dir ganz besonders dafür, dass du mich in den Arbeitskreis geholt hast und mir meinen Einstieg hier unglaublich leicht gemacht hast. Dafür, dass ich zu dir kommen konnte und du, egal bei welchem Problem, immer nach Lösungen gesucht hast. Danke auch für die unzähligen Lachanfälle, die wir hatten. Ich kenne wirklich niemanden bei dem „sich fast totlachen“ so sehr zutreffen kann wie bei dir.

Fabse, auch wenn du mir in meinen ersten Wochen im AK ein bisschen die kalte Schulter gezeigt hast, sind wir doch unglaublich gute Freunde geworden. Danke, dass du mir während meiner Masterarbeit geduldig die Grundlagen der Photokatalyse nähergebracht hast und dass du auch heute noch mit fachlichem Rat zur Verfügung stehst. Danke für die Ehrlichkeit und das Verständnis, welches zwischen uns herrscht und dafür, dass zum Kommunizieren auch Blicke ausreichen. Danke für deine Freundschaft!

Eileen, nach den Abgängen der beiden oben genannten und einigen Monaten der Einsamkeit in 203, warst du ein Lichtblick in diesem Labor. Das ist aber selbstverständlich nicht deine einzige Qualifikation, wieso wir uns heute so gut verstehen. Danke dir für deine hilfsbereite, mitfühlende Art und deinen Humor. Auch wenn du ein bisschen gebraucht hast, um aufzutauen, bin ich jetzt dafür umso überraschter, wenn du hin und wieder Dinge raushaust, die mich aus den Socken hauen oder mit einem dicken Grinsen zurücklassen.

Madeleine, schön zu sehen, dass wir dich während deiner Bachelorarbeit nicht vergrault haben und du dir 203 nochmal antust. Auch wenn ich mit dir die kürzeste Zeit im Labor hatte, bin ich überzeugt, dass du hier reinpasst und deinen Weg gehen wirst. Danke dafür, dass du auch mal nur Zuhören kannst und für dein unermüdliches Drängen darauf doch endlich Musik anzuschalten.

- Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen aus dem Nachbarlabor 204. Danke für die vielen Mittagspausen, Hilfen bei Geräten oder Sonstigem und die stets gute Atmosphäre. Maren, danke dir für deinen trockenen Humor, der mich öfter hat schmunzeln lassen und für das Entwerfen unseres AK-Wappens. Danke für deinen leidenschaftlich ausgeführten Job als AK-Admin und IT-Support.

Danke dir Nicola, für unsere gemeinsame Zeit im AK und Entschuldigung für deine tausend Herzinfarkte, wenn ich mal wieder die Tür zu 204 aufgerissen habe.

Danke an Sven für viele fachlich ertragreiche Gespräche und jetzt schon viele legendäre Abende. Die 203 attestierte Verrücktheit trifft auf dich wohl in ausgeprägtem Maße zu, weshalb es keinen Besseren für die Nachfolge in dieses Labor gäbe.

Sara, für deine liebenswerte Art und einige denkwürdige Abende bei euch zuhause. Danke für unser gutes Verhältnis, welches sich komischerweise erst nach deiner AKW-Zeit richtig gefestigt hat und hoffentlich auch zukünftig bestehen bleibt.

Julian, dafür dass du, wenn du das Labor betrittst oder verlässt, gefühlt ein anderer Mensch wirst. Danke für deine witzige und verrückte Art abseits der Arbeit und deine seriöse Professionalität und Hilfsbereitschaft im Labor.

- Dem Malle-Labor 205, dafür dass ich nach Besuchen bei euch die Musik in meinem Labor wieder mehr schätzen und genießen konnte.

Basti aka Sebastian Pfeiffer für deine Initiative bei der Formierung eines schlagkräftigen ChemCup-Teams und für deine Unterstützung bei Wagenbau-Aktionen.

Danke dir Rita, für deine humorvolle Art und unsere gemeinsame AK- und Studienzzeit. Ich denke wir haben häufig viele Ansichten geteilt, auch wenn uns das nicht immer klar war. Für mich war es auf jeden Fall schmerzlich dich nach Australien zu verabschieden und ich muss feststellen, dass du hier immer noch ordentlich fehlst. Wir sehen uns bei deiner Rückkehr!

Lisa, danke für die unzähligen Kaffeepausen und die persönlichen Gespräche dabei. Danke auch für diverse Bierchen, egal ob im AK oder im Oxford um die Ecke. Dafür, dass wir bei vielen Dingen zusammengehalten und uns immer geholfen haben, wo es nötig war. Danke, dass ich immer auf dich zählen kann!

- Meinen Freunden aus fünf Jahren Chemiestudium, insbesondere Stefan und Sven. Wir sind gemeinsam durch Lern- und Prüfungsphasen gegangen, haben zusammen gefeiert und in dieser Zeit nicht nur Abzüge, sondern auch Freud und Leid geteilt. Danke euch für das gemeinsame Studium, eure ständige Unterstützung und eure langjährige Freundschaft.

- Meiner Mensa-Crew bestehend aus Sven, Sergej und Nico. Danke für die Adoption in Zeiten als im AKW kein Mensagänger zu finden war.

- Meinen Freunden aus meiner Heimat, insbesondere Johannes und Steven. Wir kennen uns alle seit gefühlten Ewigkeiten und haben schon viele schwierige Zeiten gemeinsam durchstanden. Von Schule über Studium und auch beim Anfertigen dieser Arbeit seid ihr mir bei Zweifel und Sorge beigestanden oder habt für willkommene Ablenkung vom Uni-Alltag gesorgt. Danke euch für eure langjährige Freundschaft.

- Meiner Familie, besonders meinen Eltern Karin und German und meinem Bruder Marius. Danke für euer Vertrauen und eure bedingungslose Unterstützung und Liebe in allen Lebenslagen. Danke, dass ihr immer ein offenes Ohr habt und an mich glaubt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Themenstellung.....	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1 Photochemie und photochemische Reaktionen	6
2.2 Photophysikalische Primärprozesse.....	9
2.2.1 Absorptionsprozess	9
2.2.2 FRANCK-CONDON-Prinzip	12
2.2.3 JABŁOŃSKI-Diagramm	14
2.2.4 Transiente Absorptionsspektroskopie.....	18
2.2.5 LAMBERT-BEERSches-Gesetz	20
2.3 Photochemische Sekundärprozesse.....	21
2.3.1 Photoinduzierter Energietransfer	22
2.3.2 Photoinduzierter Elektronentransfer	23
2.4 Photoredoxkatalyse	28
2.4.1 Prinzipien der Photoredoxkatalyse	28
2.4.2 Anforderungsprofile an Photoredoxkatalysatoren	34
3. Synthese und Charakterisierung	40
3.1 Synthese der Photoredoxkatalysatoren.....	40
3.2 Synthese der Katalyseprodukte	46
3.3 Synthese der Katalyseprodukte	53
4. Photoredoxkatalytische Alkoxycyclisierungen	56
4.1 Oxaheterocyclen in Natur und Medizin.....	56
4.2 Regeln und Effekte bei Ringschlussreaktionen.....	60
4.3 Literaturüberblick zu Alkoxycyclisierungen.....	64
4.4 Verwendete Katalysatorsysteme und Mechanismen.....	65
4.5 Substratbreite – verschiedene Ringgrößen.....	75
4.6 Substratbreite – funktionelle Gruppen	78

4.7 Substratbreite – benzokondensierte Produkte.....	81
5. Photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylchloriden.....	86
5.1 Einführung und Arylradikalquellen.....	86
5.2 Literaturüberblick zur Aktivierung von Arylchloriden	89
5.3 Photoredoxkatalytische Borylierung.....	91
5.3.1 Reaktion und postulierter Mechanismus	91
5.3.2 Substratbreite	95
5.4 Photo-ARBUSOV-Reaktion.....	98
5.4.1 Reaktion und postulierter Mechanismus	98
5.4.2 Substratbreite	100
5.5 Photoredoxkatalytische Kreuzkupplung.....	102
5.5.1 Reaktion und postulierter Mechanismus	102
5.5.2 Substratbreite	104
6. Beiträge zur Pentafluorosulfanylierung von Aromaten	108
6.1 Einführung und hypothetisches Katalysekonzept.....	108
6.2 Durchgeführte Experimente.....	111
7. Zeitaufgelöste Spektroskopie an <i>N</i> -Arylphenothiazinen	114
8. Zusammenfassung.....	119
9. Experimenteller Teil.....	124
10. Bildquellenverzeichnis.....	206
11. Literaturverzeichnis.....	207
12. Appendix.....	216
12.1 Publikationen.....	216
12.2 Konferenzen und Vorträge	217
12.3 Lehre	218
Eidesstattliche Erklärung.....	219

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
A	Analyt
a.u.	<i>arbitrary unit</i> , willkürliche Einheit
Abb.	Abbildung
ABM	Ausbeutebestimmungsmethode
Abs	Absorption
Äq.	Äquivalente
arom.	aromatisch
Boc	<i>tert</i> -Butylcarbonyl
br.	breit
ca.	circa
conPET	<i>consecutive photoinduced electron transfer</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
CT	<i>charge transfer</i> , Ladungstransfer / Ladungstrennung
Cycl.	Cyclisierung
D	Donor
d	Dublett
DAS	<i>decay associated spectrum</i> , zerfallsassoziiertes Spektrum
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
ddt	Dublett von Dubletts von Triplets
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	Dimethylformamid

DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett von Triplets
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
Em	Emission
EnT	Energietransfer
ESI	Elektronsprayionisation
et al.	<i>et alii</i> , und andere
EWG	<i>electron withdrawing group</i> , elektronenziehende Gruppe
Exc	<i>excitation</i> , Anregung
EY	Eosin Y
Fc ⁺ /Fc	Ferrocenium / Ferrocen
Fluo	Fluoreszenz
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
h	<i>hour</i> , Stunde
HAT	<i>hydrogen atom transfer</i> , Wasserstoffatomtransfer
hept	Heptett
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
HR-ESI-MS	<i>high resolution electron spray ionisation</i> , hochauflösende Elektronsprayionisation

HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
IC	<i>internal conversion</i> , Innere Umwandlung
IR	Infrarot
IS	interner Standard
ISC	<i>inter system crossing</i> , Interkombination
LE	<i>locally excited</i> , lokal angeregt
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multipllett
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
M ⁺	Basispeak des Molekülions
min	Minute
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
norm.	normiert
OD	Optische Dichte
p	Pentett
p.a.	<i>pro analysi</i>
PBI	Perylenbisimid
Phos	Phosphoreszenz
pin	Pinakol
ppm	<i>parts per million</i>
PRK	Photoredoxkatalysator

PT	Protonentransfer
PTA	Phenothiazin
q	Quartett
quant.	quantitativ
RB	<i>rose bengal</i> , Bengalrosa
Rh6G	Rhodamin 6G
ROS	<i>reactive oxygen species</i> , reaktive Sauerstoffspezies
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCE	<i>saturated calomel electrode</i> , gesättigte Kalomelelektrode
SEC	Spektroelektrochemie
SET	<i>single electron transfer</i> , Einelektronentransfer
t	Triplett
TA	Transiente Absorption / Transiente Absorptionsspektroskopie
TA-SEC	Transiente Absorptionsspektroelektrochemie
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyl
THF	Tetrahydrofuran
TICT	<i>twisted intermolecular charge transfer</i>
UV	Ultraviolett
Vis	<i>visible</i> , sichtbar
VR	<i>vibrational relaxation</i> , Schwingungsrelaxation
vs.	<i>versus</i> , gegen
18-K-6	18-Krone-6, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan

Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur orientiert sich an den *Chemical Abstracts*^[a] und an den von der *IUPAC-IUB-Kommission*^[b] empfohlenen Richtlinien. Photochemische Definitionen und Konzepte werden nach der *IPUAC-Kommission* empfohlenen Nomenklatur verwendet.^[c] Fachausdrücke aus dem Englischen werden kursiv dargestellt.

[a] Chemical Abstracts, Index Guide, 77.

[b] *IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry* (CNOG)

[c] S. E. Braslavsky, *Glossary of Terms used in Photochemistry*, 3. Auflage, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 293-465.

1. Einleitung und Themenstellung

„Ich weiß nichts mit Sicherheit, aber der Anblick der Sterne lässt mich träumen.“

Vincent van Gogh

Als unser Heimatstern versorgt die Sonne unsere Erde bereits seit Milliarden von Jahren mit Licht und Wärme und ist damit die Basis allen Lebens auf unserem Planeten. Quelle des Sonnenfeuers ist die stellare Wasserstofffusion im Inneren unseres Sterns. Unter den kaum vorstellbaren Bedingungen von Temperaturen bis zu 16 Millionen Grad Celsius und einem Druck von 200 Milliarden bar werden dort jeweils vier Protonen zu einem Heliumkern verschmolzen. Neben je zwei Positronen, Neutrinos und Gammaquanten werden so aufgrund des Massendefekts auch ca. 27.000 MeV an Energie frei.^[1] Für die Sonne bedeutet das einen Massenverlust von 4 Tonnen pro Sekunde und eine Strahlungsleistung von $3,8 \cdot 10^{26}$ W.^[2]

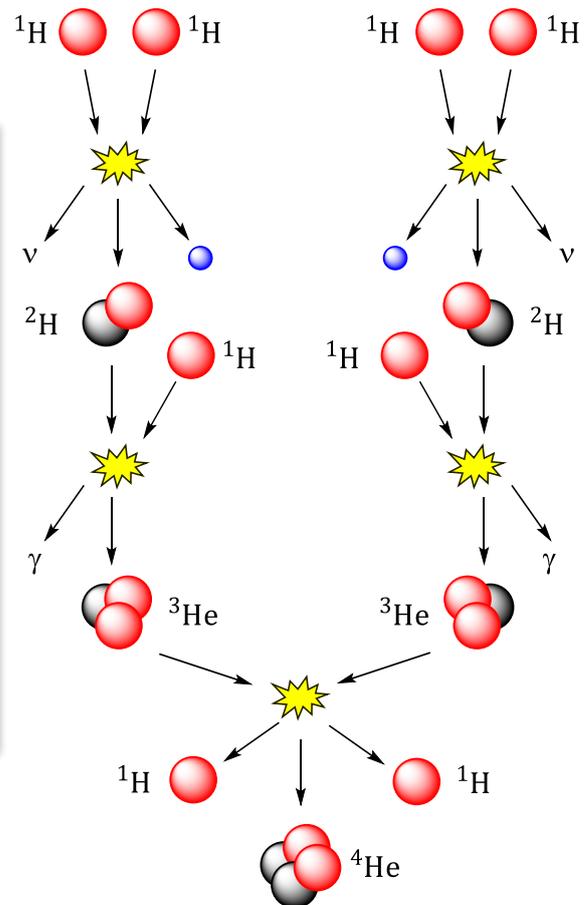
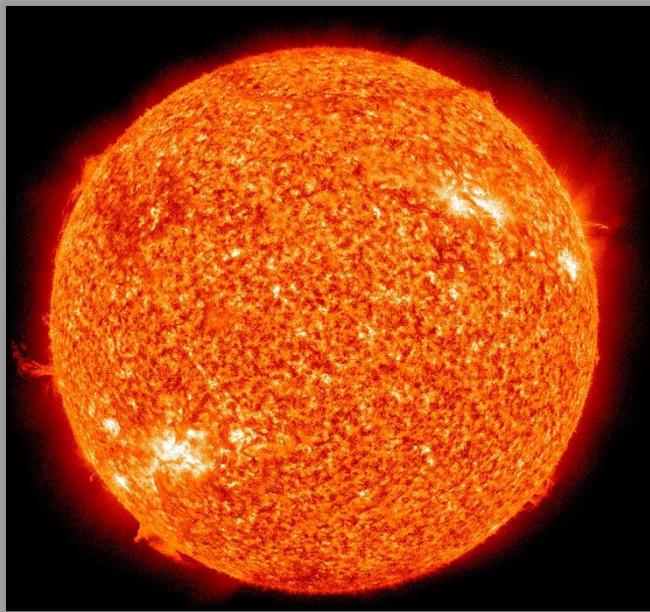


Abbildung 1: Aufnahme der *Solar Dynamics Observatory* Sonde (SDO/NASA) von der Sonne (links).

Reaktionsschema des stellaren Wasserstoffbrennens (rechts).^[1]

Protonen (rot), Neutronen (schwarz), Positronen (blau), Neutrinos (ν), Gammaquanten(γ).

Innerhalb von 8 Minuten erreicht das Sonnenlicht die Erdoberfläche, wo es von der Natur äußerst effektiv als Energiequelle genutzt wird. Besonders die Photosynthese gilt als ideal für die nachhaltige Nutzung von Licht. Während in Forschung und Entwicklung fieberhaft nach adäquaten Energiespeichern gesucht wird, hat die Natur ihren längst gefundenen: Zucker, ein evolutionär gewachsener chemischer Energiespeicher der Lichtenergie. In den Chloroplasten absorbieren Pflanzen unter anderem mit Hilfe des Blattfarbstoffs Chlorophyll Licht und produzieren aus Wasser und Kohlenstoffdioxid Glucose.^[3] Im Zusammenspiel aus Photosystem I und II wird in der Lichtreaktion Wasser gespalten, während in der Dunkelreaktion im sogenannten CALVIN-Zyklus Kohlenhydrate aufgebaut werden.^[4-5]

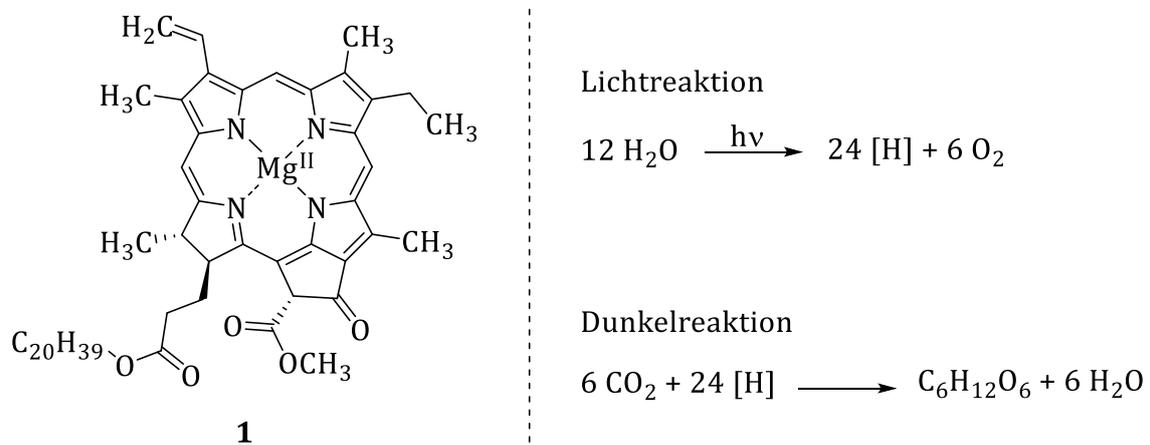


Abbildung 2: Strukturformel von Chlorophyll a **1** (links).^[6]

Vereinfachte Teilgleichungen von Licht- und Dunkelreaktion der Photosynthese (rechts)

Im Jahre 2022 sind Fragen bezüglich Umweltaspekten in nahezu jeder Branche omnipräsent. Auch die chemische Industrie steht, als besonders energieintensiver Wirtschaftssektor, vor Herausforderungen, wie der Entwicklung energieeffizienterer Reaktionsführungen. Obwohl Licht für die Erzeugung elektrischer Energie schon in kommerziellem Maßstab genutzt wird, ist die Verwendung des Lichts zum Antrieb chemischer Reaktionen weitaus weniger weit fortgeschritten.^[7] Während Sonnenlicht ohnehin eine preiswerte und langfristig verfügbare Energiequelle darstellt, ist auch die Verwendung von künstlichen Lichtquellen deutlich energieeffizienter als eine thermische Reaktionsführung.^[8] Die Photochemie und insbesondere die Photokatalyse könnten diesbezüglich Lösungsmöglichkeiten bieten und sind als zukünftige Schlüsseltechnologie prädestiniert.

Das Interesse an diesem Forschungsgebiet ist in den letzten zehn Jahren bereits stark gestiegen und wird von einem wachsenden chemischen Fachpublikum wahrgenommen. So wurden nach dem Vorbild des Chlorophylls verschiedenste Chromophore entwickelt, die analog zur Photosynthese Licht absorbieren und neuartige chemische Transformationen möglich machen.

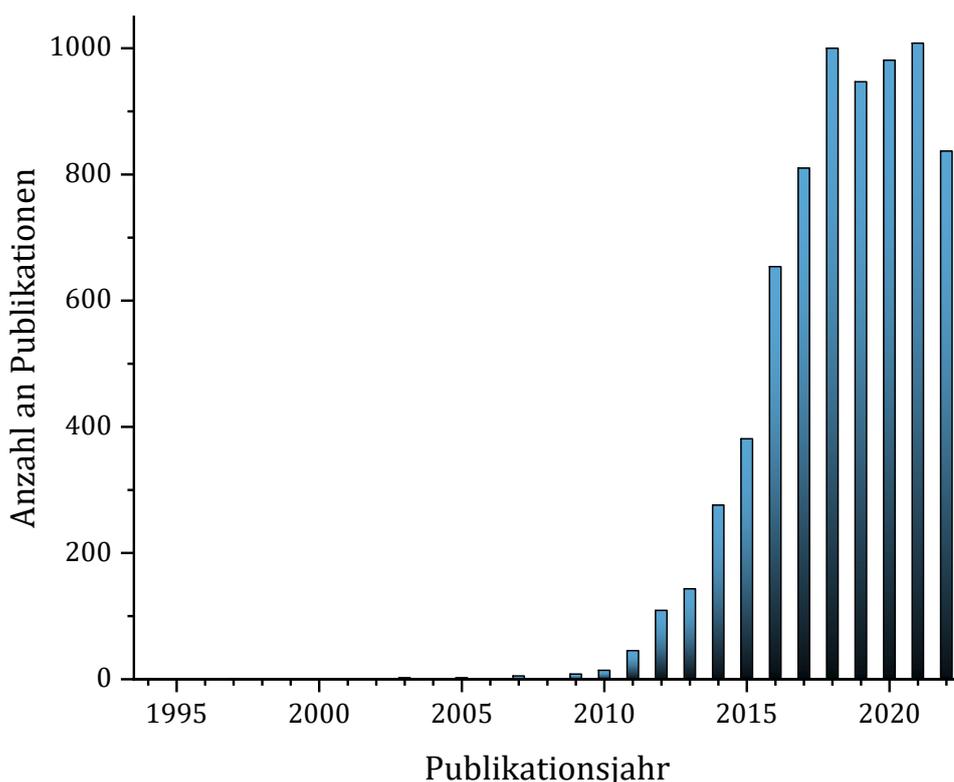


Abbildung 3: Entwicklung des Forschungsgebiets der Photoredoxkatalyse in den Jahren 1994 - 2022.^[9]

Typischerweise werden für photoredoxkatalysierte Reaktionen übergangsmetallbasierte Chromophore verwendet. Besonders häufig kommen dabei Phenylpyridyl-Komplexe des Rutheniums und Iridiums zur Anwendung.^[10-12] Diese sind allerdings aufgrund ihres hohen Preises, ihrer Toxizität und Umweltschädlichkeit sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht nicht die optimale Wahl.^[13-14] Aus diesem Grund liegt der wissenschaftliche Fokus immer mehr auf rein organischen Photokatalysatoren, wie den Xanthenfarbstoffen Eosin Y und Bengalrosa.^[15]

Auch in dieser Arbeit steht mit den *N*-Arylphenothiazinen eine rein organische Photoredoxkatalysatorklasse im Mittelpunkt. Diese zeichnen sich durch eine enorm hohe Reduktionskraft in ihrem angeregten Zustand aus. In der Vergangenheit konnten so Olefine in Alkoxylierungen umgesetzt und völlig inert geglaubtes Schwefelhexafluorid für die Pentafluorosulfanylierung organischer Verbindungen aktiviert werden.^[16-19] Die reduktive Aktivierung von Molekülen ist für viele Reaktionen in der präparativen organischen Chemie der entscheidende Initialschritt. Häufig werden Substrate erst durch eine Reduktion in derart aktivierte Zustände gebracht, dass sie für nachfolgende Prozesse greifbar werden. Das Konzept der Photoredoxkatalyse ist für die Überwindung dieser Aktivierungsbarriere durch die Möglichkeit eines Einelektronentransfers (*single electron transfer*, SET) besonders geeignet. Durch die Umwandlung von Lichtenergie in ein chemisches Redoxpotential eröffnet die Photoredoxkatalyse völlig neue Reaktionswege oder macht die Verwendung von bisher nicht aktivierbaren Substraten möglich.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb unter anderem mit der reduktiven Aktivierung von Arylchloriden. Ziel dieses Abschnitts der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer photoredoxkatalytischen Methode zur Erschließung von Arylchloriden als reduktiv spaltbare Arylradikalquellen. Durch eine homolytische Spaltung der eigentlich sehr stabilen C(sp²)-Cl-Bindung sollten hochreaktive Radikale generiert und synthetisch nutzbar gemacht werden.

Darüber hinaus sollte in einem zweiten Teil der Arbeit das Konzept der Aktivierung von Olefinen für Alkoxylierungen erweitert werden. In Kombination mit der Verwendung von Perylenbisimidinen als Photokatalysatoren sollen Cyclisierungsreaktionen an Hydroxystyrolderivaten durchgeführt werden. In *endo*- / *exo*-selektiven Alkoxycyclisierungen sollten so pharmakologisch relevante oxaheterocyclische Reaktionsprodukte erhalten werden.

Abschließend sollten in weiteren Abschnitten Beiträge zu einer möglichen photoredoxkatalytischen Pentafluorosulfanylierung aromatischer Verbindungen geleistet, sowie die photophysikalische Natur der verwendeten *N*-Arylphenothiazine mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie näher betrachtet werden.

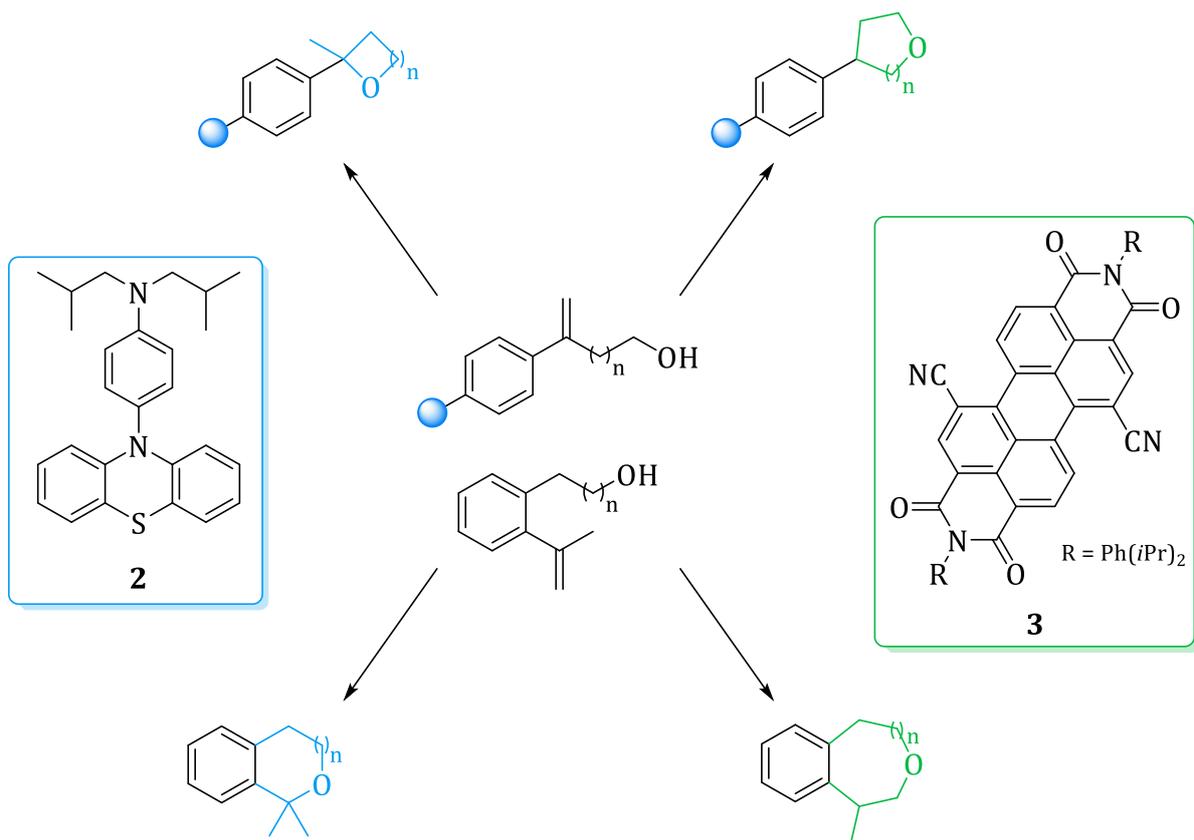
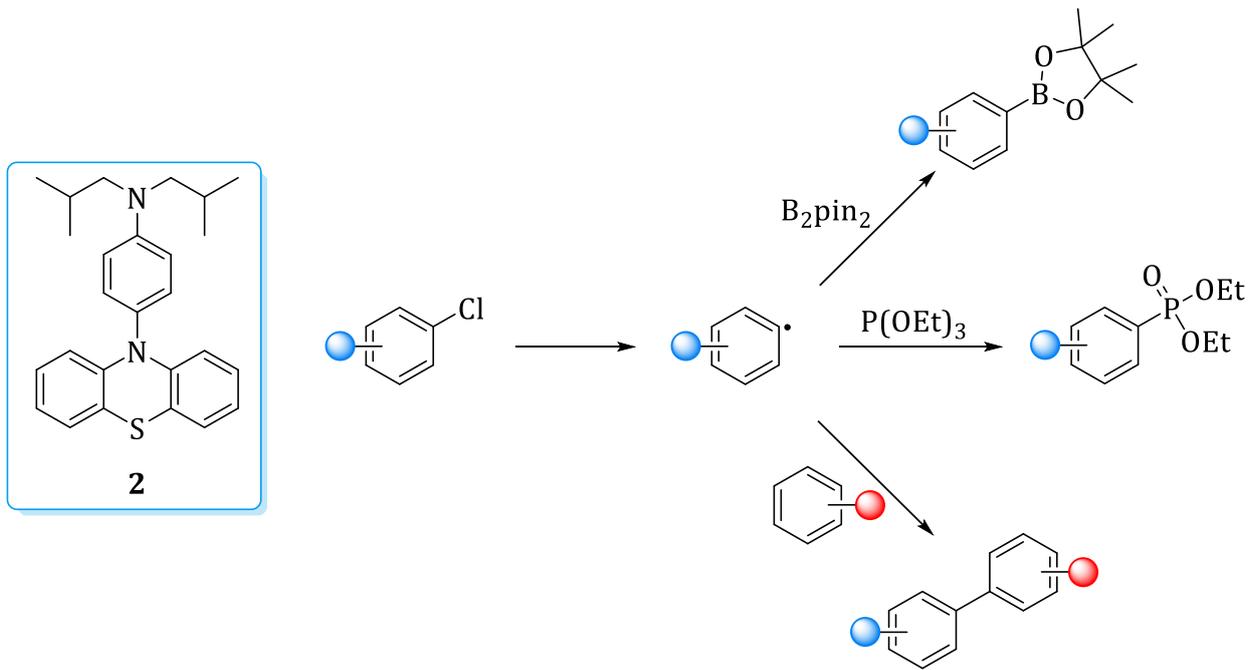


Abbildung 4: Hauptthemen der vorliegenden Arbeit.

Photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylchloriden (oben),

Photoredoxkatalytische Alkoxycyclisierung (unten).

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Photochemie und photochemische Reaktionen

Die Photochemie beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Licht und Materie. Dieses fundamentale Phänomen der Natur ist nicht nur Grundlage für immens wichtige Prozesse, wie die Photosynthese, sondern bietet in der synthetischen Chemie zur thermischen Reaktionsführung komplementäre Möglichkeiten bei der Planung und Verwirklichung neuer Syntheserouten. Im Gegensatz zu thermisch angetriebenen Reaktionen verlaufen photochemische Reaktionen nicht über den elektronischen Grundzustand der beteiligten Moleküle, sondern über elektronisch angeregte Zustände. In direkter Konsequenz kann das zu gänzlich anderen Reaktionsverläufen, Mechanismen und Produkten führen. Durch photochemische Reaktionen sind deshalb viele Verbindungen zugänglich, welche über herkömmliche Reaktionen nicht oder nur äußerst ineffizient synthetisch zu erreichen sind. Weitere Vorteile sind eine energieeffizientere Reaktionsführung, da es keiner energieintensiver Erwärmung bedarf, sowie eine Minimierung des Gefährdungspotentials einer Reaktion.

In der klassischen Photochemie werden chemische Reaktionen durch die direkte Lichtabsorption der beteiligten Ausgangsverbindungen initiiert. Dieses Prinzip ist nicht neu und spätestens seit GIACOMO CIAMICIAN und seinen Arbeiten im Jahre 1912 schon lange in der chemischen Fachwelt angekommen.^[20] Nichtsdestotrotz wurden auch später wegweisende Entdeckungen nach diesem Prinzip publiziert. Eine prominente Reaktion dieser Art ist die Di- π -Methan-Umlagerung, auch ZIMMERMANN-Umlagerung genannt, die 1966 von HOWARD ZIMMERMANN und GARY GRUNEWALD erstmals beschrieben wurde.^[21] Sie erlaubt die direkte Synthese von Vinylcyclopropanen aus 1,4-Dienen und weist dabei eine erstaunliche Breite und Komplexität in ihren Produkten auf. So sind neben einfach substituierten Cyclopropanen auch verschiedenste Semibullvalene, Oxirane und Oxazoline zugänglich.^[22] Die Substrate werden typischerweise mit Licht in einem Wellenlängenbereich von 250 – 320 nm bestrahlt, wodurch das Diradikal **5** entsteht. Durch Bruch einer C-C-Einfachbindung bildet sich ein weiteres Diradikal **6**, welches schließlich zum Produkt **7** rekombiniert. Die Stabilisierung des Diradikals **6** beeinflusst entscheidend die Regioselektivität dieser Reaktion, weshalb diese sich durch geschickte Wahl des Substitutionsmusters kontrollieren lässt.

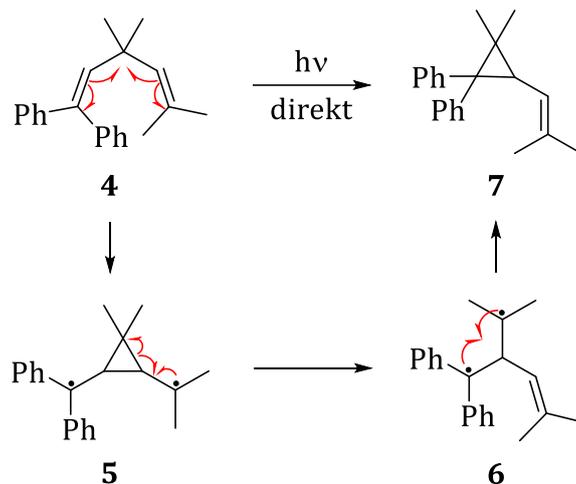


Abbildung 5: Photochemische Di- π -Methan-Umlagerung.

Auch heute wird das Konzept der klassischen Photochemie durch direkte Anregung von Molekülen äußerst erfolgreich genutzt. So wurde beispielsweise die, ebenfalls nur photochemisch erlaubte [2+2]-Cycloaddition von der Gruppe um TANJA GAICH in der Totalsynthese des komplexen Taxanderivats Canataxpropellan in einem Dekagramm-Ansatz genutzt, um den Grundkörper des [4.4.2]-Propellans aufzubauen.^[23]

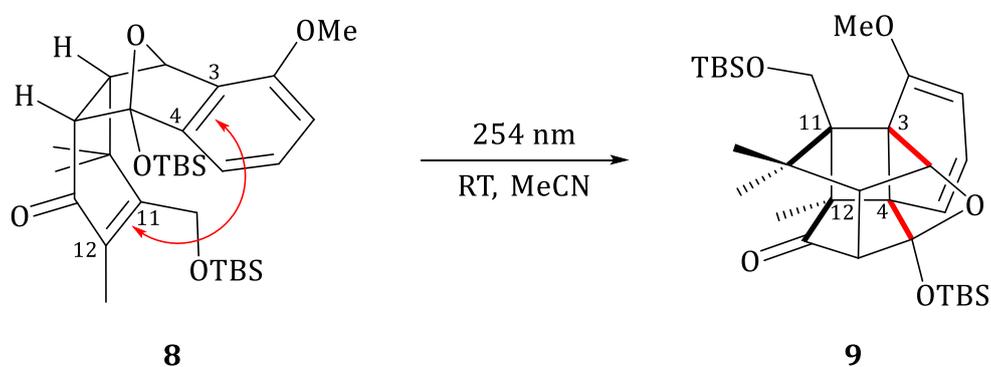


Abbildung 6: Photochemischer Teilschritt aus der Canataxpropellan-Totalsynthese.^[23]

Die meisten organischen Verbindungen absorbieren Licht nur im ultravioletten Teil des elektromagnetischen Spektrums, weshalb die Reaktionen auch nur mit Licht dieser Wellenlänge angetrieben werden können. Eine Bestrahlung mit hochenergetischem UV-Licht führt zu einer unmittelbaren Anregung der Bindungen, was, wie beschrieben, produktiv genutzt werden kann. Das energiereiche UV-Licht ist aber nicht nur im Stande die gewünschten Bindungen zu brechen, sondern aktiviert unselektiv eine Vielzahl weiterer Bindungen im betreffenden Molekül.

Damit gehen meist unerwünschte Nebenreaktionen oder eine Intoleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen einher.

Abhilfe schafft das modernere Konzept der Photoredoxkatalyse, welches auf energieärmeres, sichtbares Licht zurückgreift. Dadurch werden mildere Reaktionsbedingungen geschaffen, was eine kontrolliertere Reaktionsführung verspricht. Der eingesetzte Photokatalysator absorbiert dabei das Licht und aktiviert die umzusetzende Verbindung zielgerichteter und selektiver als bei einer direkten Anregung des Substrats mit UV-Licht.^[24]

2.2 Photophysikalische Primärprozesse

2.2.1 Absorptionsprozess

Am Beginn aller photophysikalischen und photochemischen Prozesse steht die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch Materie. Da während der Absorption die Energie dieser Strahlung auf die absorbierende Substanz übertragen wird, hängen die Auswirkungen dieses Ereignisses von der Energie und damit von der Frequenz beziehungsweise der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab. So werden bei der geringen Energiemenge von Mikrowellen- und Infrarotstrahlung (IR) lediglich Rotations- und Schwingungsübergänge innerhalb eines Moleküls ausgelöst. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Vis) und Ultraviolettstrahlung (UV) werden hingegen Elektronen energetisch angehoben und es kommt zu einer Änderung der elektronischen Konfiguration des Moleküls. Dies kommt einem viel gravierenderem Eingriff in das System gleich, da beispielsweise antibindende Molekülorbitale besetzt werden, was nachfolgend zu veränderten chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten führt. Verfügt die einfallende Strahlung über sehr viel Energie, können Elektronen gänzlich aus dem Wirkungsbereich des Moleküls entfernt werden, welches folglich als positiv geladenes Ion zurückbleibt. Dementsprechend werden Röntgen- und Gammastrahlung als sogenannte ionisierende Strahlung bezeichnet. Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung dieser Wellenlänge kann nachfolgend Kernreaktionen induzieren oder die strukturgebende Bindungssituation des Moleküls vollständig auflösen. Für die synthetisch-organische Chemie ist dies zweitrangig, weshalb sich diese Arbeit mit dem UV-Vis-Anteil des elektromagnetischen Spektrums beschäftigt.

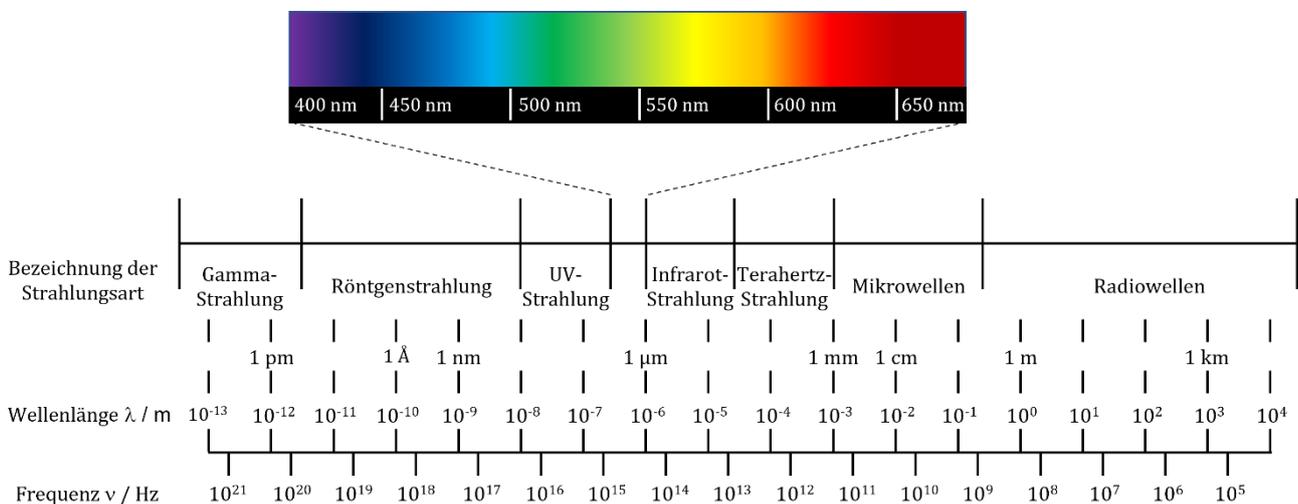


Abbildung 7: Elektromagnetisches Wellenspektrum.^[25]

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung basiert auf der Wechselwirkung des oszillierenden elektrischen Feldes des eingestrahnten Lichts mit den Elektronen eines bestrahlten Moleküls. Durch die Energie der bei der Absorption aufgenommenen Photonen werden im Molekül Übergänge vom elektronischen Grundzustand S_0 in angeregte Zustände S_n induziert. Damit ein Molekül mit Licht hinsichtlich einer elektronischen Anregung wechselwirken kann, muss nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik eine oszillierende Ladungsverteilung, also eine Änderung des Dipolmoments, vorliegen. Quantenmechanisch spricht man hierbei von Auswahlregeln für elektronische Übergänge. Diese geben Auskunft darüber, ob ein Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen überhaupt möglich ist. Besitzt die eintreffende elektromagnetische Welle exakt die Energie, die dem energetischen Abstand zwischen dem initialen und dem finalen Zustand entspricht, so ist auch die sogenannte Resonanzbedingung $h\nu = \Delta E$ erfüllt. Sind diese beiden Voraussetzungen eingehalten, kann der Absorptionsvorgang prinzipiell stattfinden.^[26-28]

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmter Übergang tatsächlich stattfindet, ergibt sich aus dem Übergangsdipolmoment \vec{M}_{if} . Dieses wird aus dem Integral der elektronischen Wellenfunktionen des initialen und des finalen Zustandes sowie dem Dipoloperator errechnet. Das Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments ist direkt proportional zur Wahrscheinlichkeit des Übergangs.

$$\vec{M}_{if} = \langle \Psi_i | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle$$

Gleichung 1: Übergangsdipolmoment zur Berechnung einer Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei elektronischen Zuständen.

\vec{M}_{if} = Übergangsdipolmoment

Ψ_i = Wellenfunktion des initialen Zustands

Ψ_f = Wellenfunktion des finalen Zustands

$\vec{\mu}$ = Dipoloperator

Gleichung 1 beschreibt einen Dipol, der mit der Frequenz der eintreffenden elektromagnetischen Welle in Resonanz schwingt und so eine Wechselwirkung hinsichtlich einer Energieübertragung ermöglicht. Abbildung 8 zeigt Wellenfunktionen $\Psi(x,t)$ und entsprechende Ladungsverteilungen $\rho(x,t) = q \cdot |\Psi(x,t)|^2$ für drei Zeitpunkte im quantenmechanischen harmonischen Oszillator. Es wird ersichtlich, dass der Ladungsschwerpunkt des Systems von rechts (Ausgangsposition $t = 0$) nach links ($t' \triangleq$ halbe Periode π) und wieder zurück ($t'' \triangleq$ ganze Periode 2π) bewegt. Es liegt also die notwendige oszillierende Ladungsverteilung vor.

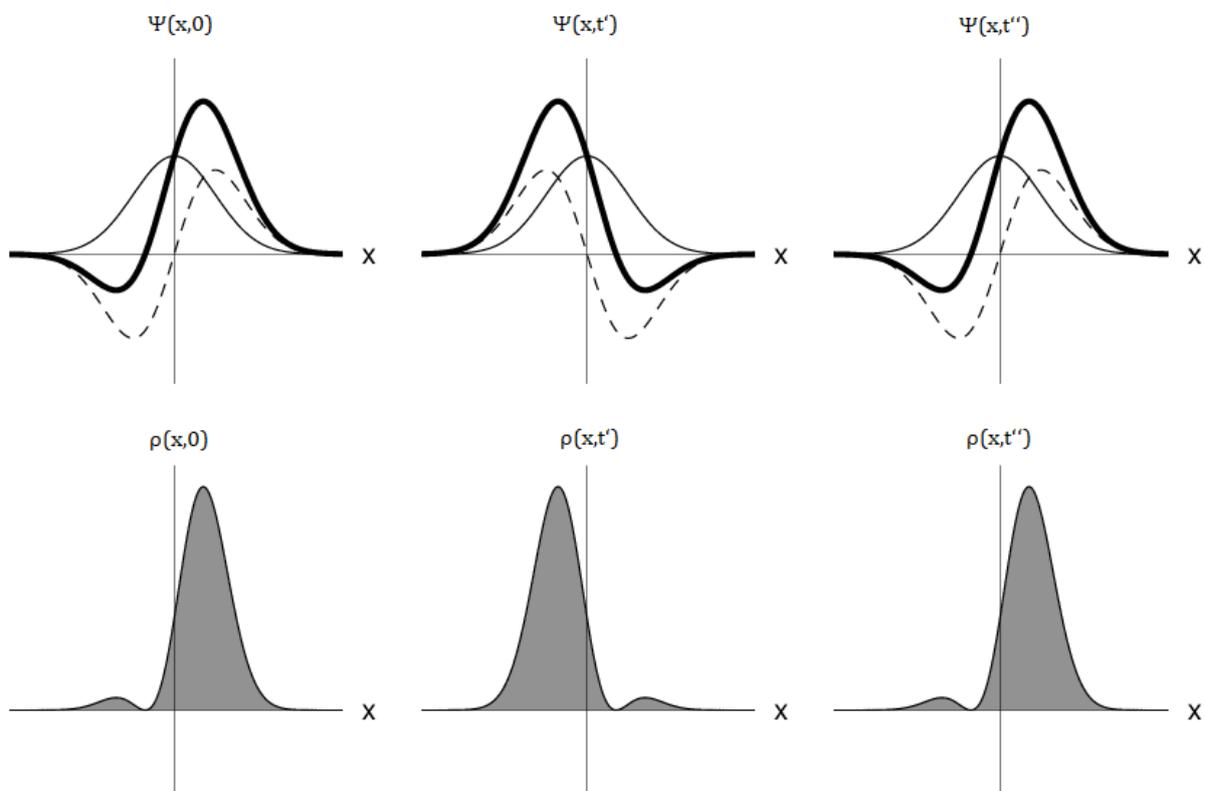


Abbildung 8: Wellenfunktionen $\Psi(x,t)$ und entsprechende Ladungsverteilungen $\rho(x,t)$ für die drei Zeitpunkte $t = 0$ (links), $t = \pi$ (halbe Periode) (mitte), $t = 2\pi$ (ganze Periode) (rechts) im quantenmechanischen harmonischen Oszillator. Mit freundlicher Genehmigung übernommen nach ^[29].

2.2.2 FRANCK-CONDON-Prinzip

Die elektronische Anregung eines Moleküls hat zwangsläufig eine räumliche Änderung der Elektronendichteverteilung zur Folge. Aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Elektronen, großen Masse können die Atomkerne dieser Änderung nicht instantan folgen und sich nicht sofort neu orientieren. Diese Tatsache mündet in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung, woraus sich das sogenannte FRANCK-CONDON-Prinzip ergibt.^[30-31] Danach finden Anregungen meist in die höheren Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands statt. Resultierend aus einer nahezu vollständigen Deckungsgleichheit der neuen und der ursprünglichen Kernpositionen ist in diesem Fall die Überlappung der beiden Vibrationswellenfunktionen am größten und dieser Übergang damit am wahrscheinlichsten. Je wahrscheinlicher ein Übergang ist, desto intensiver erscheint die mit diesem Übergang verknüpfte Absorptionsbande in einem aufgezeichneten Absorptionsspektrum.

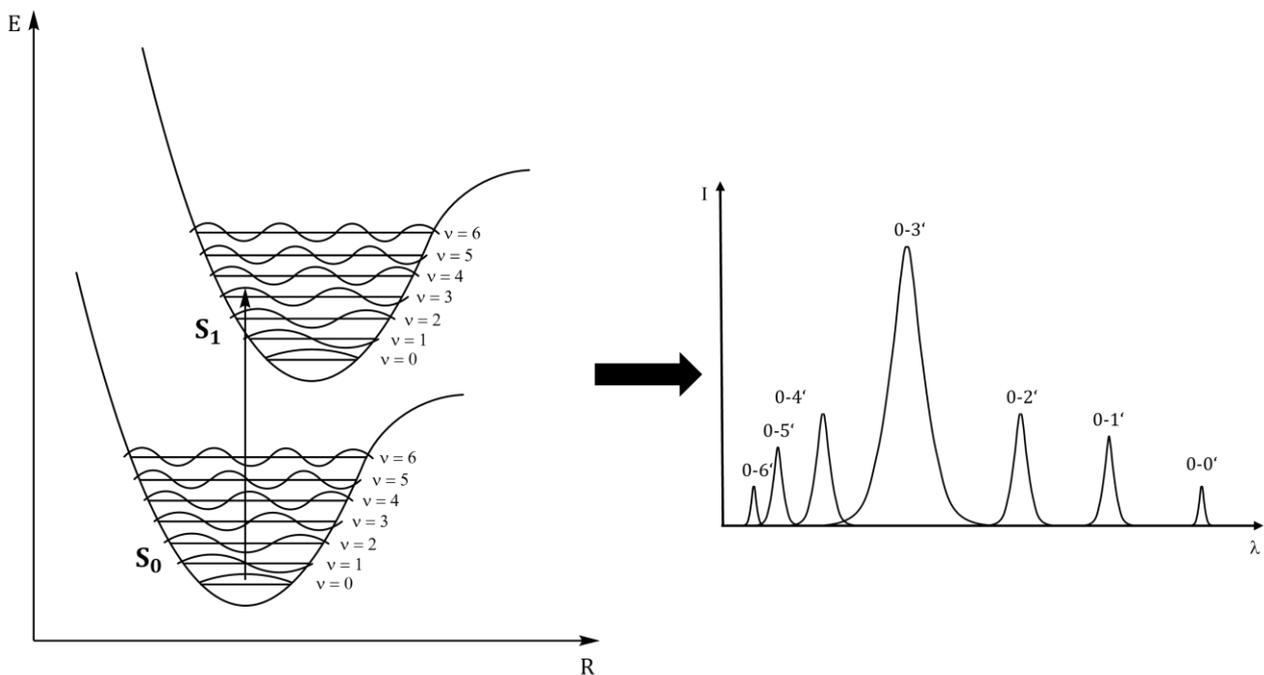


Abbildung 9: FRANCK-CONDON-Prinzip in einer schematischen Darstellung zweier elektronischer Zustände.

Die jeweiligen Schwingungsniveaus sind als horizontale Linien mit ihren Vibrationswellenfunktionen angedeutet (links). Mögliche Verteilung der Oszillatorstärke und Darstellung als hypothetisches Absorptionsspektrum (rechts).

Dies lässt sich durch die Einbeziehung der Vibrationswellenfunktionen in Gleichung 1 verdeutlichen (Gleichung 2a). Da der Dipoloperator nicht auf Vibrationswellenfunktionen wirkt, ergibt sich daraus Gleichung 2b. Das Betragsquadrat des sich so ergebenden Vorfaktors (grün) wird als FRANCK-CONDON-Faktor bezeichnet und entspricht dem Überlappungsintegral der beiden am Übergang beteiligten vibronischen Wellenfunktionen χ_i und χ_f . Die tatsächliche Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Übergangs ist erneut proportional zum Übergangsdipolmoment.

$$\vec{M}_{if} = \langle \Psi_i \chi_i | \vec{\mu} | \Psi_f \chi_f \rangle$$

$$\vec{M}_{if} = \langle \chi_i | \chi_f \rangle \cdot \langle \Psi_i | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle$$

Gleichungen 2a und 2b: Einbeziehung der vibronischen Wellenfunktionen und
Ableitung des FRANCK-CONDON-Faktors.

\vec{M}_{if} = Übergangsdipolmoment

Ψ_i = Wellenfunktion des initialen Zustands

χ_i = vibronische Wellenfunktion des initialen Zustands

Ψ_f = Wellenfunktion des finalen Zustands

χ_f = vibronische Wellenfunktion des finalen Zustands

$\vec{\mu}$ = Dipoloperator

2.2.3 JABŁOŃSKI-Diagramm

Nach dem Absorptionsprozess befindet sich das Molekül in einem angeregten Zustand. Ausgehend von diesem kann eine ganze Reihe verschiedener photophysikalischer Prozesse stattfinden, die sich in einem JABŁOŃSKI-Diagramm schematisch darstellen lassen.^[32] Dieses Termschema ordnet die elektronischen Zustände nach ihrer Energie und Multiplizität (Abb. 10). Die elektronischen Niveaus umfassen jeweils mehrere Schwingungsniveaus, die als horizontale Linien dargestellt sind und deren energetischer Abstand mit steigender Quantenzahl kleiner wird.

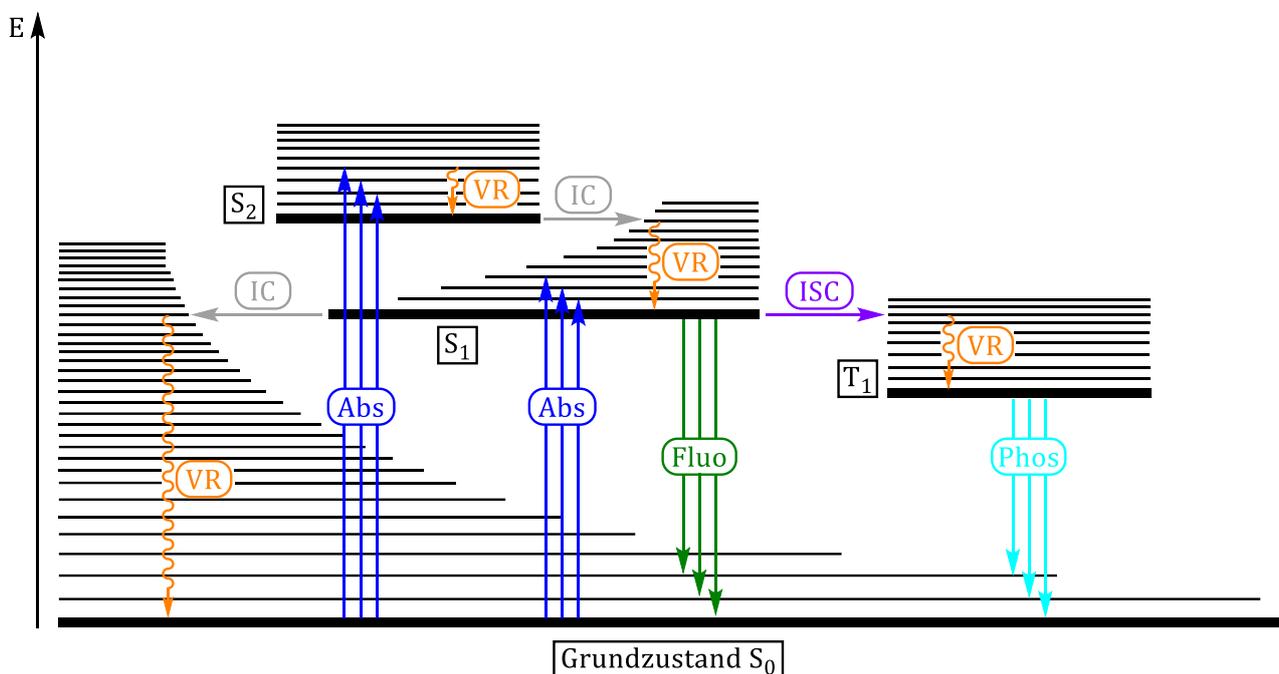


Abbildung 10: JABŁOŃSKI-Diagramm. Absorption (Abs), Fluoreszenz (Fluo), Phosphoreszenz (Phos), Schwingungsrelaxation (*vibrational relaxation*, VR), Innere Umwandlung (*internal conversion*, IC), Interkombination (*inter system crossing*, ISC). S: Singulett-Zustand, T: Triplett-Zustand

Diese photophysikalischen Prozesse lassen sich grundsätzlich in strahlende und strahlungslose Prozesse unterteilen. Während bei strahlenden Prozessen eine Energieabgabe durch die Emission eines Photons stattfindet, wird bei strahlungslosen Prozessen die Energie meist in Form von Wärme an die Lösungsumgebung abgegeben.

Da nach dem Absorptionsprozess meist höhere Schwingungsniveaus besetzt sind, folgt zunächst eine strahlungslose Relaxation des Moleküls. Dies erfolgt zum einen durch

Innere Umwandlung (*internal conversion, IC*), bei der das Molekül direkt in den nächsttiefer gelegenen Zustand S_{n-1} wechselt. Hierbei handelt es sich um einem isoenergetischen Übergang, welcher unter Erhaltung der Spinnultiplizität abläuft. Zum anderen kann durch **Schwingungsrelaxation** (*vibrational relaxation, VR*) die überschüssige Schwingungsenergie strahlungslos als Wärme abgegeben werden, wodurch das Molekül in den jeweiligen Schwingungsgrundzustand desselben Zustands gelangt. Diese Prozesse finden mit 10^{-13} und 10^{-15} s sehr schnell statt.^[24]

Alle sich anschließenden Prozesse finden ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes S_1 statt, wie die Regel von KASHA beschreibt.^[33] Diese basiert auf rein empirischen Studien, weshalb einige wenige Ausnahmen bekannt sind, bei denen photophysikalische Prozesse aus höheren Zuständen erfolgen. Beispielsweise zeigen die polycyclischen aromatischen Systeme Azulen und Ovalen sowie einige Benzol-Derivate ein solches anti-KASHA-Verhalten.^[34-38]

Die KASHA-Regel findet Anwendung beim Phänomen der **Fluoreszenz**, dem strahlenden Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität. Dabei wird Energie als Licht abgegeben, wodurch das Molekül vom ersten angeregten Zustand S_1 in seinen Grundzustand S_0 wechselt. Das Emissionsmaximum ist dabei im Vergleich zum Absorptionsmaximum meist rotverschoben, also energieärmer. Diese Beobachtung wird als sogenannte STOKES-Verschiebung beschrieben und ist eine direkte Folge der Regel von KASHA. Der Energiebetrag der STOKES-Verschiebung entspricht genau der, bei der Relaxation in den Schwingungsgrundzustand abgegebenen Energie.^[39] Der S_1 -Zustand ist mit einer Lebenszeit von einigen Nanosekunden (10^{-9} s) typischerweise relativ kurzlebig.^[24]

Längerlebige und somit photochemisch relevante Zustände stellen Triplett-Zustände T_n dar. Diese sind durch **Interkombination** (*inter system crossing, ISC*) erreichbar, wobei sich die Multiplizität ändert und dieser Prozess deshalb als spinverboten gilt. Es kommt zu einem strahlungslosen, isoenergetischen Übergang zwischen dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singulett-Zustandes $S_1, v = 0$ und einem erhöhten Schwingungsniveau des energetisch tiefer liegenden Triplett-Zustandes $T_1, v > 0$. Dies entspricht nicht den Auswahlregeln für elektronische Übergänge und ist damit quantenmechanisch nicht erlaubt. Durch magnetische Wechselwirkungen, wie der

Spin-Bahn-Kopplung, kann sich der Spin eines Elektrons dennoch ändern, wodurch solche Übergänge möglich werden.

Elektronen besitzen aufgrund ihres Eigendrehimpulses ein intrinsisches Magnetfeld. Gleichzeitig bewegen sie sich um den geladenen Atomkern, welcher aus der Sicht der Elektronen als bewegte Ladung erscheint, was ein magnetisches Moment bewirkt. Die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt die Wechselwirkung dieser beiden magnetischen Momente und ist direkt proportional zu deren Stärke. Das vom Atomkern erzeugte Moment wird stärker, je geladener dieser ist. Die Spin-Bahn-Kopplung ist deshalb bei Atomen mit großen Ordnungszahlen besonders stark und die Geschwindigkeit, sowie die Quantenausbeute des ISC erhöht. Dieses Phänomen wird als Schweratomeffekt (*heavy atom effect*) bezeichnet.

Eine erhöhte Geschwindigkeitskonstante des ISC wird ebenfalls beobachtet, wenn sich während der Interkombination die Orbitalkonfiguration der beteiligten Zustände ändert. Beschrieben wird dieser Zusammenhang von den EL-SAYED-Regeln und ist mit einer Erhaltung der Gesamtspinorientierung zu begründen.^[40] Die sich durch räumliche Orientierungsänderungen der beteiligten Orbitale ändernde Magnetquantenzahl kann die Änderung der Spinorientierung kompensieren, was den Gesamtprozess der Interkombination erlaubt. Somit sind beispielsweise Übergänge zwischen einem n, π^* -Singulett-Zustand und einem π, π^* -Triplett-Zustand etwa tausendfach schneller als Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen gleicher Orbitalkonfiguration ($^1\pi, \pi^* \rightarrow ^3\pi, \pi^*$).^[24, 41]

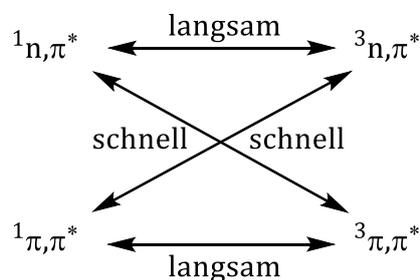


Abbildung 11: EL-SAYED-Regeln für Interkombinationsraten.^[24]

Nach erfolgter Interkombination kann es ebenfalls zur Emission eines Photons aus dem Schwingungsgrundzustand des Triplett-Zustandes $T_1, v = 0$ kommen. Bei diesem Phänomen der **Phosphoreszenz** gelangt das Molekül in seinen Grundzustand S_0 . Da es hierbei erneut zu einer Spinumkehr kommt, ist die Geschwindigkeit der Phosphoreszenz meistens gering und der Triplett-Zustand mit einer Lebenszeit von einigen Mikro- bis Millisekunden ($10^{-6} - 10^{-3}$ s) vergleichsweise langlebig.

In Abbildung 12 ist die Dauer der beschriebenen photophysikalischen Prozesse, beziehungsweise die Lebenszeiten der beteiligten Zustände zusammengefasst.^[24]

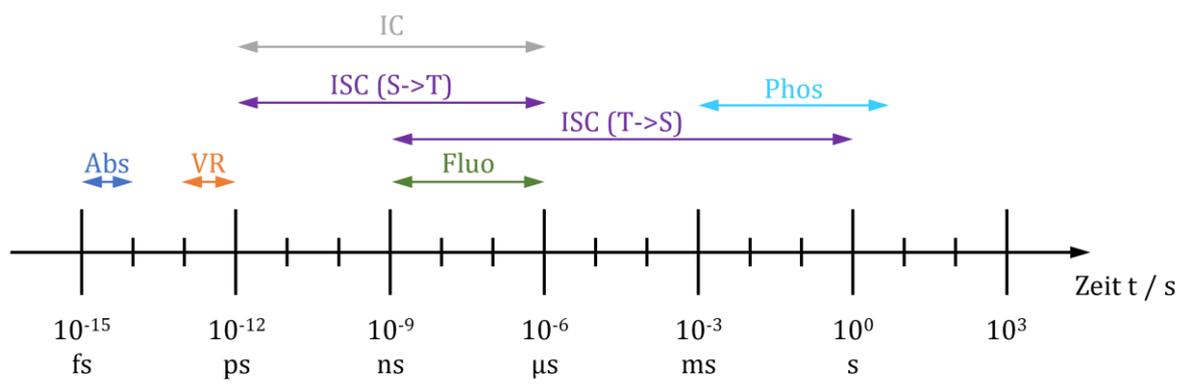


Abbildung 12: Zeitskala photophysikalischer Prozesse.

2.2.4 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die Lebenszeiten verschiedener Zustände und die damit verbundene Dauer der photophysikalischen Prozesse lassen sich in der sogenannten transienten Absorptionsspektroskopie bestimmen. Dieses Verfahren lässt eine absorptionsspektroskopische Beobachtung besonders kurzlebiger Spezies zu, wodurch neben Informationen zu den Lebenszeiten auch Rückschlüsse auf die Natur und Multiplizität der populierten Zustände gezogen werden können. Auch die Bildung von Photoprodukten und photoinduzierte Elektronentransferreaktionen können so untersucht werden.

Durch Lichtblitze eines Pulslasers von ultrakurzer Dauer und sehr hoher Intensität werden angeregte Moleküle in so hoher Konzentration in der Probe erzeugt, dass deren Absorptionseigenschaften beobachtet werden können. Durch eine zeitabhängige Detektion der Absorptionsänderung kann die Relaxation des Systems oder das Aufkommen neuer Spezies verfolgt werden. Dabei werden breitbandige Weißlicht-Laserimpulse zur Abfrage des Absorptionsspektrums zu einem bestimmten Zeitpunkt nach der Anregung verwendet. Der zeitliche Ablauf eines solchen transienten Absorptionsexperiments sowie die sich zu bestimmten Zeitpunkten ergebenden Spektren sind in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

Vor der Einstrahlung des Pumpaserpulses (Zeitpunkt t_0) befinden sich die meisten Moleküle der Probe in ihrem elektronischen Grundzustand G und gelangen durch das Aufzeichnen eines Absorptionsspektrums durch den Abfragepuls in den angeregten Zustand A. Das so detektierte Spektrum entspricht einem gewöhnlichen Absorptionsspektrum $G \rightarrow A$.

Trifft der Pumpaserpuls auf die Probe (Zeitpunkt t_1), so wird der angeregte Zustand A populiert und der Abfragelaser zum Zeitpunkt t_2 detektiert eine Absorption von $A \rightarrow B$ sowie $G \rightarrow A$. In einem zu diesem Zeitpunkt aufgezeichneten Spektrum erscheint eine neue Absorptionsbande, während die ursprüngliche Bande abnimmt. Diese Verringerung der Absorptionsbande des Grundzustandes wird als Grundzustandsbleichen (*ground state bleach*, GSB) bezeichnet. Im transienten Absorptionsspektrum, das sich aus der Differenz zwischen dem Spektrum zum Zeitpunkt t_n und t_0 ergibt (ΔOD), entspricht dies einem negativen Signal.^[42]

Haben einige Moleküle nach einiger Zeit (Zeitpunkt t_3) beispielsweise in einer Interkombination in einen Triplett-Zustand C gewechselt, so kann auch diese neue Spezies im transienten Absorptionsspektrum nachgewiesen werden. Die Zeitdifferenz bis zum Erscheinen der neuen Spezies lässt Rückschlüsse auf die Natur des zugrundeliegenden photophysikalischen Prozesses zu.

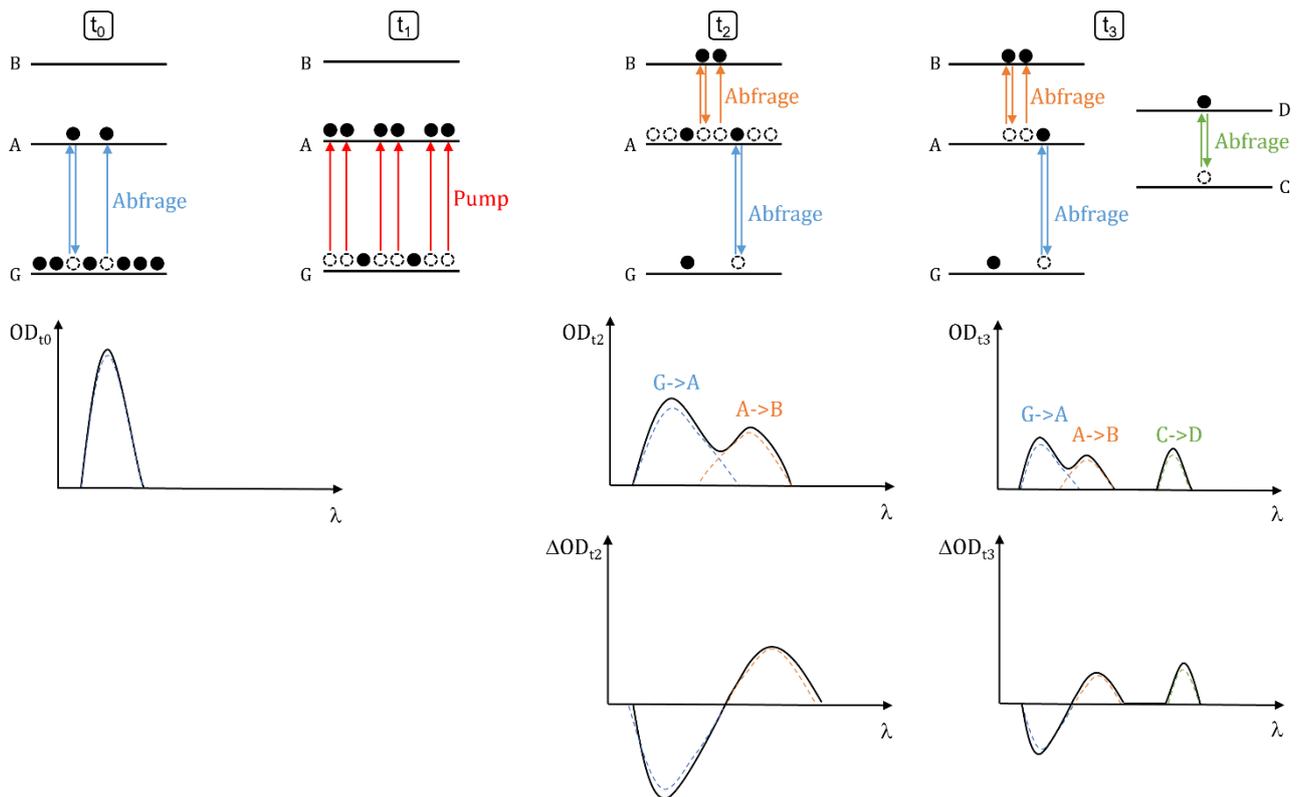


Abbildung 13: Schematische Darstellung und Ablauf eines transienten Absorptionsexperiments.

Verschiedene Zeitpunkte t_0 , t_1 , t_2 , t_3 . Optische Dichte (OD) sowie deren Änderung (ΔOD).

Grundzustand (G), angeregter Singulett-Zustand (A), höher angeregter Singulett-Zustand (B),

Triplet-Zustand (C), höher angeregter Triplet-Zustand (D).

2.2.5 LAMBERT-BEERSches-Gesetz

Eine Quantifizierung des Absorptionsverhaltens einer Substanz ist über den dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_λ möglich. Die einfallende Strahlung wird durch die Absorption des sich in Lösung befindenden Stoffes abgeschwächt, sodass das Verhältnis der Strahlungsintensitäten vor und nach dem Passieren des Mediums für eine Berechnung herangezogen wird. Die Extinktion E_λ ist der dekadische Logarithmus dieses Verhältnisses. Die Begriffe Extinktion, Absorbanz und optische Dichte werden dabei synonym verwendet. Experimentell ist der Extinktionskoeffizient über das LAMBERT-BEERSche-Gesetz zugänglich.^[43-44] So kann er über konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen einer Lösung bestimmt werden.

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

Gleichung 3: LAMBERT-BEER'sches Gesetz und Extinktionskoeffizient.

- E_λ = Extinktion
- I_0 = Intensität der einfallenden Strahlung
- I_1 = Intensität der transmittierten Strahlung
- ε_λ = Extinktionskoeffizient
- c = Konzentration der absorbierenden Substanz in Lösung
- d = Schichtdicke der durchstrahlten Küvette

2.3 Photochemische Sekundärprozesse

Nach der Bildung verschiedenster photophysikalischer Primärprodukte sind vielfältige Folgereaktionen möglich, die diese Spezies nun eingehen können. So können angeregte Zustände durch intra- und intermolekulare Prozesse und photochemische Reaktionen strahlungslos gelöscht werden. Dazu gehören beispielweise die synthetisch bedeutsamen pericyclischen Reaktionen (siehe Abb. 6), aber auch Photoisomerisierungen, wie sie im Retinal beim biologischen Sehvorgang (Photorezeption) oder in molekularen Photoschaltern eine zentrale Rolle spielen.^[45-46] Abbildung 14 zeigt eine Übersicht bekannter photochemischer Sekundärprozesse.

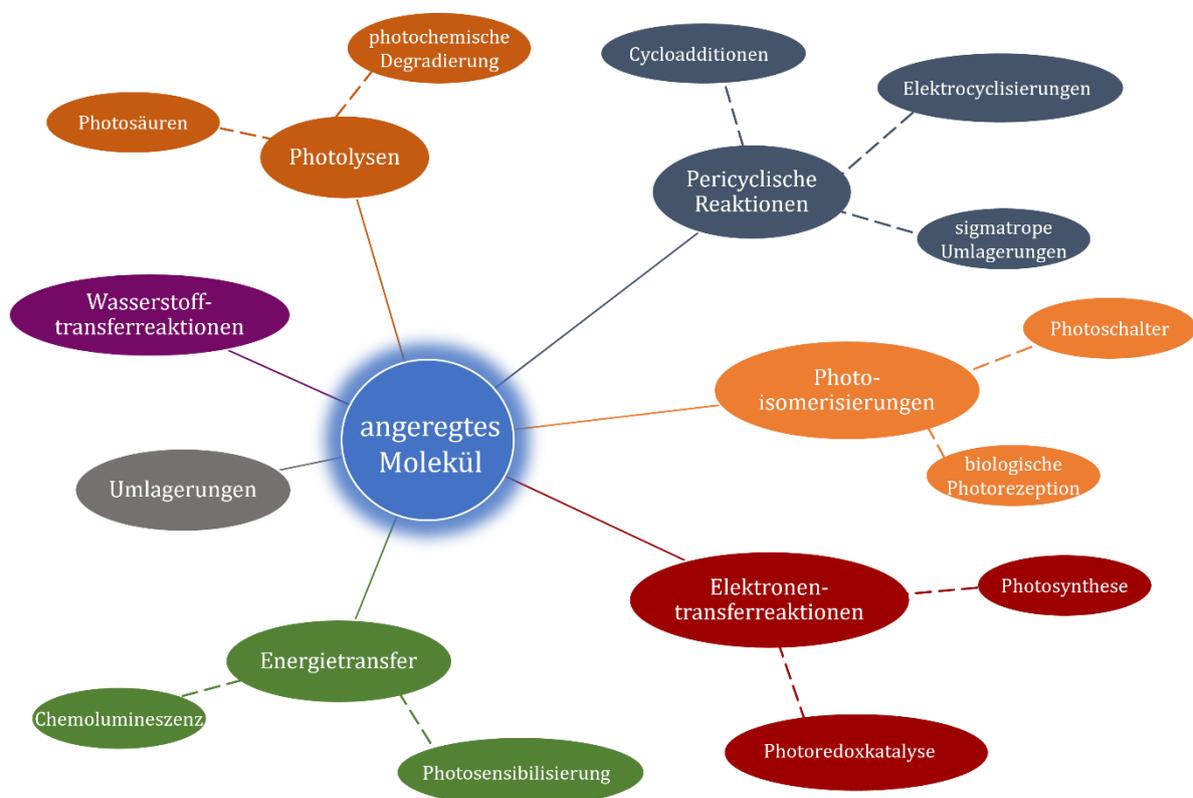


Abbildung 14: Übersicht photochemischer Sekundärprozesse.

Für photokatalytische Anwendungen sind insbesondere der Energietransfer (EnT) und der Einelektronentransfer (*single electron transfer*, SET) interessant. Während der photoinduzierte Energietransfer die Grundlage für das Konzept der Photosensibilisierung bildet, kommt der photoinduzierte Elektronentransfer bei der Photoredoxkatalyse zur Anwendung. Obwohl das synthetische Resultat dieser beiden Konzepte ähnlich sein kann, sind diese aufgrund der Ambivalenz der zugrundeliegenden Mechanismen zu differenzieren. So wird im Falle des Energietransfers die durch die Absorption

überschüssige Energie des angeregten Chromophors auf das Substrat übertragen. Der Chromophor wird dabei als Energiedonor desaktiviert und das Substrat als Akzeptor indirekt aktiviert. Bei der Photoredoxkatalyse hingegen werden die veränderten elektrochemischen Eigenschaften des angeregten Zustandes eines Chromophors genutzt, um Substrate durch eine Elektronenübertragung zu oxidieren bzw. reduzieren und so reaktive Intermediate zu erzeugen.

2.3.1 Photoinduzierter Energietransfer

Die Photosensibilisierung eines Substrats kann durch verschiedene Mechanismen des photoinduzierten Energietransfers erfolgen. In einer trivialen Vorstellung wird von einem sogenannten Strahlungsmechanismus gesprochen. Dabei handelt es sich um einen Zweistufenprozess, bei dem keine Interaktion zwischen Donor und Akzeptor zugrunde gelegt wird. Der Donor emittiert ein Photon, welches anschließend vom Akzeptor absorbiert wird. Faktisch läuft der Energietransfer in den meisten Fällen über strahlungslose Wechselwirkungsmechanismen ab. Neben einem *energy hopping*-Mechanismus sind insbesondere die Mechanismen des FÖRSTER-Resonanzenergietransfers (FRET) und des DEXTER-Energietransfers relevant.

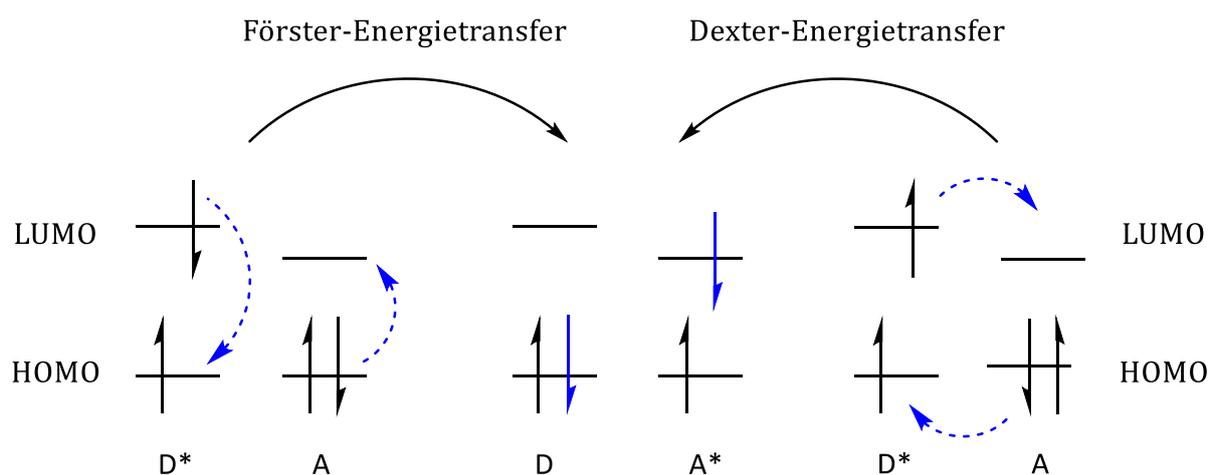


Abbildung 15: Mechanismen des photoinduzierten Energietransfers nach FÖRSTER (links) und DEXTER (rechts). Höchstes besetztes Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO), niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).

Der Mechanismus nach THEODOR FÖRSTER basiert auf einem berührungslosen Energietransfer über einen großen Donor-Akzeptor-Abstand von bis zu 100 Å.^[47] Hierbei handelt es sich um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor, welche ohne direkte Überlappung der Orbitale auskommt. Durch die photochemische Anregung des Donors kommt es zur Ausbildung oder Änderung von Dipolmomenten, die bei Erfüllung der Resonanzbedingung hinsichtlich einer Energieübertragung wechselwirken können (siehe Kap. 3.2.1). Typischerweise verläuft der FRET ausschließlich über Singulett-Zustände und zeigt eine charakteristische reziproke Proportionalität der Energietransferrate zur sechsten Potenz des Abstands. Der FRET findet Anwendung in der Fluoreszenzmarkierung von Biomolekülen und bei der biologischen Bildgebung.^[48-50]

Demgegenüber steht der Mechanismus nach DAVID DEXTER, bei dem der Energietransfer sowohl zwischen Singulett-, als auch Triplett-Zuständen, stattfinden kann.^[51] Der Triplett-Triplett-Energietransfer ist aufgrund der längeren Lebenszeiten besonders von Bedeutung. In diesem Fall basiert die Energieübertragung auf einer Überlappung der Molekülorbitale und ist deshalb nur in kleinerem Abstand von bis zu 10 Å wirksam. Der Dexter-Mechanismus wird gelegentlich auch als Austausch-Mechanismus bezeichnet, da er als zwei simultan ablaufende Elektronentransferreaktionen verstanden werden kann (Abb. 15). Die Energietransferrate des DEXTER-Mechanismus weist eine charakteristische exponentielle Abstandsabhängigkeit auf.^[52]

2.3.2 Photoinduzierter Elektronentransfer

Sollen Prognosen über das Eintreten eines photoinduzierten Elektronentransfers getroffen werden, so gilt es Thermodynamik und Kinetik dieser Elementarreaktion zu betrachten. Dies ist besonders bei Überlegungen zur photoredoxkatalytischen Anwendung dieses Phänomens notwendig.

Über die REHM-WELLER-Gleichung ist es möglich, auch ohne die Kenntnis der Redoxpotentiale der Substanzen im angeregten Zustand, die thermodynamische Triebkraft eines photoinduzierten Eielektronentransfers abschätzen zu können (Gleichung 4a).^[53-54] Während die Redoxpotentiale der jeweiligen Grundzustände über

cyclovoltammetrische Messungen zugänglich sind, ist die HOMO-LUMO-Lücke des Donors über eine spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindung zu erhalten (Gleichung 4b). Gleichung 4a ergibt Werte für die Änderung der freien Enthalpie während der Reaktion. Sind diese Werte negativ, so wird die Reaktion als exergonisch bezeichnet und die Reaktion kann aus thermodynamischer Sicht spontan ablaufen. Bei positiven Werten spricht man von einer endergonischen Reaktion, die thermodynamisch nicht möglich ist.

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

$$E_{00} = h\nu_{00} = \frac{hc}{\lambda_{00}}$$

Gleichung 4a: REHM-WELLER-Gleichung zur Berechnung der freien Enthalpieänderung.

Gleichung 4b: Berechnung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des Donors.

$\Delta G_{\text{ET}}^0 =$	Freie Enthalpieänderung
$n =$	Anzahl der übertragenen Elektronen
$e =$	Elementarladung
$E_{\text{ox}}(\text{D}^+/\text{D}) =$	Redoxpotential der Oxidation des Donors D
$E_{\text{red}}(\text{A}/\text{A}^-) =$	Redoxpotential der Reduktion des Akzeptors A
$E_{00}(\text{D}) =$	Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des Donors
$C =$	Coulomb-Energiebeitrag
$h =$	Plancksches Wirkungsquantum
$\nu_{00} / \lambda_{00} =$	Frequenz / Wellenlänge am Schnittpunkt von Absorptions- und Emissionsspektrum
$c =$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Der Beitrag des Coulomb-Terms zur freien Enthalpieänderung ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Diese ist bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln üblicherweise vernachlässigbar klein.

Für das Ablaufen einer Reaktion sind die kinetischen Charakteristika allerdings mindestens genauso wichtig wie die thermodynamischen. Läuft eine Reaktion aus kinetischen Gründen enorm langsam ab, ist eine synthetische Nutzung trotz günstiger Thermodynamik ausgeschlossen. RUDOLPH MARCUS hat deshalb für Enelektronentransferreaktionen eine entsprechende Theorie zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aufgestellt.^[55-57]

Wie bei allen Theorien zur Geschwindigkeit einer Reaktion besteht auch bei der MARCUS-Theorie ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit und der Aktivierungsenthalpie der Reaktion.^[58]

$$k_{\text{ET}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Gleichung 5: Exponentieller Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie.

k_{ET} =	Reaktionsgeschwindigkeit des Elektronentransfers
A =	Vorfaktor
ΔG^\ddagger =	Aktivierungsenthalpie
R =	universelle Gaskonstante
T =	Temperatur

Diffundieren Elektronendonator und Elektronakzeptor in einem Lösungsmittel zusammen, so bildet sich ein temporärer Komplex in einer Hülle aus Lösungsmittelmolekülen. Innerhalb dieses Komplexes findet der Elektronentransfer statt, wodurch sich die Ladungsverteilung ändert. Die Lösungsmittelmoleküle richten sich aufgrund dieser Ladungsumverteilung neu aus. Diese Orientierungspolarisation des Lösungsmittels beeinflusst nach MARCUS die Aktivierungsenergie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend.

Analog zum FRANCK-CONDON-Prinzip (siehe Kap. 2.2.2) findet der Elektronensprung um einige Größenordnungen schneller statt als sich Atomkerne von Donor, Akzeptor und Lösungsmittel bewegen können. Umgekehrt müssen die Kernkoordinaten, vor allem die der beteiligten Lösungsmittelmoleküle, vor und nach dem Elektronenübertrag gleich sein, damit dieser überhaupt stattfinden kann. Der idealen Lösungsmittelkonfiguration entspräche die Lösungsmittelumgebung, wie sie bei der Übertragung eines halben

Elektrons zu erwarten wäre. Tatsächlich ist eine solche Umgebung zufällig durch thermische Fluktuationen im Lösungsmittel erreichbar, sodass das Elektron übertragen wird. Rechnerisch ist die Übertragung eines halben Elektrons allerdings aufgrund der Quantisierung des Elektrons nicht möglich, weshalb MARCUS auf ein klassisches Modell zweier geladener Kugeln im Lösungsmittel zurückgriff. Im klassischen Modell lassen sich beliebige Bruchteile der zu übertragenden Ladung erzeugen, wodurch sich ein Zusammenhang zwischen Energie und übertragenem Ladungsanteil herleiten lässt. Es ergeben sich die sogenannten MARCUS-Parabeln, deren Schnittpunkt der Aktivierungsenergie entspricht.

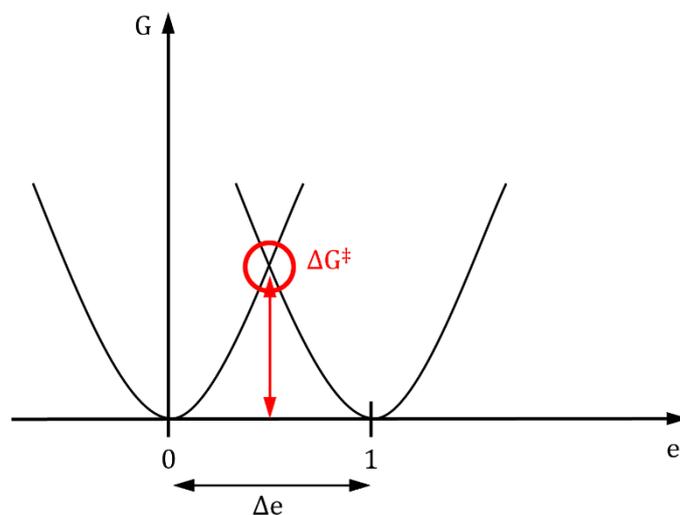


Abbildung 16: MARCUS-Parabeln zweier klassischer Kugeln im Lösungsmittel. Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bei der einer hypothetischen Übertragung eines halben Elektrons.

Nun verlaufen die meisten Elektronentransferreaktionen allerdings mit einer freien Enthalpieänderung (REHM-WELLER), sodass sich beispielsweise die Parabel des Akzeptors für exergonische oder endergonische Reaktionen entlang der Ordinaten verschieben. Dies ergibt verschiedene Schnittpunkte und somit verschiedene Aktivierungsenthalpien beziehungsweise Reaktionsgeschwindigkeiten. So ist eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit für eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 0$ zu erwarten, das heißt bei einer mäßig exergonischen Reaktion. Wird die Reaktion zu exergonisch liegt sie im sogenannten inversen MARCUS-Bereich und findet wieder langsamer statt.^[59]

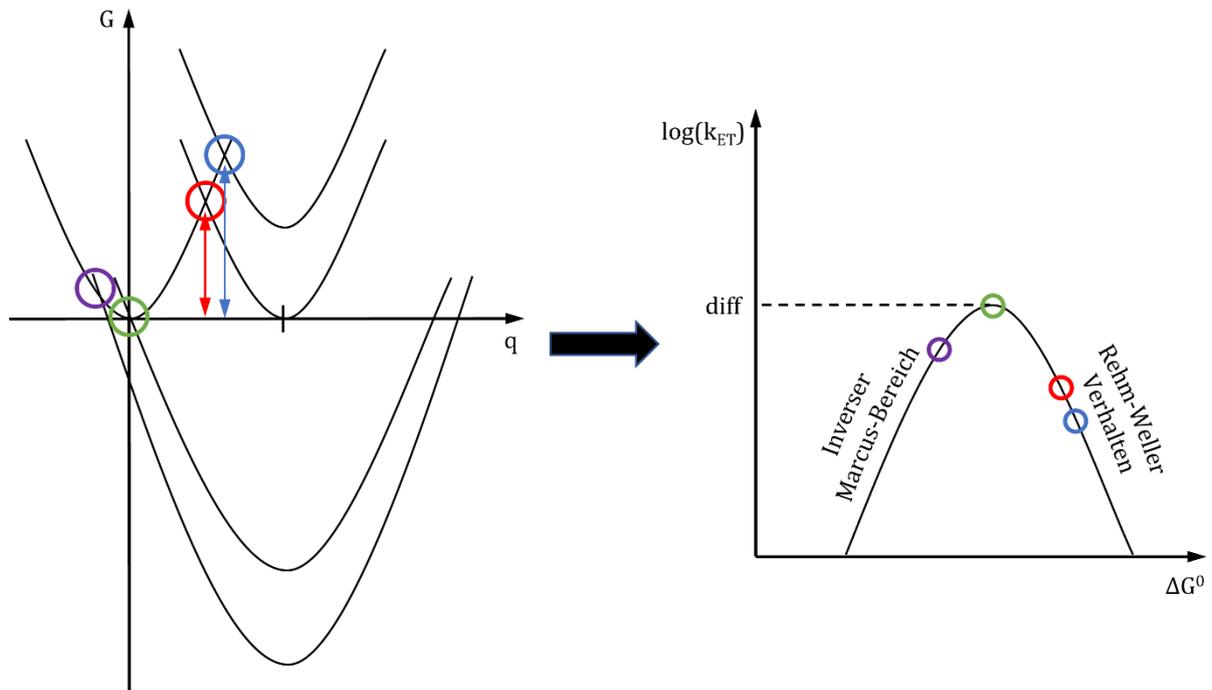


Abbildung 17: MARCUS-Parabeln für Redoxreaktionen mit verschiedener freier Enthalpieänderung (links).

Schnittpunkte **blau** für endergonische Reaktionen, **rot** für Reaktionen ohne Enthalpieänderung, **grün** für mäßig exergonische Reaktionen, **lila** für stark exergonische Reaktionen.

Bedeutung dieser Reaktionstypen für deren Reaktionsgeschwindigkeit (rechts).

Das bedeutet, dass nach REHM-WELLER die Redoxpotentiale von Donor und Akzeptor kompatibel zueinander sein müssen. Für die Anwendung in einer Photoredoxkatalyse heißt dies, dass es kein praktikables Mittel ist, einen sehr stark reduktiv wirkenden Photoredoxkatalysator für die Umsetzung eines beliebigen Substrats heranzuziehen. Es bedarf viel mehr einer feinen Abstimmung des Redoxpotentials des Katalysators auf ein mögliches Zielsubstrat.

2.4 Photoredoxkatalyse

2.4.1 Prinzipien der Photoredoxkatalyse

Um eine chemische Reaktion zu ermöglichen, die zunächst überhaupt nicht oder nur sehr langsam abläuft, wird das Prinzip der Katalyse eingesetzt. Die Bedeutung dieses Konzepts für die modernen Volkswirtschaften ist enorm und die industrielle Wertschöpfung durch die Katalyse kaum zu beziffern. Über 80 % aller Chemieerzeugnisse werden in katalytischen Prozessen hergestellt. Das Prinzip der Katalyse wurde 1835 von JÖNS JAKOB BERZELIUS entdeckt. Nachfolgend gelang es vor allem WILHELM OSTWALD ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten zu erlangen. 1895 definierte er einen Katalysator als einen Stoff, der im Stande ist, die Kinetik einer Reaktion zu ändern und diese damit zu beschleunigen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden.^[60] Der Katalysator ändert dabei die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion gleichermaßen, weshalb er nicht in das Gleichgewicht und damit in die Thermodynamik der betreffenden Reaktion eingreift. Der Katalysator aktiviert die Reaktionsteilnehmer in einer intermediären Stufe und setzt so die Aktivierungsbarriere der Reaktion herab. Nach der Bildung des Produkts wird er wieder in seinem Ausgangszustand freigesetzt. Diesen sogenannten Katalysezyklus kann ein Katalysator mehrmals durchlaufen, weshalb dieser substöchiometrisch eingesetzt werden kann.

Photoredoxkatalysatoren wirken allerdings nicht im engeren Sinne dieser Definition nach OSTWALD. Sie initiieren und beschleunigen eine Reaktion viel eher durch einen Energie- beziehungsweise Elektronentransfer. Dies kann nicht immer mit einer simplen Verringerung der Aktivierungsenergie desselben Reaktionspfades beschrieben werden. Viel öfter trifft die Vorstellung eines alternativen Pfades auf der Potentialhyperfläche zu, der zwar zu denselben Produkten führt, allerdings energetisch oder entropisch günstiger ist und somit in einer schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit resultiert.

Wie bereits beschrieben, ist es von großem Vorteil, Photoredoxkatalysatoren zu verwenden, statt die Substrate direkt mit UV-Licht anzuregen. Durch die Verwendung von sichtbarem Licht gestalten sich die Reaktionsbedingungen deutlich milder. Auf dieser Grundlage werden verschiedenste anorganische oder organische Chromophore als Katalysatoren eingesetzt. Sie absorbieren das sichtbare Licht und werden in einen angeregten Zustand versetzt, der langlebig genug ist, um mit Substraten wechselwirken

zu können. Diese angeregten Zustände besitzen im Vergleich zum elektronischen Grundzustand der entsprechenden Chromophormoleküle eine deutlich höhere Reaktivität. Photoredoxkatalysatoren sind in ihrem angeregten Zustand besonders starke Oxidations- beziehungsweise Reduktionsmittel. Folglich sind sie in der Lage, Elektronen mittels eines Einelektronentransfers auf ein Substrat zu übertragen, respektive ein Elektron aufzunehmen. Das Substrat wurde somit für eine nachfolgende chemische Reaktion aktiviert, ohne dabei selbst Licht absorbiert zu haben.

Je nach elektrochemischen Eigenschaften des Photoredoxkatalysators können diese Elektronentransferreaktionen in zwei verschiedene Richtungen ablaufen. So kann der angeregte Photoredoxkatalysator nach Lichtabsorption Elektronen an das Substrat abgeben, das heißt selbst oxidiert werden, oder aber Elektronen vom Substrat aufnehmen und selbst reduziert werden. Dieses Verhalten des Katalysators kann durch Substitutionen oder andere strukturelle Manipulationen beeinflusst und verändert werden.^[61] Ein elektronenarmes System ist dementsprechend, durch seine damit verbundene Elektronenaffinität, ein tendenziell stärkeres Oxidationsmittel. Ein elektronenreiches System ist dagegen tendenziell ein stärkeres Reduktionsmittel, da eine Elektronenabgabe günstiger ist. Im Zusammenhang mit dieser ambivalenten Reaktivität des angeregten Photoredoxkatalysators haben sich die Begriffe oxidative und reduktive Löschung (*oxidative/reductive quenching*) etabliert.^[10, 62]

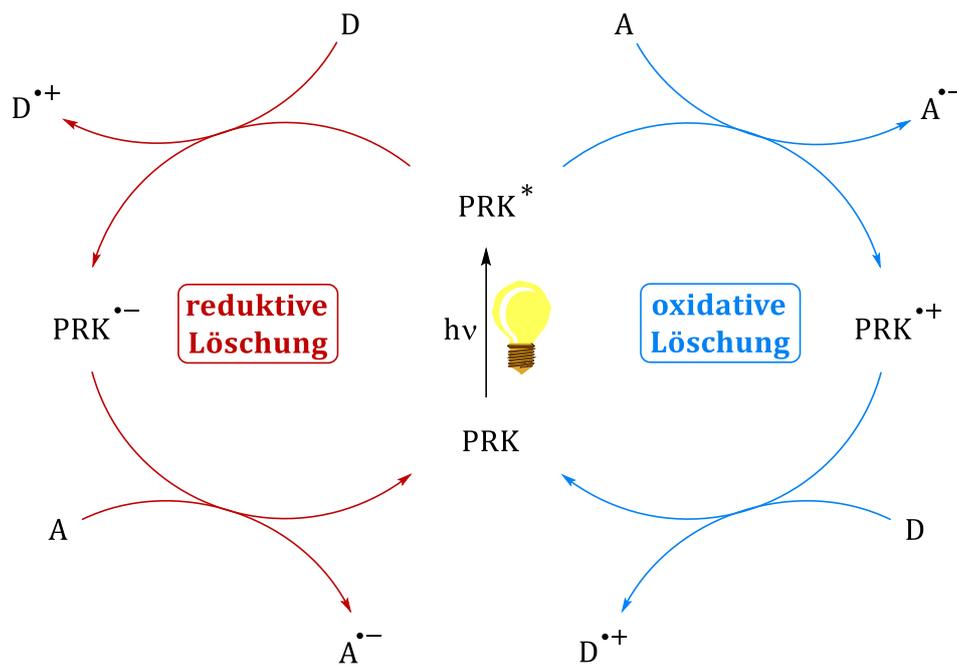


Abbildung 18: Reduktive und oxidative Löschung des angeregten Photoredoxkatalysators;
 Donor (D), Akzeptor (A)

Nach einem solchen Elektronentransferschritt liegt der Katalysator respektive als Radikalanion oder als Radikalkation vor. Damit der Katalysator erneut angeregt werden und den Zyklus ein weiteres Mal durchlaufen kann, muss er wieder in seinen ursprünglichen Zustand versetzt werden. Dazu muss sich ein zweiter, regenerativer Elektronentransfer (Rückelektronentransfer, *back SET*) anschließen. Idealerweise ist dieser mit dem initialen Elektronentransfer über die Substrat-Intermediat-Produkt-Kaskade $S \rightarrow S^* \rightarrow I^* \rightarrow P$ assoziiert, sodass der Katalysezyklus in sich geschlossen und effizient im Hinblick auf Produktbildung ist. In vielen Fällen sind die elektrochemischen Potentiale von Intermediat und Radikation des Katalysators nicht kompatibel, weshalb die Optimierung des Rückelektronentransfers oftmals eine der größten Herausforderungen beim Design neuer photoredoxkatalytischer Reaktionen ist. Lösungsansätze bieten sogenannte Opfermoleküle, die der Reaktionsmischung stöchiometrisch oder überstöchiometrisch zugesetzt werden. Diese wirken als Elektronendonoren oder -akzeptoren, die den Katalysator regenerieren und zwischen den Potentialen der Radikationen von Intermediat und Katalysator moderieren. Meist werden sie dabei selbst verbraucht, können gegebenenfalls aber auch vollständig katalytisch arbeiten.

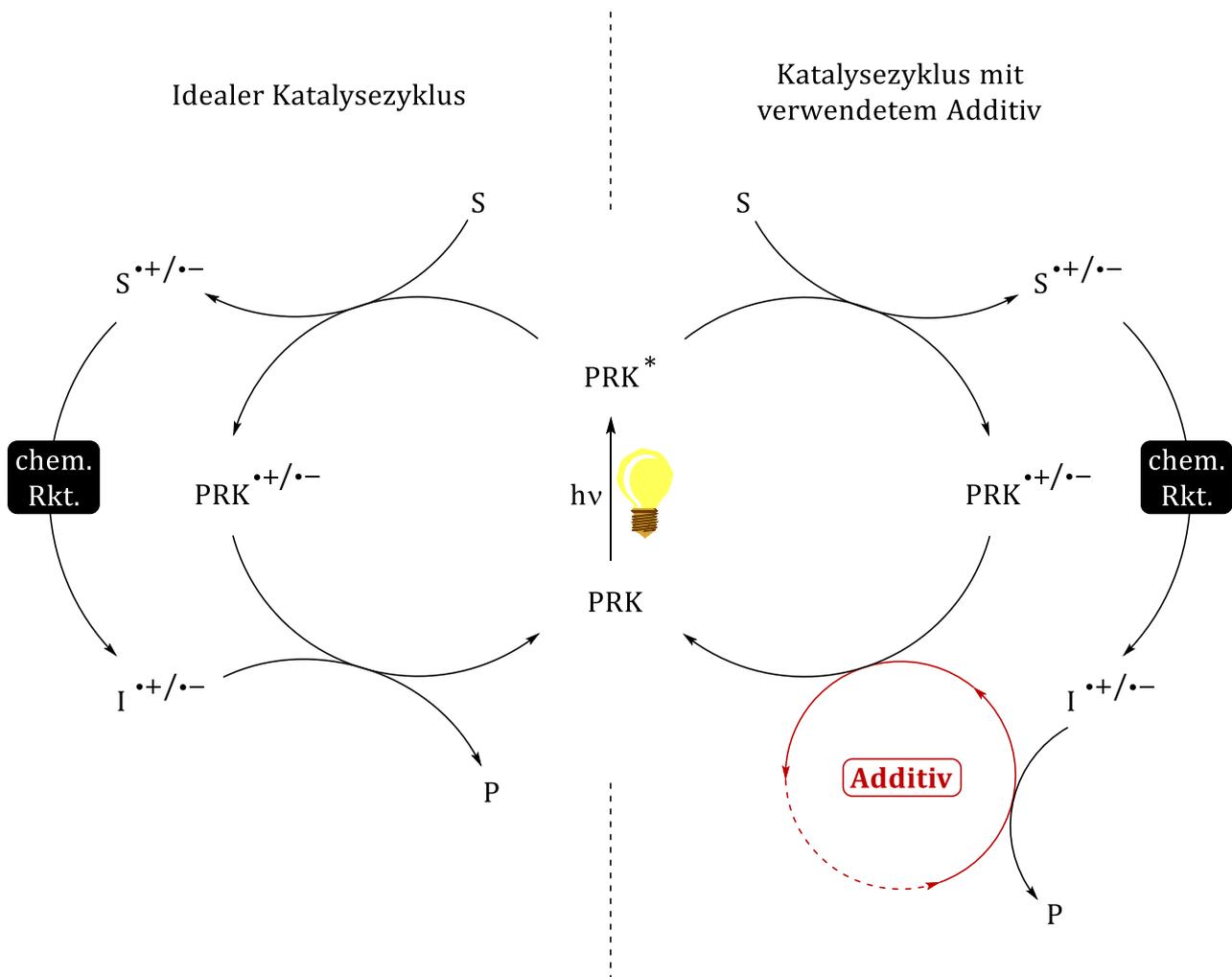


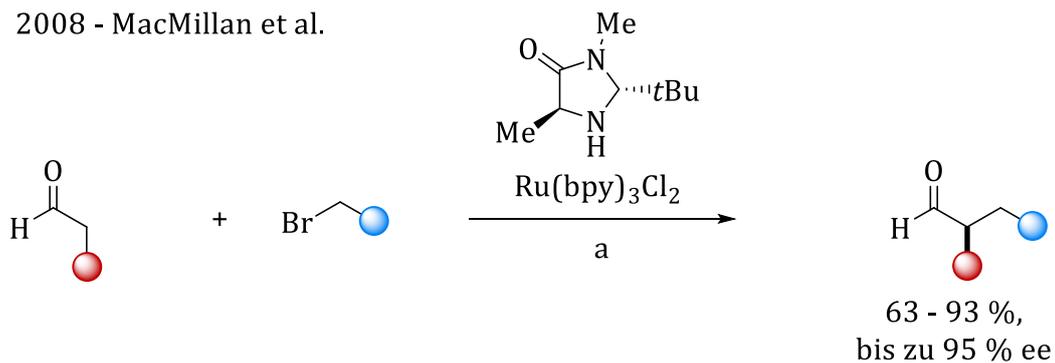
Abbildung 19: Idealer, intrinsisch geschlossener Katalysezyklus (links) sowie Katalysezyklus mit moderiertem Rückelektrotransfer durch Additivzugabe (rechts)

Nach einem SET liegen die Substrate für gewöhnlich ebenfalls als Radikationen vor. Diese sind deutlich reaktiver als entsprechende Spezies mit geschlossener Valenzschale, sodass das Substrat nach einem SET sehr schnell in diversen chemischen Reaktionen weiter reagiert.^[63-65] Durch den SET entstehen neue reaktive Zentren im Molekül, die nukleophil oder elektrophil getriebene Transformationen eingehen oder aber in Radikalrekombinationen mit anderen Radikalen entsprechende Produkte bilden. Obwohl genau dies die Grundlage für die Vorteile der Photoredoxkatalyse gegenüber klassischen Zwei-Elektronen-Prozessen mit typischerweise härteren Reaktionsbedingungen darstellt, kann dieser Umstand auch problematisch werden. Durch die hohe Reaktivität der Radikationen kann es zu geringen Selektivitäten kommen, da diese beispielsweise mit Lösungsmittelmolekülen oder in anderen unerwünschten Reaktionskanälen abreagieren können. Dies gilt es durch eine feine Abstimmung und Anpassung der Bedingungen an die

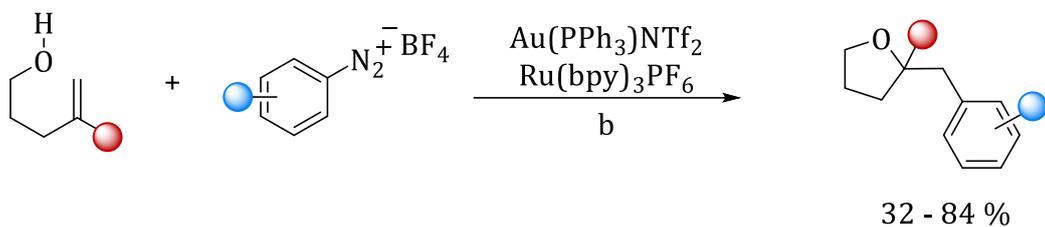
jeweilige Reaktion zu kontrollieren. Insbesondere ist eine Optimierung hinsichtlich Konzentrationsverhältnissen zwischen Katalysator, Substrat und weiteren Reaktanden von Nöten, um Bildung und Abfangen der radikalischen Intermediate zu synchronisieren.

Eine Kombination der Photoredoxkatalyse mit weiteren Katalysekonzepten kann sich hierbei empfehlen. In einer dualen Katalyse greifen die zwei Katalysezyklen in einem Tandem-Mechanismus ineinander, wodurch die Reaktivität photokatalytisch gebildeter Radikale durch einen zweiten Katalysezyklus beherrschbarer wird. Als Beispiele sind besonders die Photoredoxorganokatalyse nach dem Vorbild von DAVID MACMILLAN zu nennen, für die er 2021 den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[66-69] Daneben ist auch die Kombination mit Übergangsmetallkatalysen ein sehr breites Forschungsfeld.^[70] Es werden nahezu alle denkbaren Kreuzkupplungsreaktionen mit Übergangsmetallen aus fast allen Nebengruppen des Periodensystems abgedeckt. Besonders intensiv wird das Gebiet von den Gruppen um FRANK GLORIUS und DANIELE LEONORI bearbeitet. Namentlich steht dabei die Nutzung der Übergangsmetalle Gold und Kobalt in Oxyarylierungen, sowie in den *de novo*-Synthesen von Oxindolen im Vordergrund (Abb. 20).^[71-72] Auch Kombinationen mit Säure-/Basenkatalysen und enzymatischer Katalyse sind denkbar.^[73-75]

2008 - MacMillan et al.



2013 - Glorius et al.



2021 - Leonori et al.

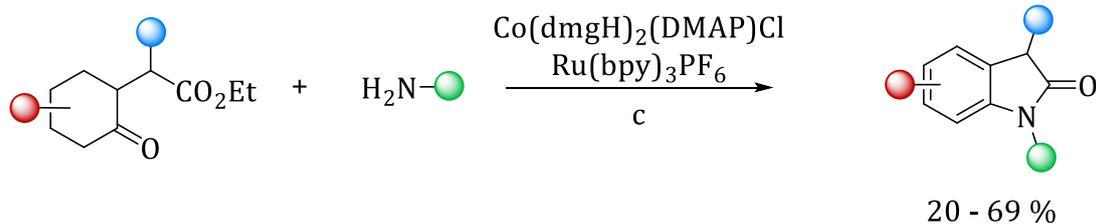


Abbildung 20: Katalysekonzepte der dualen Katalyse. Beispiele der Photoredoxorganokatalyse nach MACMILLAN (oben)^[66] und der Kombination mit Übergangsmetallkatalysen nach GLORIUS (mitte)^[71] und LEONORI (unten)^[72]. a) DMF, 2,6-Lutidin, hv; b) MeOH, hv, CFL; c) MeCN, DABCO, AcOH, 440 nm, LED.

2.4.2 Anforderungsprofile an Photoredoxkatalysatoren

Um ein effizientes Wirken eines Chromophors als Photoredoxkatalysator zu gewährleisten oder um die Eignung eines neu entwickelten Chromophors zu diesem Zweck vorab abschätzen zu können, lassen sich bestimmte allgemeine Anforderungen und Kriterien für ein solches Chromophorsystem formulieren. Diese beziehen sich auf die optischen, photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des Chromophors.

So absorbiert ein idealer Photoredoxkatalysator im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Dies ermöglicht eine Abgrenzung zu den Substraten der Reaktion und eine selektive Anregung des Katalysators. Gleichzeitig ist ein großer Extinktionskoeffizient bei diesen Wellenlängen wünschenswert, da so das einfallende Licht effizient genutzt wird und möglichst viele Photonen zu einer hohen Population des angeregten, beziehungsweise katalytisch aktiven, Zustandes führen. Sollte ein aktiviertes Katalysatormolekül nicht direkt in eine chemische Reaktion eingebunden werden, ist es förderlich, wenn die Energieabgabe vollständig reversibel und unter Erhalt der Katalysatorstruktur erfolgt. Dies ermöglicht eine erneute Anregung und verhindert ein Ausbleichen des Chromophors (*photo bleaching*). Eine ausgeprägte Photostabilität ist essenziell.

Der angeregte, katalytisch aktive Zustand des Photokatalysators sollte eine ausreichend lange Lebenszeit aufweisen, sodass sich Katalysator und Substratmolekül durch Diffusion in Lösung begegnen und bimolekulare Prozesse überhaupt stattfinden können. Da der Diffusionskoeffizient für Teilchen bei Raumtemperatur in den meisten Lösungsmitteln bei einigen 10^{-9} m²/s liegt, sollte sich die Lebenszeit, rein rechnerisch, mindestens auf einige Nanosekunden belaufen. Besonders Triplettzustände weisen meist längere Lebenszeiten im Bereich von Mikrosekunden oder darüber hinaus auf, weshalb diese ausdrücklich im Fokus für photochemische Nutzungen liegen. In diesem Zusammenhang können daher effiziente Interkombinationsprozesse mit einer hohen Quantenausbeute Φ_{ISC} nützlich sein.

Elektrochemisch ist es besonders entscheidend, dass Oxidation und Reduktion des Photokatalysators, sowohl in seinem Grundzustand als auch in angeregter Form, reversibel verlaufen. Nur so kann sichergestellt werden, dass der Katalysator nach erfolgtem photoinduziertem Elektronentransfer stabil bleibt und nicht chemisch

abgebaut wird. Nach einem Rückelektronentransfer kann dieser dann erneut den katalytischen Zyklus durchlaufen.

Selbstverständlich ist bei der Planung einer photochemischen Reaktion auch eine Kenntnis der optischen und elektrochemischen Eigenschaften des Substrats von Nöten. Eine Kompatibilität der elektrochemischen Potentiale des angeregten Photoredoxkatalysators und des Substrats ist dabei wesentlich, sodass eine ausreichend negative Enthalpiebilanz nach REHM-WELLER für einen exergonischen Elektronentransfer mit hoher thermodynamischer Triebkraft sorgt. Auch ein Überblick über die Eigenschaften aller weiteren Reaktionsteilnehmer ist hilfreich, da es möglicherweise zu unerwünschten Wechselwirkungen und Überschneidungen bezüglich deren optischen und elektrochemischen Charakteristika kommen kann.

Je nach geplanter Reaktion und verwendeten Substraten ergibt sich also ein unterschiedliches Anforderungsprofil für einen Photokatalysator. Dabei ist hervorzuheben, dass es nicht einen idealen Photoredoxkatalysator gibt, der für jede Reaktion geeignet ist. Der zu verwendende Photokatalysator sollte dem vorliegenden System angepasst und sorgfältig ausgewählt werden.

In Abbildung 21 sind einige der Photoredoxkatalysatoren gezeigt, die sich in den letzten Jahren bewährt haben. Der Großteil davon ist inzwischen kommerziell erhältlich.

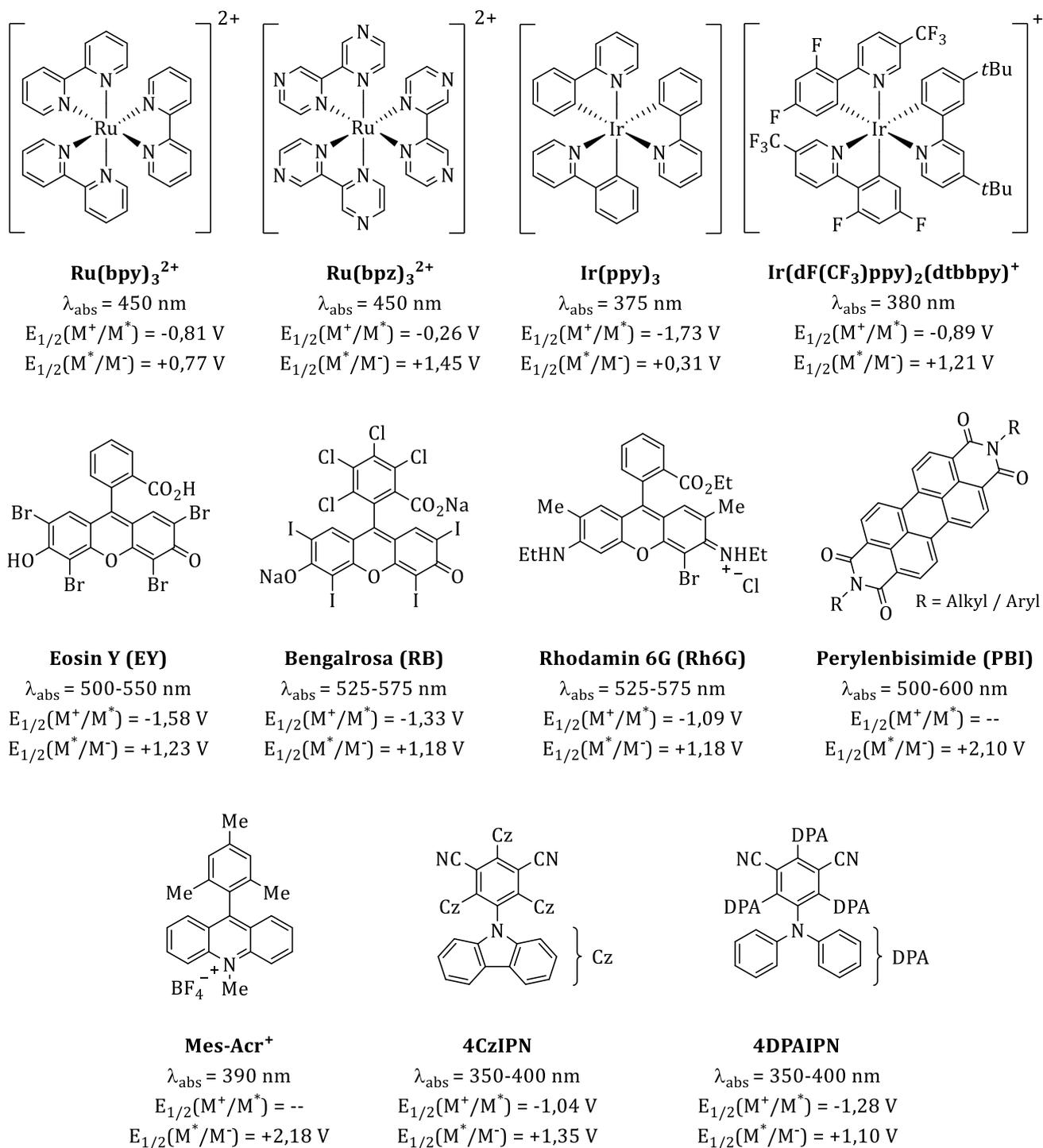


Abbildung 21: Strukturformeln etablierter Photoredoxkatalysatoren mit zugehörigen Eigenschaften wie Absorptionswellenlänge und elektrochemisches Potential.^[76-77]

Besonders häufig angewendet werden die organometallischen Polypyridyl-Komplexe des Rutheniums und Iridiums. Sie erfüllen die besprochenen Anforderungen teils exzellent und zeichnen sich durch Eigenschaften, wie sehr hohe Extinktionskoeffizienten bei Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich und langer Lebenszeit ihrer angeregten Zustände, aus. Außerdem bestechen sie mit einer guten Photostabilität und können mit geringem Stoffmengenanteil von häufig 0,1-5,0 mol% in Reaktionen verwendet werden.^[7, 78-79] Allerdings bringen diese metallbasierten Katalysatoren auch einige Nachteile mit sich. Zu beachten sind dabei ein hoher Preis sowie die Toxizität und Umweltschädlichkeit der verwendeten Übergangsmetalle.^[13-14]

Infolgedessen haben sich Chromophore auf vollständig organischer Basis etabliert. Dabei haben sich zunächst die Xanthenfarbstoffe Eosin Y, Bengalrosa und Rhodamin 6G sowie das als FUKUZUMI-Katalysator bekannte Mesityl-Acriniumion Mes-Acr⁺ hervorgetan. Auch verschieden substituierte Perylenbisimide PBI sind bereits seit längerem als Photoredoxkatalysatoren bekannt.^[7, 80-81] Neuere Katalysatorsysteme sind die Dicyanobenzolderivate 4CzIPN und 4DPAIPN. Diese sind typische Donor-Akzeptor-Fluorophore, wobei der Dicyanobenzolkern als Akzeptor und die Carbazol- oder Diphenylaminosubstituenten als Donoren wirken. Dies resultiert in einem angeregter Zustand mit Ladungstrennung zwischen der äußeren Ligandensphere und dem inneren Kern.^[82-83]

Auf den ersten Blick sind die elektrochemischen Potentiale dieser beiden Katalysatoren nicht besonders markant. Sie sind deshalb so vielversprechende Kandidaten für photochemische Reaktionen der Zukunft, da sich ihre entsprechenden Radikationen nach einem vorangegangenen Elektronentransfer relativ unkompliziert ein zweites Mal anregen lassen, was in bemerkenswert hohen Redoxpotentialen resultiert. Das Prinzip der Einbindung zweier Photonen in einen Katalysezyklus wurde erstmals 2014 von der Gruppe um BURKHARD KÖNIG vorgestellt und ist unter der Bezeichnung *consecutive photoinduced electron transfer*, kurz conPET bekannt.^[84] Durch diese Methode konnten zum Beispiel erstmals einige Arylhalogenide mit elektronenziehenden Substituenten reduktiv gespalten und umgesetzt werden. Ein ähnliches Prinzip mit dem Namen *electron-primed photoredox catalysis* wird aktuell von der Gruppe um ZACHARY WICKENS genutzt. Dabei werden die entsprechenden Radikationen des Photokatalysators zunächst

elektrochemisch erzeugt und dann photochemisch angeregt. In einem solchen hybridischen Reaktionsaufbau konnten Reduktionspotentiale bis zu $-3,3\text{ V}$ vs. SCE erreicht werden (siehe Kap. 5).^[85] Auch das bisher höchste photochemisch erzeugte Reduktionspotential von $-3,4\text{ V}$ vs. SCE wurde in einem Zweiphotonenprozess erzeugt. In der erst 2022 veröffentlichten Studie von DAVID NICEWICZ et al. wird eine Variante des FUKUZUMI-Katalysators angeregt und zunächst von dem Opfermolekül Diisopropylethylamin (DIPEA) gelöscht.^[86] Das entstandene Radikal absorbiert ein weiteres Photon und ergibt formal ein angeregtes Acridinradikal als katalytisch aktive Spezies (Abb. 22).

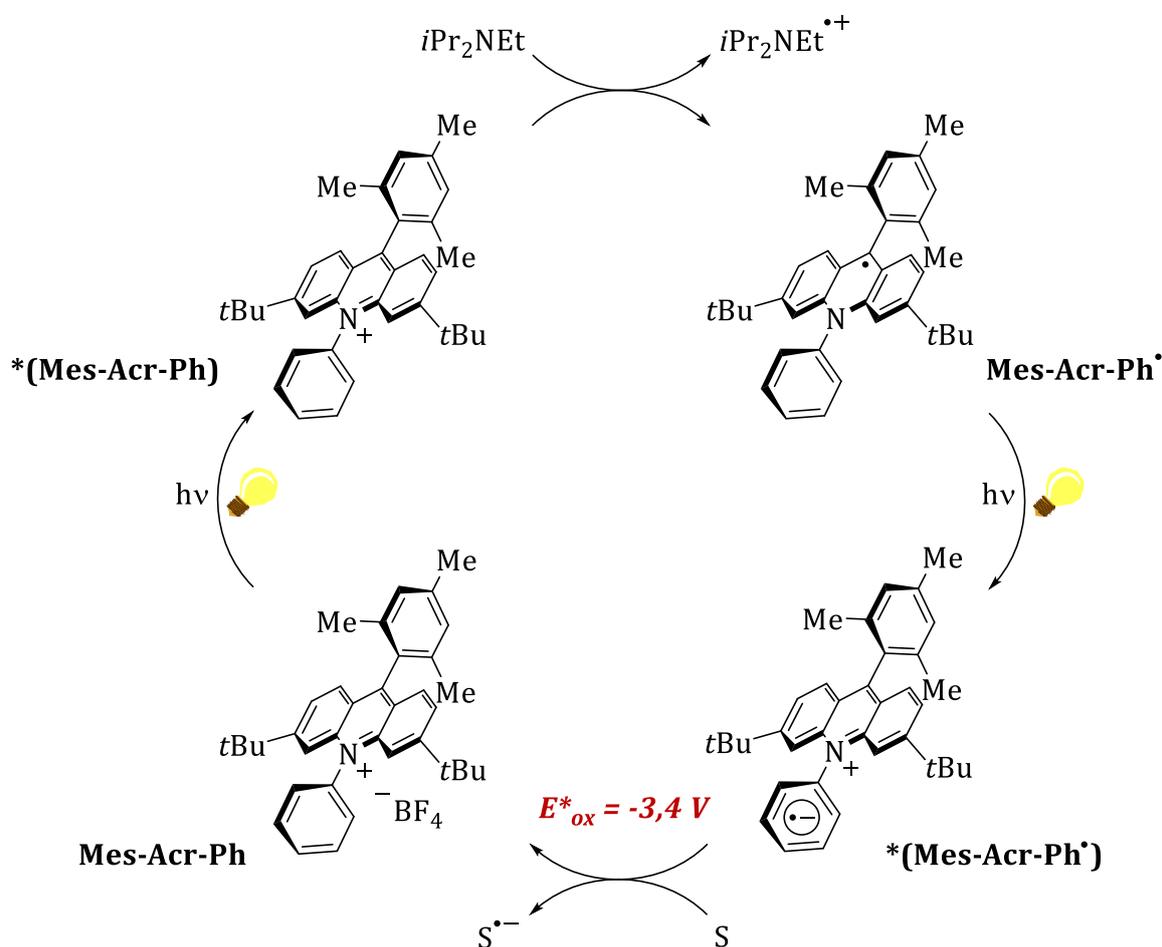


Abbildung 22: Höchstes bekanntes photochemisch erzeugtes Reduktionspotential von $-3,4\text{ V}$ vs. SCE. Zweiphotonenprozess analog zum conPET-Prinzip.^[86]

Nachdem bei der Anregung des Acridinradikals zunächst ein lokal angeregter Singulett Zustand populiert wird, kommt es nahezu instantan zu einer intramolekularen Ladungstrennung, wie es auch für den FUKUZUMI-Katalysator und dessen Varianten typisch ist.^[87-89] Diese Ladungstrennung geht mit einer räumlichen Verdrehung des Moleküls einher, was diesen als TICT (*twisted intramolecular charge transfer*) bezeichneten Zustand besonders langlebig macht (Abb. 23). Das angeregte formale Acridinradikal nach NICEWICZ weist eher die Eigenschaften eines radikalischen Zwitterions auf, was sich in diesem Fall als ausgesprochen nützlich erwiesen hat.

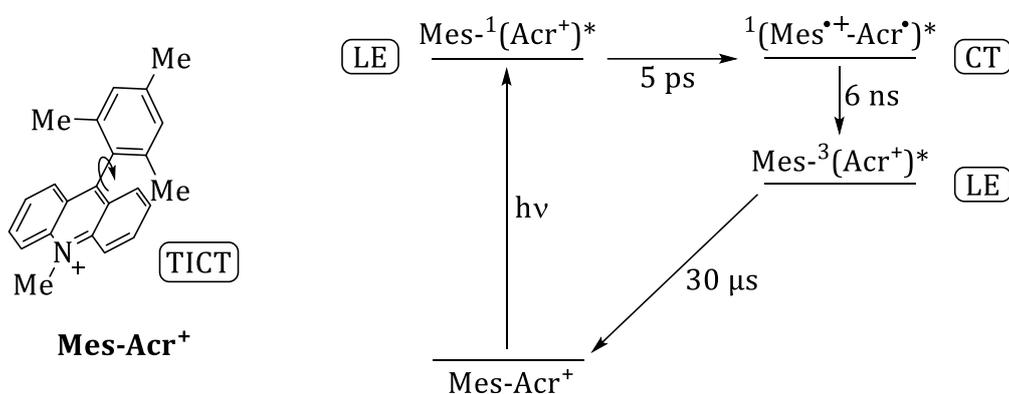


Abbildung 23: TICT Zustand des FUKUZUMI-Katalysators mit verdrehtem Molekül und zugehörigem JABŁOŃSKI-Schema. Lokal angeregt (*locally excited*, LE); Ladungstransfer (*charge transfer*, CT).^[87]

3. Synthese und Charakterisierung

3.1 Synthese der Photoredoxkatalysatoren

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und verwendeten Photoredoxkatalysatoren sind in Abbildung 24 dargestellt. Die Moleküle **2**, **10** – **12** sind Verbindungen, die zu den *N*-Arylphenothiazinen zählen. Dabei handelt es sich um Strukturen, bei denen verschieden substituierte Aromaten an ein Phenothiazin-Grundgerüst gekuppelt sind. *N*-Arylphenothiazine, besonders das Phenylphenothiazin, kommen bereits seit längerem als Photoredoxkatalysatoren zur Anwendung.^[90] In den letzten Jahren wurden diese vor allem in der Arbeitsgruppe WAGENKNECHT entscheidend weiterentwickelt.^[16] So konnte im Rahmen dieser Arbeit Verbindung **11** synthetisiert und Einkristalle gewonnen werden. In Analysen mittels Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD) wurde eine Verdrehung des Mesitylen-Rings um 89° gegenüber dem Phenothiazin-Grundgerüst nachgewiesen. Verbindung **2** erwies sich in vorangegangenen Studien in der Arbeitsgruppe WAGENKNECHT als katalytisch aktiv.^[16-17] Dank eines Oxidationspotentials im angeregten Zustand von -2,9 V vs. SCE ist es besonders interessant im Hinblick auf schwer zugängliche Reduktionen von Substraten mit hohem Reduktionspotential. In der nun erstmalig synthetisierten Verbindung **12** sollten diese beiden Eigenschaften kombiniert werden. Nach dem Vorbild des FUKUZUMI-Katalysators^[88-89] könnte dieser Photoredoxkatalysator durch seine rotationsgehemmte Struktur womöglich einen TICT-Zustand oder einen anderweitig langlebigen katalytisch aktiven Zustand aufweisen. Dadurch könnte sich möglicherweise, bei gleichbleibend hohem Oxidationspotential, eine verbesserte katalytische Aktivität zeigen.

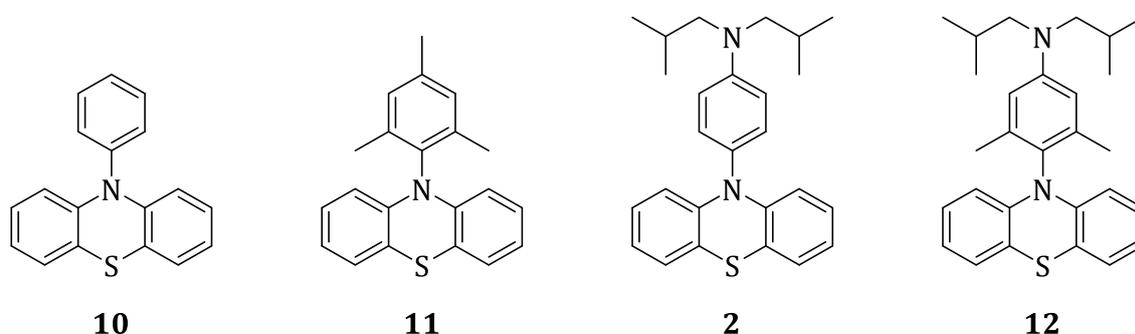


Abbildung 24: Verwendete Photoredoxkatalysatoren **2**, **10** – **12** der Arylphenothiazin-Klasse.

Da die Synthesen zu den Verbindungen **2**, **10** und **11** bekannt sind, wird nachfolgend lediglich auf die Synthese von **12** näher eingegangen. Die Synthesen zu **2**, **10**, **11** verliefen größtenteils analog, wobei in einigen Fällen die Literaturlausbeuten gesteigert werden konnten, sodass **2**, **10**, **11** jeweils in quantitativen Ausbeuten erhalten wurden.

Grundlage für die in allen Fällen erforderliche Kupplung zwischen dem Phenothiazin-Grundgerüst und den verschiedenen Aromaten bildet die BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung.^[91-93] Wie bei den meisten Kreuzkupplungen wird hierbei mit einem Palladiumkatalysator gearbeitet, der mit verschiedenen Phosphan-Liganden ausgestattet werden kann. In einem katalytischen Zyklus bestehend aus den Schritten einer oxidativen Addition, Ligandenaustausch und einer reduktiven Eliminierung werden Arylhalogenide oder Triflate mit primären oder sekundären Aminen umgesetzt. In Gegenwart nicht-nukleophiler Basen, typischerweise Alkoholatsalze, wie Natrium-*tert*-butanolat, können so neue C-N-Bindungen geknüpft werden.

Für die Kupplungsreaktion zu **12** wurde Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium bei 120 °C in Toluol verwendet, welches zusammen mit Tricyclohexylphosphan *in situ* die katalytisch aktive Spezies bildet.^[94] Die im Vergleich zu den Verbindungen **2**, **10**, **11**, die ebenfalls nach diesem Syntheseprotokoll hergestellt wurden, geringe Ausbeute von 25 % ist vermutlich auf die gesteigerten sterischen Ansprüche des Arylbromids **14** zurückzuführen.

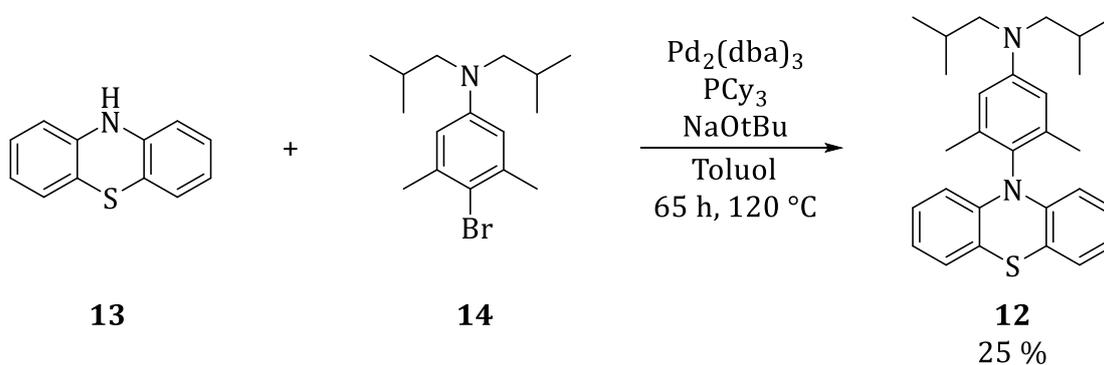


Abbildung 25: BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung zum neuartigen Photoredoxkatalysator **12**.

Synthesen zu den bekannten Verbindungen **2**, **10**, **11** analog.

Während Phenothiazin kommerziell erhältlich ist, wurde das Arylbromid **14** in zwei Stufen synthetisiert. Dazu wurde zunächst Dimethylanilin mit Diisobutylbromid **16** alkyliert und **17** anschließend mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bromiert.^[95-96]

Obwohl NBS ein vergleichsweise mildes Bromierungsreagenz darstellt, mussten die in der Literatur verwendeten Bedingungen bezüglich des Substrates **14** optimiert werden. So wurde das Lösungsmittel von Dimethylformamid (DMF) auf Dichlormethan (DCM) gewechselt und die Temperatur um weitere 10 °C auf -20 °C verringert. Dies war neben einer verkürzten Reaktionszeit von 30 Minuten nötig, um eine Zweifachbromierung in *ortho*-Position zu vermeiden und die Ausbeute auf 96 % zu steigern. Die hohe Reaktivität des Substrates in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit NBS ist auf die stark erhöhte Elektronendichte des aromatischen Systems und damit auf die elektronenschiebenden Effekte der insgesamt drei Substituenten zurückzuführen.

Optimierungsversuche der Reaktion zu **17** wie eine Variation der eingesetzten Base, des Lösungsmittels und der Temperatur, ergaben keine Verbesserung der Ausbeute. Auch alternative Routen über andere BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungen oder LEUKART-WALLACH-Reaktionen^[97] führten nicht zum Ziel.

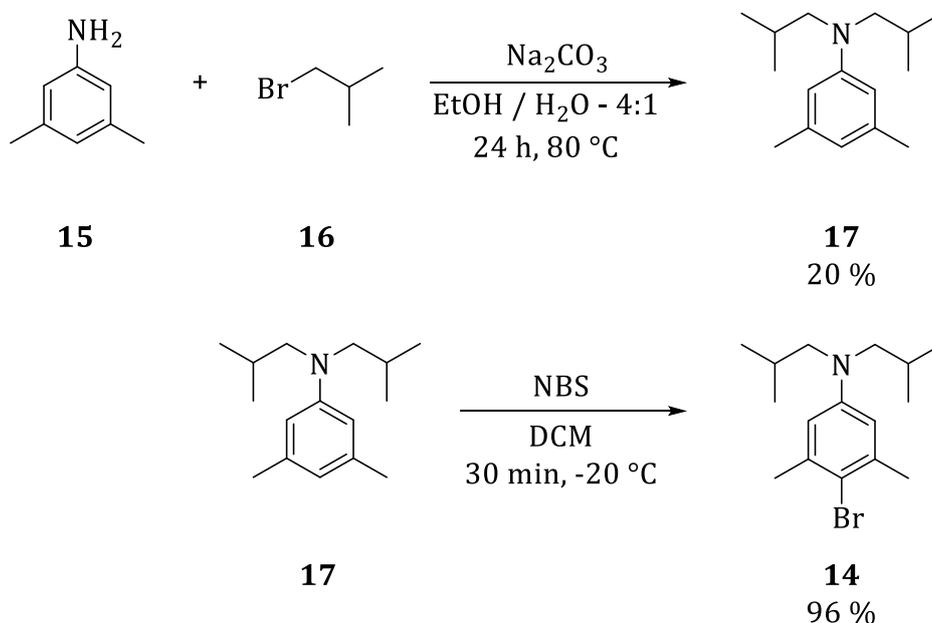


Abbildung 26: Synthesen zu den Vorstufen **17** und **14** des Photoredoxkatalysators **12**.

Die in dieser Arbeit hergestellten Photoredoxkatalysatoren **2**, **10** - **12** wurden anschließend spektroskopisch und elektrochemisch analysiert. Von allen Verbindungen wurden Absorption und Emission sowie Cyclovoltammogramme aufgezeichnet. Neuartige Verbindungen wurden so vollständig charakterisiert, während bereits bekannte Verbindungen auf diese Weise, neben den typischen Methoden wie NMR-Spektroskopie und einer massenspektrometrischen Analyse, auf ihre Reinheit geprüft werden konnten. In Abbildung 27 sind exemplarisch Absorptions- und Emissionsspektrum von **2** sowie ein 2D-Emissionsspektrum bei verschiedenen Anregungswellenlängen dargestellt. Durch konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen lässt sich für das Absorptionsspektrum ein Extinktionskoeffizient ϵ_λ angeben. Dieser ist für den Chromophor bei 259 nm maximal, liegt allerdings bei einer Wellenlänge von 365 nm immer noch bei rund 1200 L/mol·cm. Dies stellt eine ausreichend ausgeprägte Absorbanz dar, um genügend Moleküle bei Verwendung einer 365 nm-LED anregen zu können und gleichzeitig eine direkte Substratanregung zu vermeiden. Das Emissionsspektrum weist ein Maximum bei 447 nm auf und ist damit aufgrund der STOKES-Verschiebung rotverschoben. Im 2D-Emissionsspektrum zeigt sich eine Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungswellenlänge. Diese findet ihr Maximum bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm, was der zweiten Bande im Absorptionsspektrum entspricht.

Die Spektren der Verbindungen **2**, **10** und **11** verhalten sich analog und zeigen Absorptions- beziehungsweise Emissionsmaxima bei ähnlichen Wellenlängen und Intensitäten.

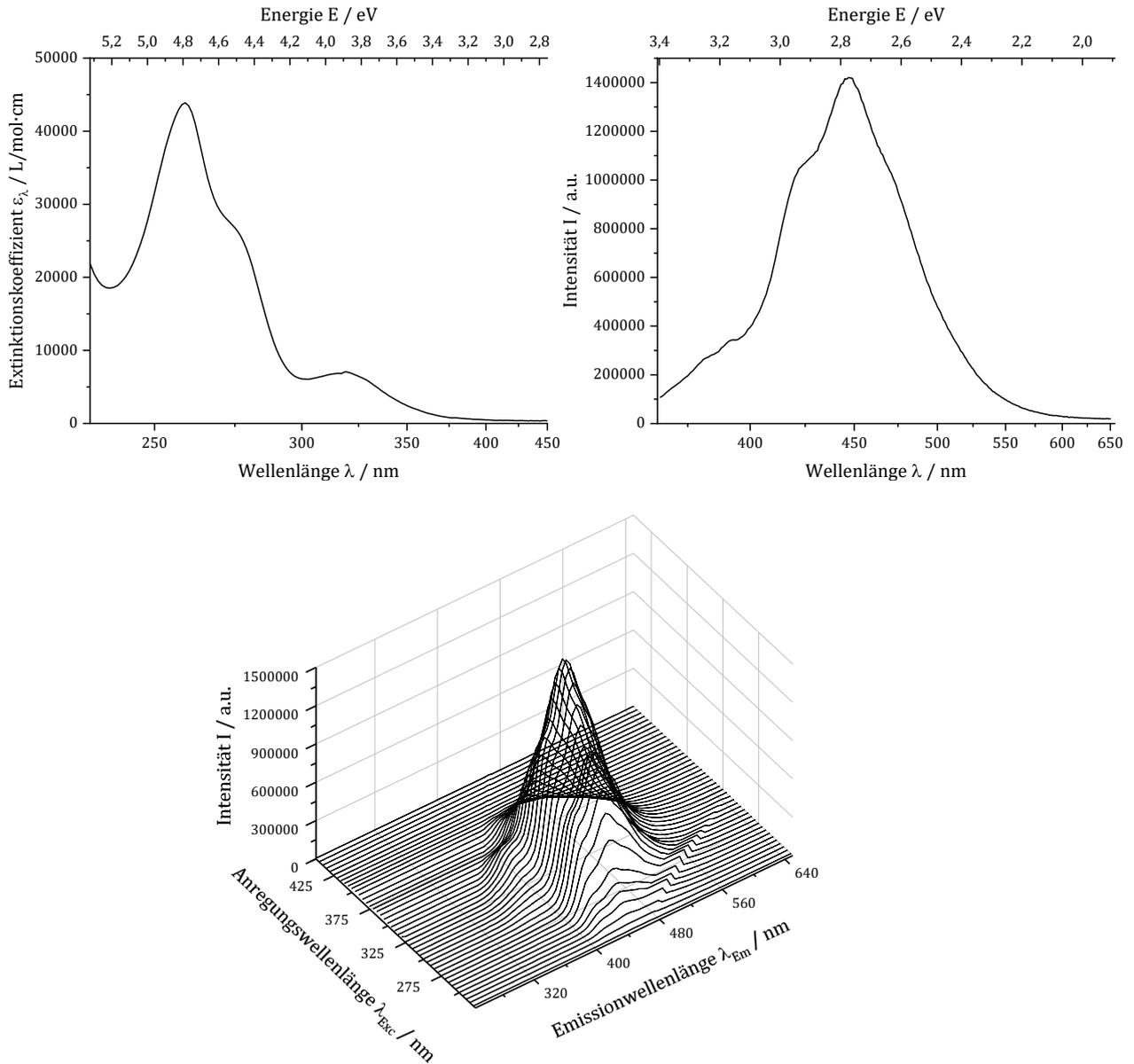


Abbildung 27: Absorptionsspektrum von **2** nach konzentrationsabhängiger Messung (oben links). Emissionsspektrum von **2** bei Anregungswellenlänge 350 nm, Chromophorkonzentration 0,2 μM (oben rechts). 2D-Emissionsspektrum von **2** bei Chromophorkonzentration 0,2 μM . Lösungsmittel: DCM.

Exc (Anregung, *excitation*), Em (Emission).

In Tabelle 1 werden die elektrochemischen Eigenschaften der vier Photoredoxkatalysatoren verglichen. $E_{1/2}(X^+/X)$ stellt dabei das erste Oxidationspotential im Grundzustand dar, während $E_{1/2}(X^+/X^*)$ diesem Potential, nach Einrechnung der HOMO-LUMO-Lücke E_{00} , im angeregten Zustand entspricht.

Tabelle 1: Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften im Grund- und angeregtem Zustand der vier Photokatalysatoren **2**, **10** - **12**.

	10	11	2	12
$E_{1/2}(X^+/X) /$ V vs. SCE	0,73	0,67	0,49	0,65
E_{00} / eV	3,20	3,11	3,35	3,63
$E_{1/2}(X^+/X^*) /$ V vs. SCE	-2,1	-2,4	-2,9	-3,0

Die Potentiale von bis zu -3,0 V vs. SCE stellen einige der stärksten Reduktionspotentiale in der Literatur dar. Lediglich Systeme, die mit einer Zweiphotonenabsorption oder mit vorrausgehender elektrochemischer Aktivierung des Katalysators arbeiten, erreichen noch negativere Redoxpotentiale (siehe Kap. 2.4.2).^[85-86]

3.2 Synthese der Katalyseprodukte

Um nachfolgend die photoredoxkatalysierte Alkoxy cyclisierungen untersuchen zu können, wurden geeignete Substrate als Edukte für die Katalysen synthetisiert. Es handelt sich bei den Substraten im erweiterten Sinne um Hydroxyolefine. In Abbildung 28 ist die Synthese zu Phenylalkenolen verschiedener Kettenlänge gezeigt. Diese wurden in einer palladiumkatalysierten Addition von Phenylboronsäure **18** an unterschiedliche Alkine hergestellt.^[98-99] Die Verbindungen **22** – **24** konnten in moderaten Ausbeuten von 45 – 69 % erhalten werden.

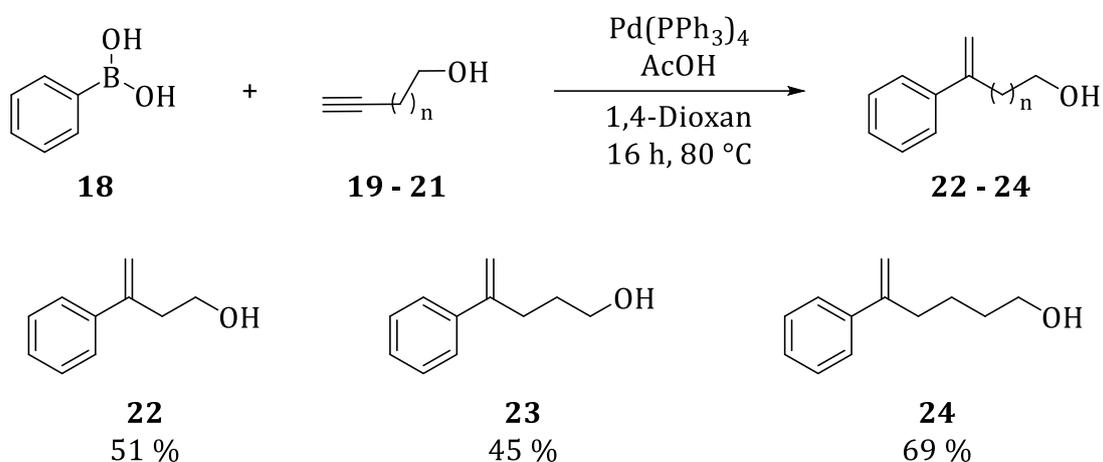


Abbildung 28: Synthese von Phenylalkenolen **22** – **24** als Katalyseprodukte für die photoredoxkatalysierte Alkoxy cyclisierung.

Um die in dieser Arbeit vorgestellte photoredoxkatalytische Methode zur Alkoxycyclisierung auf ihre Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen zu untersuchen, wurden die Phenylpentenole **30** – **34** als Katalysesubstrate synthetisiert. Dazu wurde jeweils die Methode nach KIM et. al verwendet und gegebenenfalls leicht angepasst, sodass verschiedene Phenylboronsäuren mit Pentinol **20** umgesetzt werden konnten.^[98-99] Die Verbindungen **30** – **34** konnten in befriedigenden Ausbeuten von 49 – 86 % erhalten werden.

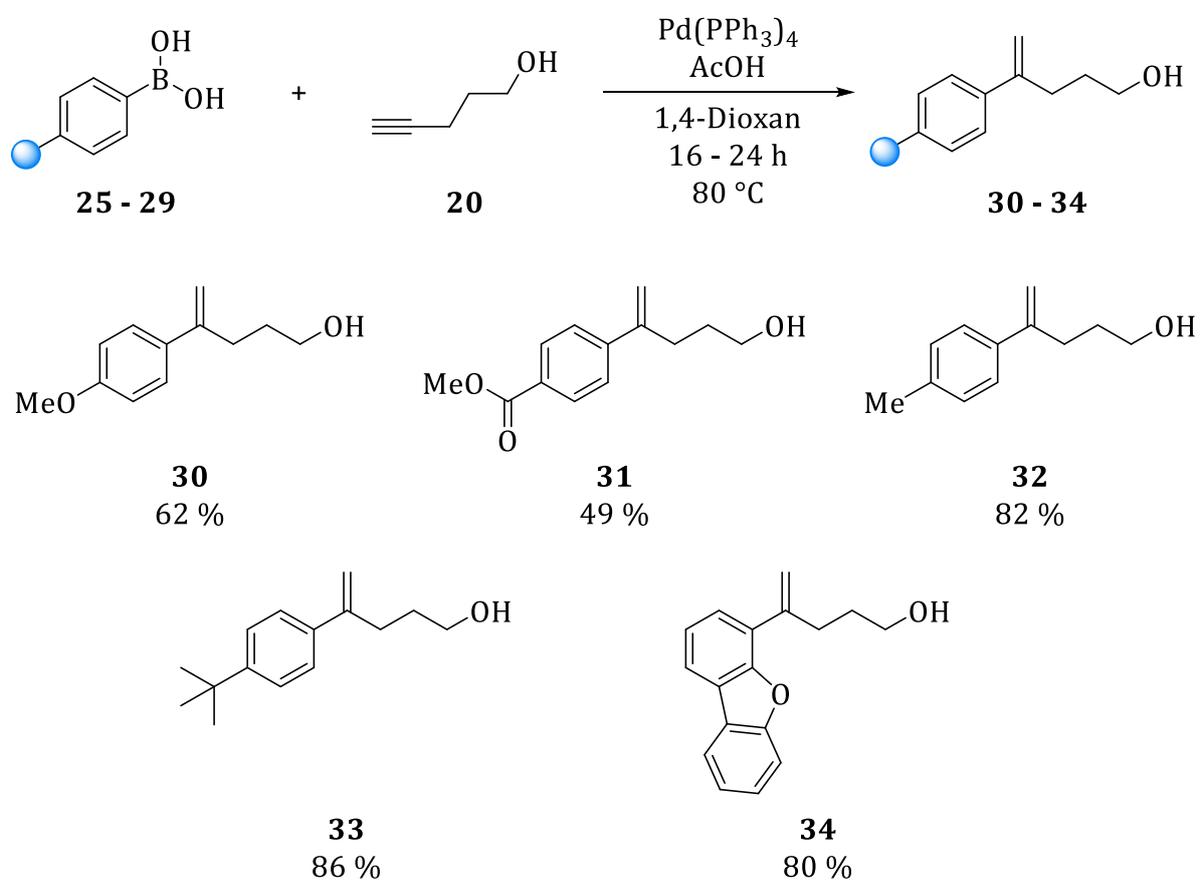


Abbildung 29: Synthesen von Phenylpentenolen **30** – **34** als Katalyseprodukte für die photoredoxkatalysierte Alkoxycyclisierung.

Um in den untersuchten photoredoxkatalysierte Alkoxycyclisierungen auch benzokondensierte Oxaheterocyclen erhalten zu können, wurden die Styrolerivate **37** und **38** hergestellt. Dazu wurde *o*-Bromacetophenon **35** zunächst in einer WITTIG-Reaktion mit einer Ausbeute von 82 % zu *o*-Brom- α -methylstyrol **36** umgesetzt. Ausgehend von **36** wurden die Produkte **37** und **38** in einer nukleophilen Ringöffnung von Oxiran beziehungsweise Oxetan synthetisiert.^[100-101] Die Triebkraft dieser Reaktion ist der Verlust der Ringspannung dieser Moleküle, respektive die dadurch freiwerdende Enthalpie. Aus diesem Grund ist diese Reaktion produktiv, obwohl mit einem formalen Alkoholat eine schlechte Abgangsgruppe abstrahiert wird. Während **37** in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden konnte, ergab sich bei der Synthese von **38** aufgrund der geringeren Ringspannung des Oxetans lediglich eine Ausbeute von 17 %.

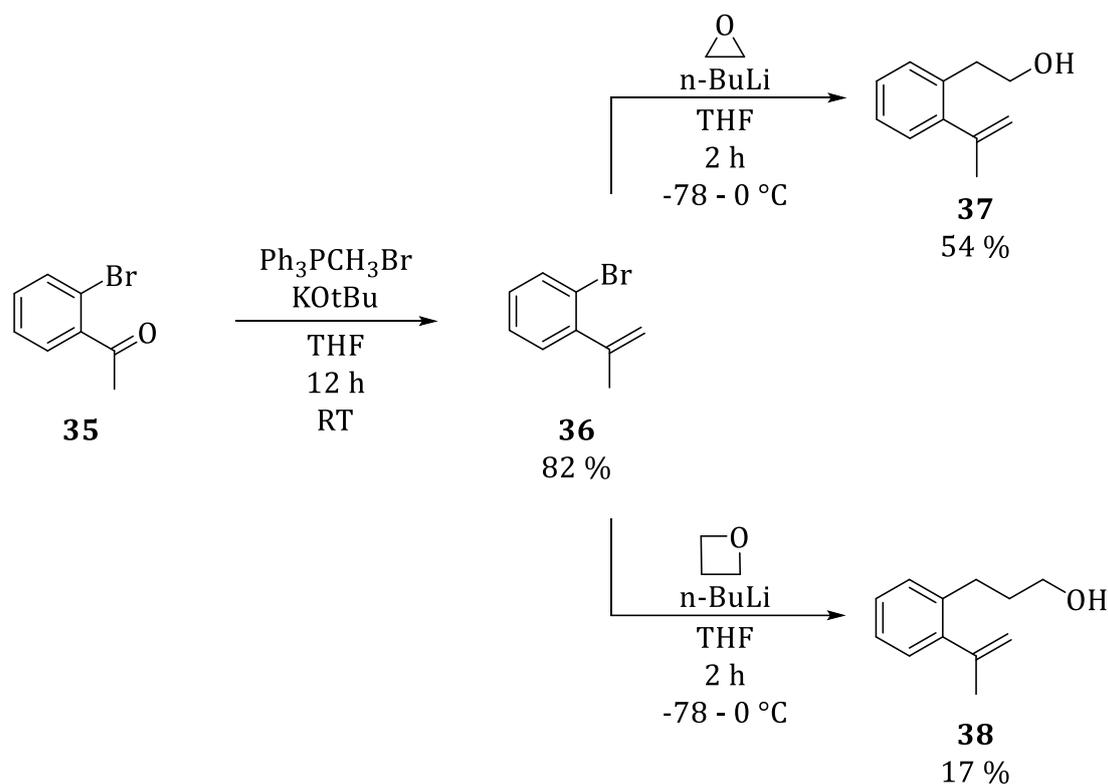


Abbildung 30: Syntheserouten zu den Styrolerivate **37** und **38** als Katalyseprodukte für die photoredoxkatalysierte Alkoxycyclisierung.

Auch Verbindung **46** wurde als Edukt für die photoredoxkatalysierte Alkoxycyclisierung synthetisiert. Es trägt im Gegensatz zu den bisherigen Substraten eine phenolische Hydroxygruppe und ergibt deshalb nach einer Cyclisierung das Strukturmotiv eines Chromans (siehe Kap. 4). Der Versuch eines synthetischen Zugangs über eine APPEL-Reaktion von **22** zum entsprechenden Bromid und anschließender SUZUKI-Kupplung mit 2-Hydroxyphenylboronsäurepinakolester scheiterte. Auch eine GRIGNARD-Reaktion von 2-Methoxyphenylmagnesiumbromid und α -Brom- α -methylstyrol führte nicht zum Erfolg.

Lediglich die in Abbildung 31 dargestellte vierstufige Syntheseroute lieferte Verbindung **46**. Ein Schlüsselschritt war dabei der Zugang zu Ketonen über eine GRIGNARD-Reaktion. Normalerweise führt die Umsetzung von Carbonsäurederivaten mit metallorganischen Nucleophilen nicht zu Ketonen, sondern zum entsprechenden tertiären Alkohol. Das aus der Addition des Metallorganyls an das Carbonsäurederivat entstehende Keton wird unter GRIGNARD-Bedingungen bevorzugt nucleophil angegriffen, was schließlich zum alkoholischen Produkt führt. Die sogenannte WEINREB-NAHM-Ketonsynthese erlaubt dagegen den Zugang zu Ketonen, da es sich bei WEINREB-Amiden um derartig schlechte Abgangsgruppen handelt, dass das Keton erst nach einer wässrig-sauren Aufarbeitung gebildet wird. Während der Reaktion verhindert der halbaminalische Chelatkomplex **49** aus WEINREB-Amid **47** und Organometallverbindung **48** eine weitere Addition (siehe Abb. 31 unten).^[102-103]

Nach einer WITTIG-Reaktion zum entsprechenden Olefin **45** und einer anschließenden Entschützung der Methoxygruppe konnte das Produkt **46** erhalten werden. Die vier Synthesestufen verliefen mit Ausbeuten zwischen 72 % und 92 % ausgezeichnet.

Die Syntheseroute zu phenolischen Hydroxyolefinen wie, **46**, eröffnet den synthetischen Zugang zu einer großen Breite vergleichbarer Substrate. Ein unkomplizierter Austausch der Organometallverbindung erlaubt eine vielfältige Derivatisierung.^[104] Des Weiteren ist auch die *o*-Methoxyphenylpropionsäure **39** als Edukt durch verschieden substituierte Phenylcarbonsäuren leicht zu ersetzen. Viele davon sind ebenfalls kommerziell erhältlich, was einen weiteren Vorteil dieser Route bedeutet.

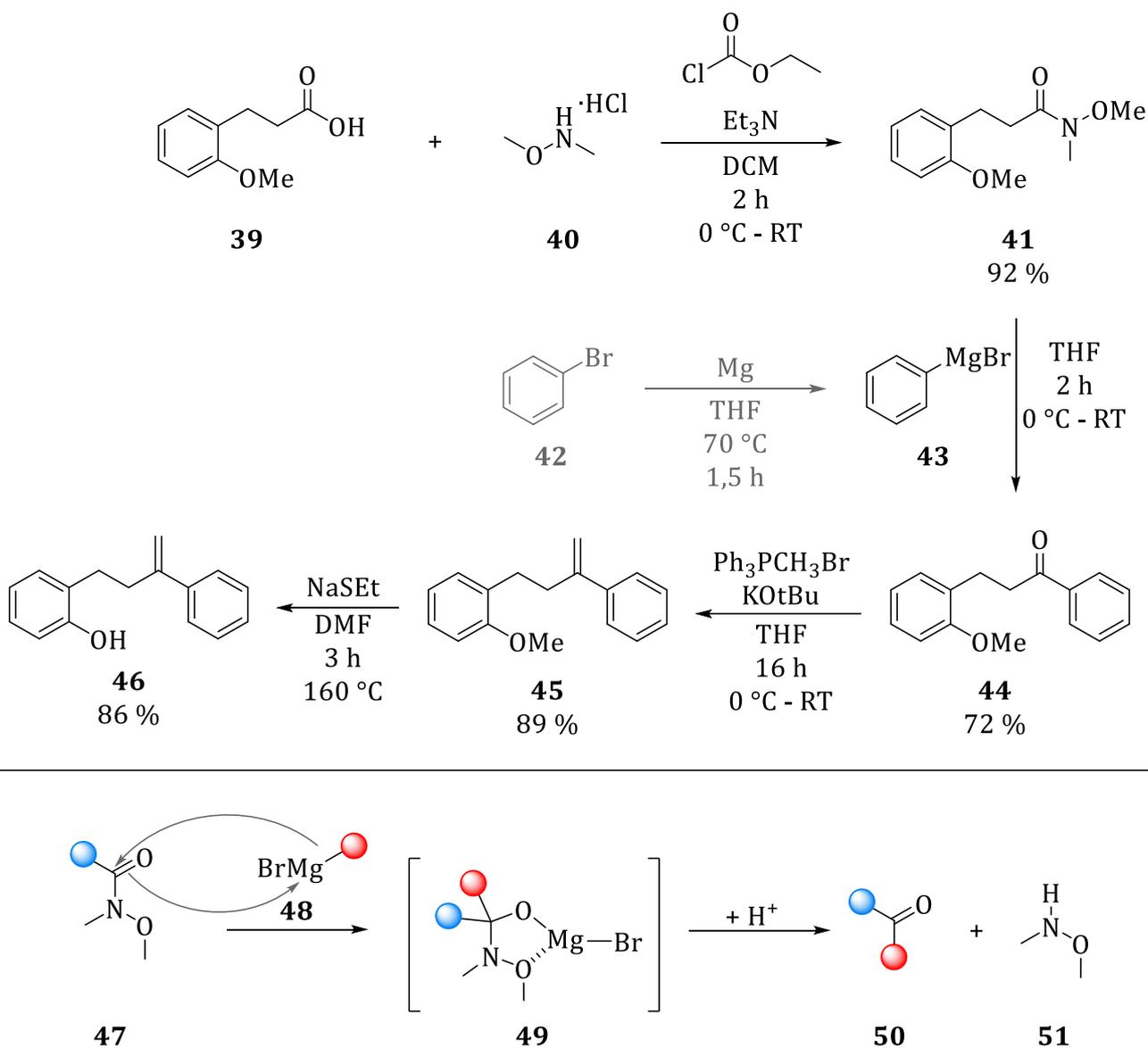


Abbildung 31: Syntheseroute zu **46** als Katalyseedukt für die photoredoxkatalysierte Alkoxycyclisierung (oben). Bildung des Chelatkomplexes **49** in der WEINREB-NAHM-Ketonsynthese (unten).

Die Katalyseprodukte für die, ebenfalls in dieser Arbeit thematisierte, photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylchloriden konnten größtenteils kommerziell erhalten werden. Da sich bei der Durchführung der Katalysen Probleme mit freien Aminen zeigten, wurde die *tert*-Butylcarbonyl-Schutzgruppe (Boc-Schutzgruppe) eingeführt, was eine Umsetzung dieser Substrate erlaubte.^[105] Die Reaktionen zu den Verbindungen **53** und **55** verliefen quantitativ.

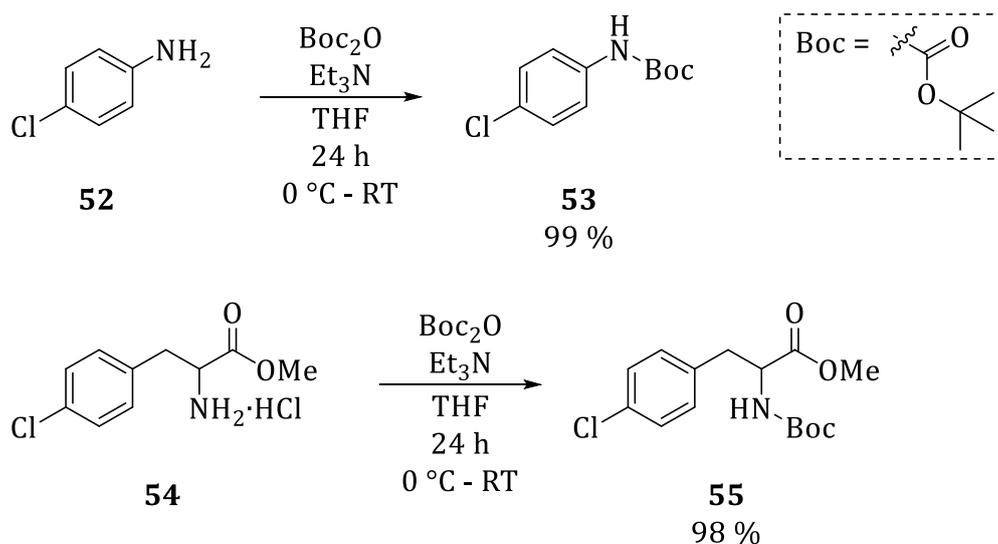


Abbildung 32: Einführung der *tert*-Butylcarbonyl-Schutzgruppe zu den Arylchloriden **53** und **55** als Katalyseprodukte für die photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylchloriden.

Im Zuge der Experimente zur photoredoxkatalytischen Pentafluorosulfanylierung von Aromaten wurden einige oxidativ spaltbare Phenylradikalquellen getestet (siehe Kap. 6). Darunter wurden die Verbindungen **57** und **58** ausgehend von *p*-Fluorophenylboronsäure **56** hergestellt.^[106-108] Die Verbindungen wurden in 83 % und 61 % Ausbeute erhalten.

Des Weiteren wurde die hypervalente Siliciumverbindung **61** ebenfalls als oxidativ spaltbare Phenylradikalquelle in einer Ausbeute von 69 % hergestellt.^[109]

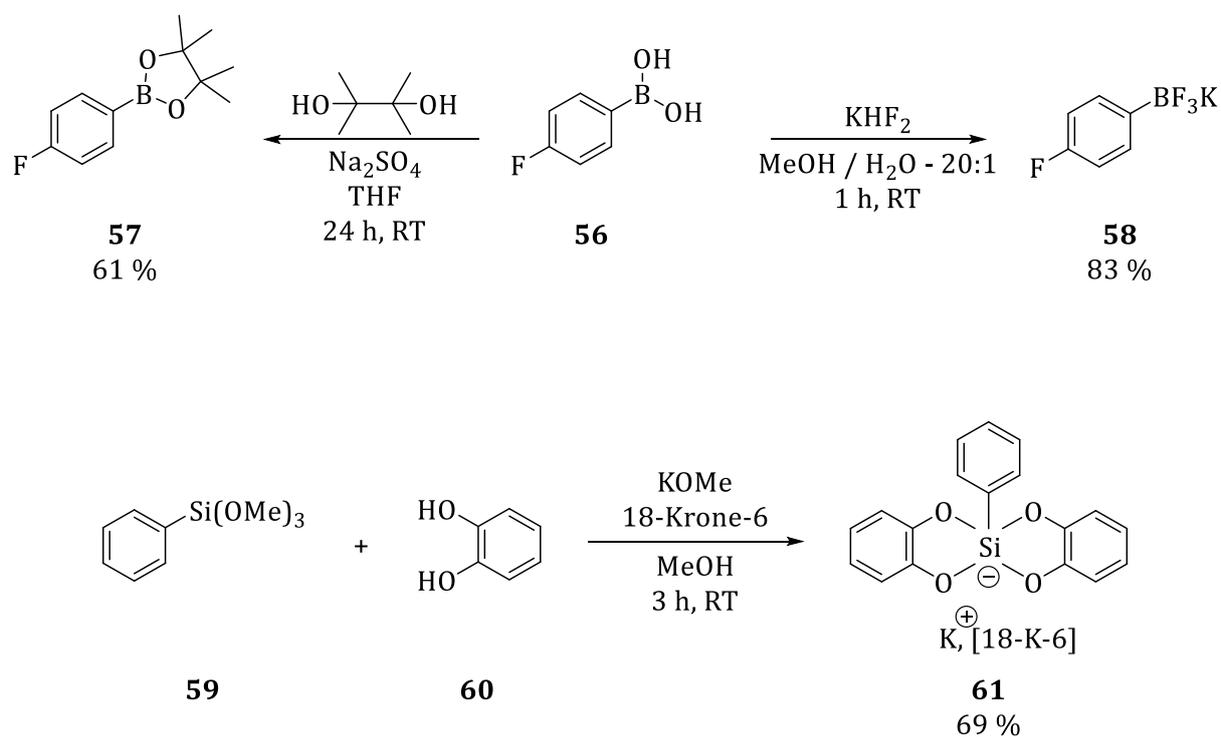


Abbildung 33: Synthesen zu verschiedenen oxidativ spaltbaren Phenylradikalquellen **57**, **58** und **61** als Katalyseprodukte für die photoredoxkatalytischen Pentafluorosulfanylierung von Aromaten.

3.3 Synthese der Katalyseprodukte

Nach durchgeführten photoredoxkatalytischen Experimenten wurde die Ausbeute der Reaktion in einigen Fällen per Gaschromatographie bestimmt. Dazu wurde die Intensität des Produktsignals mit dem eines internen Standards verglichen. Da die verwendete Gerätekonfiguration unterschiedlich empfindlich auf die beiden Substanzen reagieren kann, ist es erforderlich, zuvor eine Konzentrationsreihe von internem Standard und Analyt zu vermessen. Zu diesem Zweck wurden die Katalyseprodukte, deren Ausbeute auf diesem Weg bestimmt wurde, in klassischen organischen Synthesen hergestellt.

Im Rahmen der photoredoxkatalytischen Aktivierung von Arylchloriden wurden Photo-ARBUSOV-Reaktionen durchgeführt. Die Produkte dieser Phosphorylierungsreaktion wurden auf klassischem Syntheseweg via ARBUSOV-Reaktionen für die Erstellung von Konzentrationsreihen zur Ausbeutebestimmung der Katalysen hergestellt.^[110]

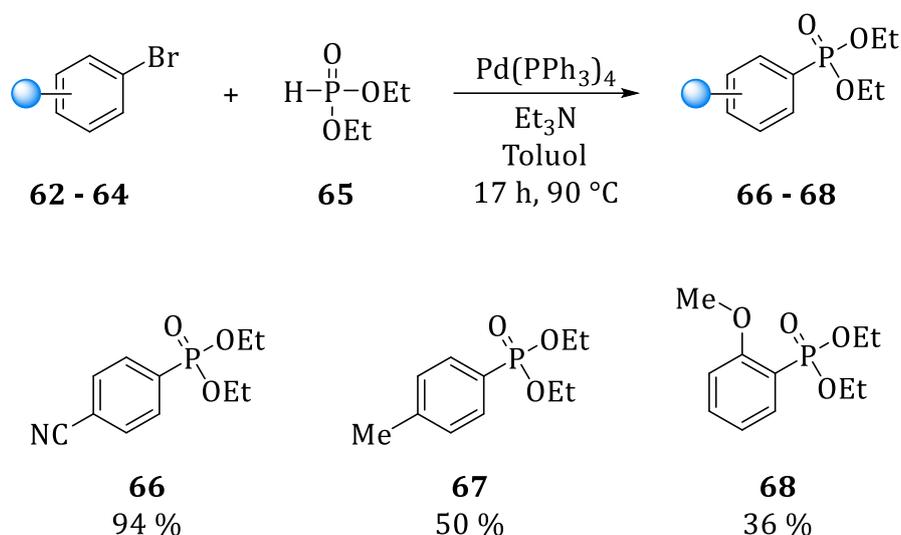


Abbildung 34: Synthese zu Katalyseprodukten **66** – **68** für die Erstellung von Konzentrationsreihen im Rahmen von Ausbeutebestimmungen per Gaschromatographie.

Abbildung 35 zeigt die Synthese der Katalyseprodukte **74** – **80**, die in der photoredoxkatalytischen Aktivierung von Arylchloriden erhalten wurden (siehe Kap. 5). Diese wurden in SUZUKI-Kupplungen nach einem gemeinsamen Syntheseprotokoll hergestellt.^[111] Es wurden sowohl die jeweiligen *para*- als auch die *ortho*-Kupplungsprodukte synthetisiert. Die Verbindungen konnten in zufriedenstellenden Ausbeuten von 45 – 97 % erhalten werden.

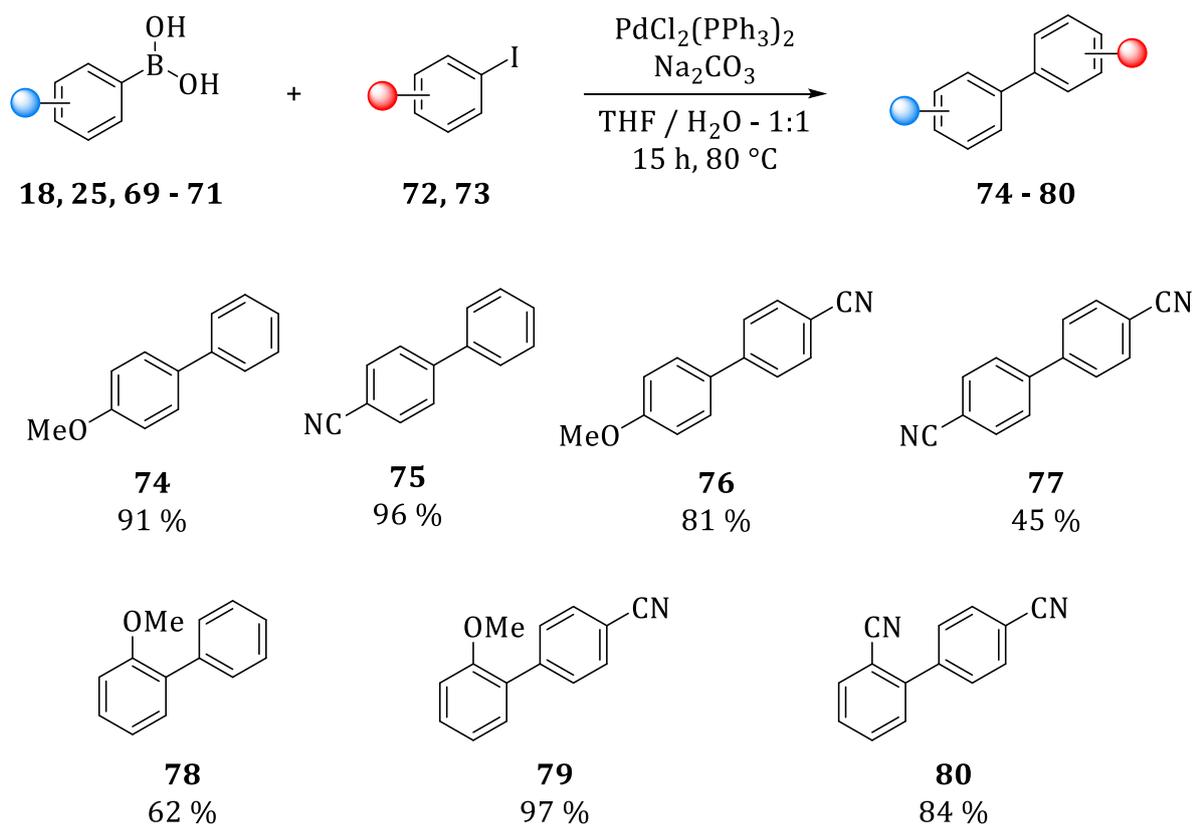


Abbildung 35: SUZUKI-Kupplungen zu Katalyseprodukten **74** – **80** für die Erstellung von Konzentrationsreihen im Rahmen von Ausbeutebestimmungen per Gaschromatographie.

Abbildung 36 zeigt die Synthese der Katalyseprodukte **82** – **84**. Diese wurden ebenfalls in der photoredoxkatalytischen Aktivierung von Arylchloriden erhalten (siehe Kap. 5) und deshalb zur Ausbeutebestimmung per Gaschromatographie synthetisiert. Die Verbindungen **82** und **83** konnten in schlechten Ausbeuten von 10 % und 2 % erhalten werden, was allerdings für die Erstellung von Konzentrationsreihen genügte und weshalb diese Reaktionen nicht weiter optimiert wurden.^[112] Lediglich Verbindung **84** konnte nicht erhalten werden, weswegen eine alternative Syntheseroute verwendet wurde.^[113]

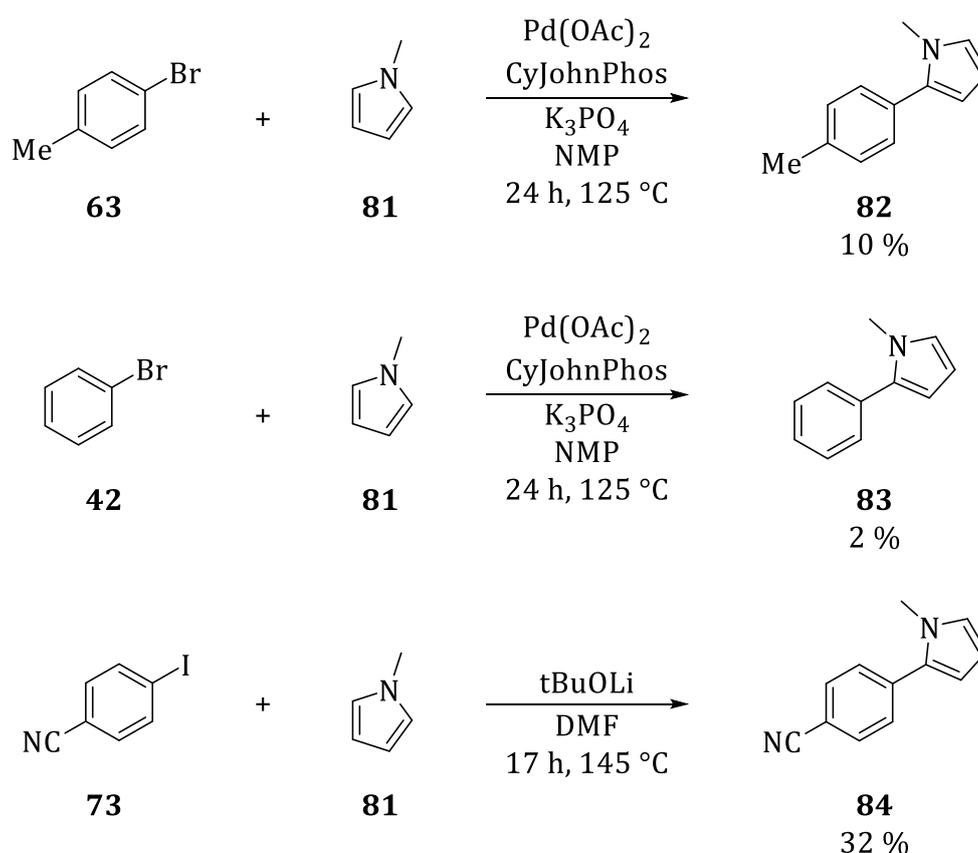


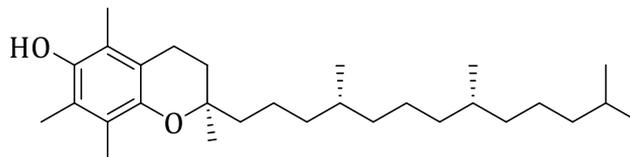
Abbildung 36: Synthesen zu Katalyseprodukten **82** – **84** für die Erstellung von Konzentrationsreihen im Rahmen von Ausbeutebestimmungen per Gaschromatographie.

4. Photoredoxkatalytische Alkoxycyclisierungen

4.1 Oxaheterocyclen in Natur und Medizin

Cyclische Strukturen lassen sich in enormer Anzahl und Vielfalt in der Natur finden. Besonders Verbindungen mit einer oxaheterocyclischen Teilstruktur kommt eine bemerkenswerte Bedeutung in Form von Vitaminen, Zuckern oder weiteren Naturstoffen zu.^[114-117] Im Rahmen dieser Arbeit soll im Folgenden stellvertretend auf die Substanzklassen der Tocopherole sowie der Flavonoide eingegangen werden.

Unter dem Begriff Tocopherol werden verschiedene lipophile Verbindungen zusammengefasst, welche eine gesättigte C₁₃-Kette als Modifikation an einem 6-Hydroxychroman tragen.^[118-120] Tocopherole sind allgemein als Vitamin E bekannt und weisen eine stark antioxidative Aktivität auf. Für den Menschen ist Vitamin E essenziell. Bei einer Vitamin-E-Armut kommt es zu schwerwiegenden Mangelerscheinungen, wie Unfruchtbarkeit und verminderter Wundheilung.^[119] Die Position der Methylierung des Chromanrings sorgt für eine Unterscheidung der Tocopherole in eine α -, β -, γ - und δ -Form, wobei die α -Form als besonders relevant gilt, da der menschliche Körper diese am besten speichern und transportieren kann.

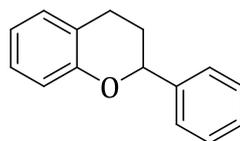


85

Abbildung 37: (*RRR*)-Stereoisomer des α -Tocopherols **85**.

Die wichtigste biologische Funktion von Tocopherol **85** ist, neben der Steuerung der Keimdrüsen, seine Wirkung als lipidlösliches Antioxidans. Freie Sauerstoffradikale (*reactive oxygen species*, ROS) würden ungesättigte Fettsäuren in Membranlipiden angreifen und durch Lipidperoxidation zerstören. Tocopherol wirkt dabei sowohl präventiv als Radikalfänger als auch repressiv über einen Redoxzyklus, bei dem es Peroxyradikale von Fettsäuren reduziert und selbst wieder durch Ascorbinsäure regeneriert wird.^[121]

Zu der Naturstoffklasse der Flavonoide zählt die Mehrzahl aller Blütenfarbstoffe in der Natur. Bis zum Jahre 2006 sind bereits über 8.000 verschiedene Flavonoide beschrieben worden, die in Pflanzen vor allem der Attraktion von Bestäubern dienen, aber auch komplexere Funktionen erfüllen.^[122] Beispielsweise wirken sie bei Pflanzen, die aufgrund ihres Standorts in ariden und alpinen Habitaten starker UV-Strahlung, ausgesetzt sind, als UV-Schutz. Durch Ablagerung größerer Mengen von Flavonoiden an der Blattoberfläche schützen sich die Pflanzen vor einer photooxidativen Denaturierung ihrer Photosynthesepigmente. Allen Flavonoiden ist das grundlegende Strukturmotiv des 2-Phenylchromans **86**, auch Flavan genannt, gemein. Je nach Modifikation dieser Grundstruktur werden die Flavonoide verschiedenen Untergruppen zugeteilt. So sind beispielsweise Flavanole, die eine Hydroxyfunktion in 3-Position tragen, oder Flavone, welche sich durch eine Carbonylfunktion in 4-Position auszeichnen, zu nennen.



86

Abbildung 38: Grundstruktur der Flavonoide: Flavan, 2-Phenylchroman **86**.

Etliche flavonoidhaltige Pflanzen werden medizinisch genutzt. Dabei wird auf verschiedene Wirkungen enthaltener Flavonoide zurückgegriffen. Sie kommen unter anderem als Antiallergikum, Virostatikum, Antimikrobiotikum und Entzündungshemmer zum Einsatz.^[122-123]

Wie eingangs erwähnt, kommen cyclische Strukturen in einer großen Anzahl in der Natur vor. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass sie in einer ebenso großen Häufigkeit in modernen Medikamenten zur Anwendung kommen.^[114] Permanente Umwelteinflüsse wie Viren und Bakterien können Gesundheit und Wohlbefinden ebenso bedrohen, wie genetische Faktoren innerhalb des menschlichen Körpers. Einige auf diese Weise ausgelöste Krankheiten können besonders schwerwiegend verlaufen, weshalb der Mensch schon immer daran interessiert ist, Heilmittel zu finden. Hierfür werden seit je her Verbindungen aus der Natur isoliert oder nach ihrem Wirkungsvorbild neuartige Arzneistoffe entworfen.^[124] Cyclische Strukturen sind dabei besonders nützlich, um die Wirkung von funktionellen Gruppen oder pharmakologisch bedeutsamen Teilstrukturen

auf bestimmte biologische Ziele abzustimmen.^[125] Des Weiteren kann die, durch cyclische Gerüste bedingte Konformationsbeschränkung eine Verbesserung der Bindungsaffinität gegenüber Biomolekülen im Vergleich zu analogen linear aufgebauten Strukturen liefern.^[126] Konformationsbeschränkungen durch cyclische Strukturen werden in der Literatur ebenfalls mit einer verbesserten Bioverfügbarkeit und einer erhöhten Zellpermeabilität korreliert.^[127-130]

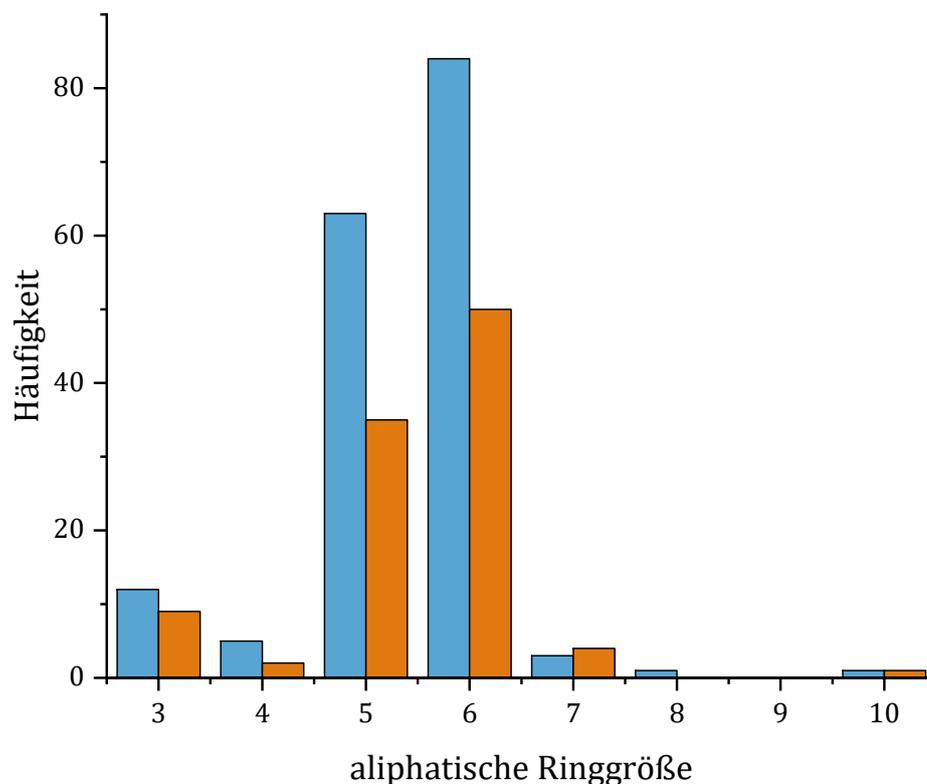


Abbildung 39: Häufigkeit von aliphatischen Ringsystemen nach ihrer Größe in den 200 umsatzstärksten niedermolekularen Medikamentwirkstoffen (*small molecule drugs*) (blau), sowie den 200 umsatzstärksten Markenmedikamenten (rot) im Jahr 2020.^[131-132]

Von auffallend großem Interesse sind dabei Ringsysteme mittlerer Größe, das heißt mit fünf oder sechs Ringgliedern. Ringsysteme mit acht bis zehn Gliedern werden hingegen kaum für pharmakologische Zwecke genutzt. Besondere Bedeutung kommt dabei benzokondensierten Ringsystemen zu, welche eine oxaheterocyclische Teilstruktur aufweisen. Dies ist auch schon bei den oben genannten natürlichen Beispielen Tocopherol und den Flavonoiden zu erkennen. Im Speziellen sind dabei Arylether zu nennen, die neben ihren Isomeren und Arylestern, in vielen Arzneimitteln vorkommen. Im Jahr 2017

enthielten 27 % aller einzeln zugelassenen niedermolekularen Medikamentwirkstoffe (*small molecule drugs*) sowie 15 % aller in den USA zugelassenen Medikamente mindestens eine oxaheterocyclische Teilstruktur.^[114] Dies kommt einer ausdrücklich signifikanten Repräsentation gleich. In Abbildung 40 sind einige dieser Verbindungen gezeigt.

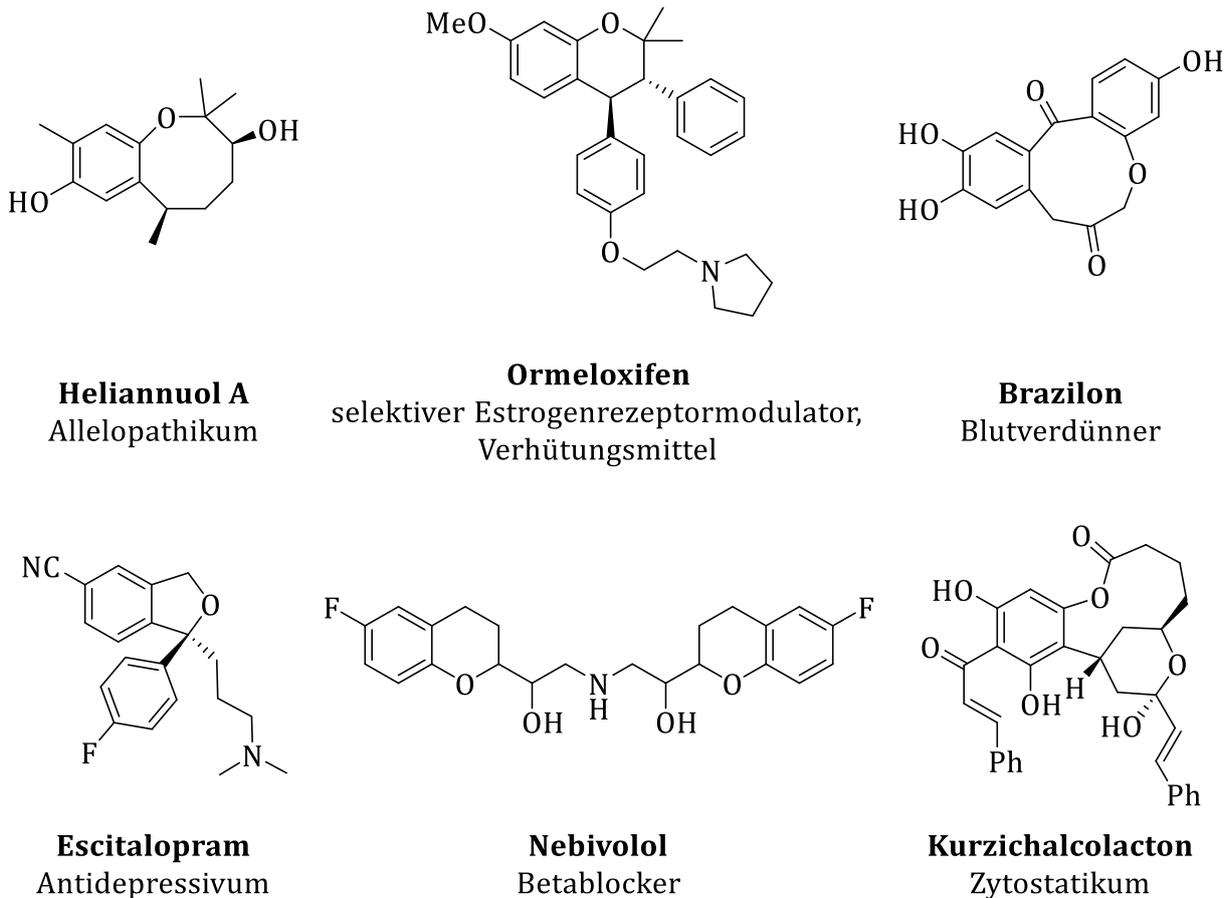


Abbildung 40: Strukturformeln exemplarischer Wirkstoffe mit oxaheterocyclischer Teilstruktur. Heliannuol A^[127], Ormeloxifen^[133], Brazilon^[127], Escitalopram^[132], Nebivolol^[134], Kurzichalcolacton.^[127]

Aus diesem Beispiel lassen sich allgemein gültige Trends ableiten. So bilden sich generell Fünf- und Sechsringe am schnellsten, während Vierringe zehntausendfach langsamer entstehen. Dreiringe bilden sich wiederum etwas schneller als Vierringe.

Für dieses Phänomen sind zwei gegensätzliche Effekte verantwortlich, die sich an folgender Gleichung 6 erklären lassen.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Gleichung 6: Gibbs-Helmholtz-Gleichung für Aktivierungsenergien

ΔG^\ddagger = Aktivierungsenergie

ΔH^\ddagger = Aktivierungsenthalpie

T = Temperatur

ΔS^\ddagger = Aktivierungsentropie

Zum einen entstehen kleine Ringe eher langsam, da bei der Bildung ein hoch gespanntes System entsteht, während sich Ringe ab sechs Ringgliedern spannungslos bilden können. Diese dafür verantwortliche BAEYER-Ringspannung ist bereits im Übergangszustand der Ringschlussreaktion vorhanden und fließt im Term der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger in die Gleichung 6 ein. Dieser beschreibt die notwendige Energie, um die reagierenden Atome gegen Ringspannung und Abstoßungskräfte in räumliche Nähe zu bringen. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger sinkt mit steigender Ringgröße.

Zum anderen steigt der Entropieterm ΔS^\ddagger und damit wiederum die Aktivierungsbarriere mit steigender Ringgröße an. Das liegt daran, dass bei längerer Kettenlänge mehr Konformationen möglich sind, wobei nur eine einzige den cyclischen Übergangszustand bilden kann. Im Falle einer Reaktion bedeutet dies einen mit der Ringgröße steigenden Verlust von Freiheitsgraden, beginnend bei dreigliedrigen Übergangszuständen. Bei diesen muss nur eine Bindung rotieren, um die räumliche Nähe der beiden Reaktionszentren herzustellen.

Bei der Vierringbildung wirken sich beide Effekte die nachteilig aus. So muss eine noch hohe Ringspannung überwunden werden, während aber aufgrund der Kettenlänge gleichzeitig vergleichsweise viele Freiheitsgrade aufgegeben werden müssen.

Die bisher thematisierten Ringschlussreaktionen verlaufen alle nach einem intramolekularen S_N2-Mechanismus, bei dem eine Abgangsgruppe abstrahiert wird. Die gebrochene Bindung befindet sich daher immer außerhalb des neu gebildeten Rings. Bei Reaktionen, die nach dem Mechanismus einer intramolekularen Addition verlaufen, ist allerdings eine Unterscheidung bezüglich der Regioselektivität des Angriffs möglich. BALDWIN unterscheidet in seinen 1976 aufgestellten Regeln für Ringschlüsse zwischen *exo*-Reaktionen und *endo*-Reaktionen, je nachdem ob die während der Reaktion gebrochene Bindung außerhalb (*exo*) oder innerhalb (*endo*) des neu entstehenden Rings liegt.^[136] Weitere Klassifizierungen werden nach Ringgröße, sowie nach Koordination beziehungsweise Hybridisierung des angegriffenen Kohlenstoffatoms vorgenommen. Letztere wird durch die Präfixe *-tet* (tetrahedral) für ein sp³-, *-trig* (trigonal) für ein sp²- oder *-dig* (digonal) für ein sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom herausgestellt. Die BALDWIN-Regeln sind auf empirischen Beobachtungen und stereoelektronischen Überlegungen begründet und teilen die verschiedenen Reaktionsklassen relativ verlässlich in „günstige“ und „ungünstige“ Reaktionen ein. So gelten folgende Sätze:^[135, 137]

„Alle *exo*-tet- und *exo*-trig-Cyclisierungen sind günstig.“

„5- und 6-*endo*-tet-Cyclisierungen sind ungünstig.“

Tabelle 3: BALDWIN-Regeln für günstige (blau) und ungünstige (rot) Ringschlüsse

	<i>exo</i>				<i>endo</i>			
tet								
trig								
dig								

Es ist zu erkennen, dass allgemein *exo*-Cyclisierungen eher begünstigt sind als *endo*-Cyclisierungen. Ebenfalls zu sehen ist, dass *endo*-tet-Reaktionen grundsätzlich nicht ablaufen können, da die im hypothetisch gebildeten Ring liegende Einfachbindung

unmittelbar wieder gebrochen wird. Reaktionen dieser Art sind so ungünstig, dass sie über konkurrierende, meist intermolekulare Mechanismen verlaufen, wie zum Beispiel ALBERT ESCHENMOSER in seinem endocyclischen Restriktionstest zeigen konnte.^[138]

Auch wenn die BALDWIN-Regeln erheblich zum Verständnis von Ringschlussreaktionen beigetragen haben, gilt es festzuhalten, dass es sich dabei lediglich um Richtlinien handelt. BALDWIN beschreibt die kinetische Begünstigung einer Ringschlussreaktion und geht dabei nicht auf thermodynamische Faktoren ein. Bei begünstigter Thermodynamik und thermodynamischer Reaktionsführung können Reaktionen ablaufen, die die BALDWIN-Regeln verletzen. So ist beispielweise die Bildung des cyclischen Acetals **93** aus Butanon **90** und Ethylenglycol **91** eine „ungünstige“ 5-*endo*-trig-Reaktion, die in exzellenter Ausbeute verläuft. Des Weiteren sind die BALDWIN -Regeln nur auf Elemente der ersten Periode des Periodensystems anwendbar. Die Bildung von Thioheterocyclen, wie **97**, liegt so bereits außerhalb des Geltungsbereichs der BALDWIN-Regeln.

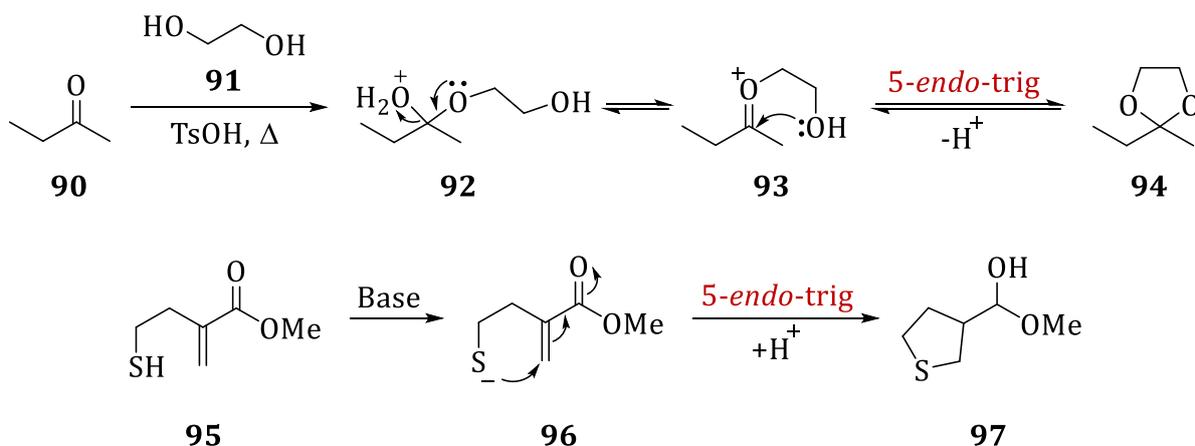


Abbildung 42.: Grenzen der BALDWIN-Regeln - Anti-BALDWIN-Reaktionen:

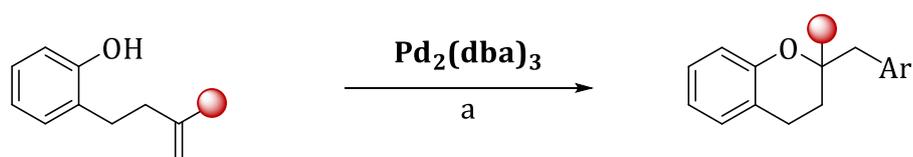
Bildung eines cyclischen Acetals (oben), Cyclisierung zu einem Thiolanderivat (unten).^[135]

In jüngerer Vergangenheit haben verschiedene Gruppen, wie die um IGOR ALABUGIN, versucht weitere Regelmäßigkeiten zu finden und eine Erweiterung für die BALDWIN-Regeln zu schaffen. Dies ist für Reaktionen mit Anionen, Radikalen und kationischen Intermediaten gelungen.^[139-141]

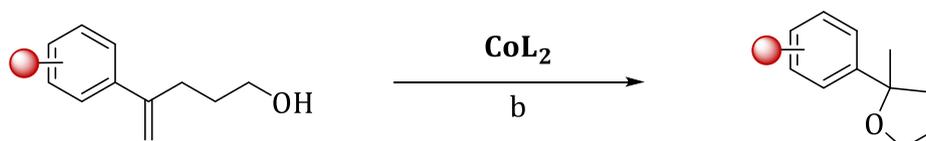
4.3 Literaturüberblick zu Alkoxycyclisierungen

Gesättigte Oxaheterocyclen werden, wie bereits in Abbildung 41 gezeigt, gewöhnlich über säure- oder basenkatalysierte Cyclisierungen dargestellt. In beiden Fällen kommt es dabei zu einem intramolekularen nukleophilen Angriff der Hydroxyfunktion unter Extrusion einer guten Abgangsgruppe. Diese Reaktionstypen verlaufen allerdings, bis auf wenige Ausnahmen, typischerweise in schlechten Ausbeuten.^[142-143] Deshalb werden heute die unsubstituierten Grundkörper der gesättigten Oxaheterocyclen aus ihren aromatischen Analoga, beispielsweise durch Hydrierung mit RANEY-Nickel, hergestellt. Für die meisten substituierten und benzokondensierten Derivate muss allerdings weiter auf Cyclisierungen zurückgegriffen werden. Verschiedene Gruppen haben dazu in jüngerer Vergangenheit kobalt-, indium- und palladium-, sowie amidophosphatkatalysierte Synthesemethoden vorgestellt.^[101, 104, 144-146]

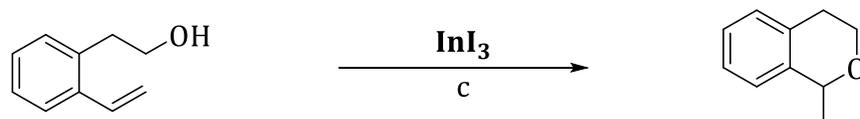
2012 - Wolfe et al.



2016 - Ferreira et al.



2018 - Yasuda et al.



2018 - Ishihara et al.

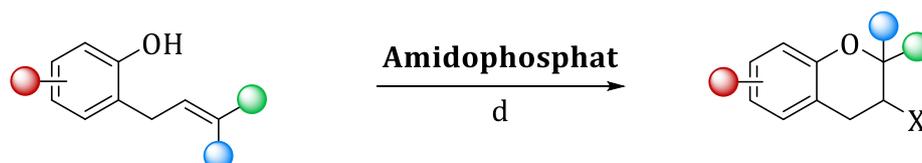


Abbildung 43: Synthesemethoden verschiedener gesättigter Oxaheterocyclen. a) SPhos (4 mol%), ArBr (2,00 Äq.), NaOtBu (2 mol%), Toluol, 110 °C^[145]; b) 1,4-Dicyclohexan (20,0 Äq.), Toluol, 80 °C^[144]; c) MTDA (1,50 Äq.), DCE, 80 °C^[101]; d) NCS (1,10 Äq.), I₂ / NBS (0,50 Äq. / 1,10 Äq.), Toluol, -78 °C.^[104]

Alle vorgestellten Synthesemethoden zeichnen sich durch meist gute bis ausgezeichnete Ausbeuten und eine große Substratbreite aus. Nachteilig zu bewerten ist hingegen, dass lediglich die Methode nach ISHIHARA et al. frei von teuren sowie toxischen Übergangsmetallen ist. Darüber hinaus lässt sich die Regioselektivität nach *exo*-bzw. *endo*-Cyclisierung nur bedingt kontrollieren.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte photoredoxkatalytische Methode zur Cyclisierung von Hydroxystyrolderivaten hingegen lässt eine absolute Kontrolle der Regioselektivität über die Wahl des Photokatalysators zu. Da es sich bei diesen um vollständig organische Chromophore handelt, werden keine Übergangsmetalle für die Alkoxycyclisierungen benötigt. Bei ebenso guten Ausbeuten birgt sie zusätzlich Vorteile, wie sie für alle photochemischen Synthesemethoden in Bezug auf Energieeffizienz und Nachhaltigkeit zutreffen.

4.4 Verwendete Katalysatorsysteme und Mechanismen

In vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe um WAGENKNECHT wurde bereits gezeigt, dass die Photoredoxkatalysatoren der Arylphenothiazin-Klasse enorm negative Redoxpotentiale liefern können. So zeichnet sich der Katalysator *N,N*-Diisobutylanilinphenothiazin **2** durch ein Reduktionspotential von $E_{ox}(\mathbf{2}^+/2^*) = -2,9$ V gegen das Referenzsystem der Kalomelektrode (*saturated calomel electrode* / SCE) aus.^[16] In mehreren Studien konnten durch diesen Katalysator Styrolerivate, wie α -Methylstyrol ($E_{red} = -2,5 - -2,7$ V vs. SCE) sowie einige aliphatische Olefine ($E_{red} = -3,0$ V vs. SCE) aktiviert werden.^[16-17] Da die in dieser Arbeit verwendeten Hydroxystyrolerivate vermutlich ähnliche Reduktionspotentiale wie α -Methylstyrol aufweisen, wurde dieser Katalysator auch für deren Umsetzung herangezogen.

Daneben wurde, wie in Kap. 3.1 beschrieben, ein neuartiger Katalysator der Arylphenothiazin-Klasse synthetisiert, welcher anhand dieser Reaktion ebenfalls getestet werden sollte (siehe Abb. 45). **12** zeichnet sich im Vergleich zu **2** durch zwei Methylgruppen am gekuppelten aromatischen System aus, die die Rotationsbarriere erhöhen. Dadurch lässt sich eine verbesserte katalytische Aktivität im Rahmen eines sogenannten TICT-Zustandes erhoffen (siehe Kap. 2.4.2).

Durch die Wirkung des +I-Effekts der Methylgruppen auf das aromatische System konnte das Reduktionspotential leicht auf $E_{ox}(12^{+}/12^{*}) = -3,0\text{ V}$ gesteigert werden, was ebenfalls eine etwas effizientere Aktivierung versprach (siehe Kap. 2.3.2).

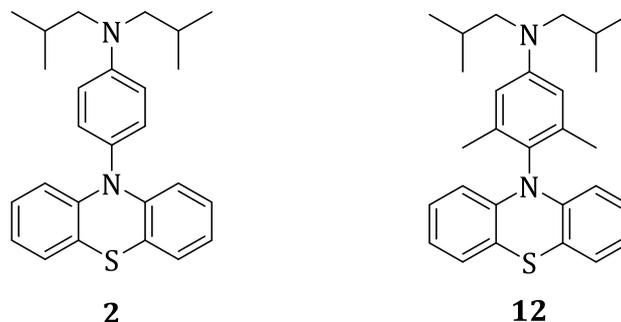


Abbildung 44: Strukturformeln der getesteten Photoredoxkatalysatoren der Arylphenothiazin-Klasse.

Initial wurde die Reaktion von 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** zu 2-Methyl-2-phenyloxolan **98** gewählt (Abb. 45). Diese Reaktion wurde herangezogen, um Optimierungen bezüglich der Abläufe bei Probenpräparation und Analytik durchführen zu können. Auch die beiden Photokatalysatoren **2** und **12** wurden anhand ihrer katalytischen Aktivität in dieser Reaktion bewertet. Das Substrat **23** wird dabei in Acetonitril bei Anwesenheit des entsprechenden Arylphenothiazin-Katalysators (10 mol%) und Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm umgesetzt.

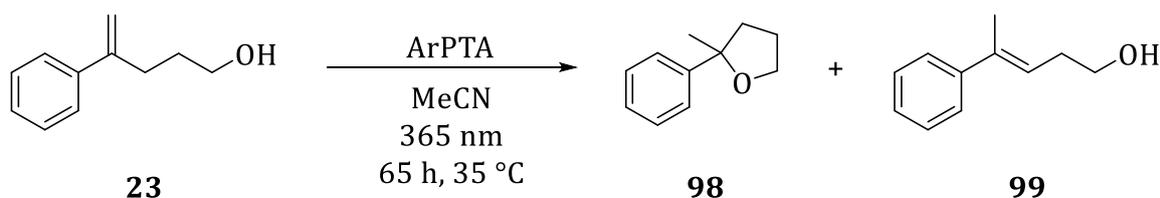


Abbildung 45: Photoredoxkatalytische Cyclisierung von 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** zu 2-Methyl-2-phenyloxolan **98** (Hauptprodukt), sowie 4-Phenylpent-3-en-1-ol **99** (Nebenprodukt) unter Verwendung eines Photoredoxkatalysators der Arylphenothiazin-Klasse (ArPTA).

Um nachfolgenden Ausführungen zu Produktverteilung, Regioselektivität, Ausbeute und weiteren Charakteristika der Reaktionen folgen zu können ist in Abbildung 46 der postulierte Mechanismus exemplarisch für die Reaktion von **23** zu **98** (Abb. 45) gezeigt. Dieser gilt analog für alle weiteren photoredoxkatalytischen Cyclisierungen, die mit Katalysatoren der Arylphenothiazin-Klasse durchgeführt wurden.

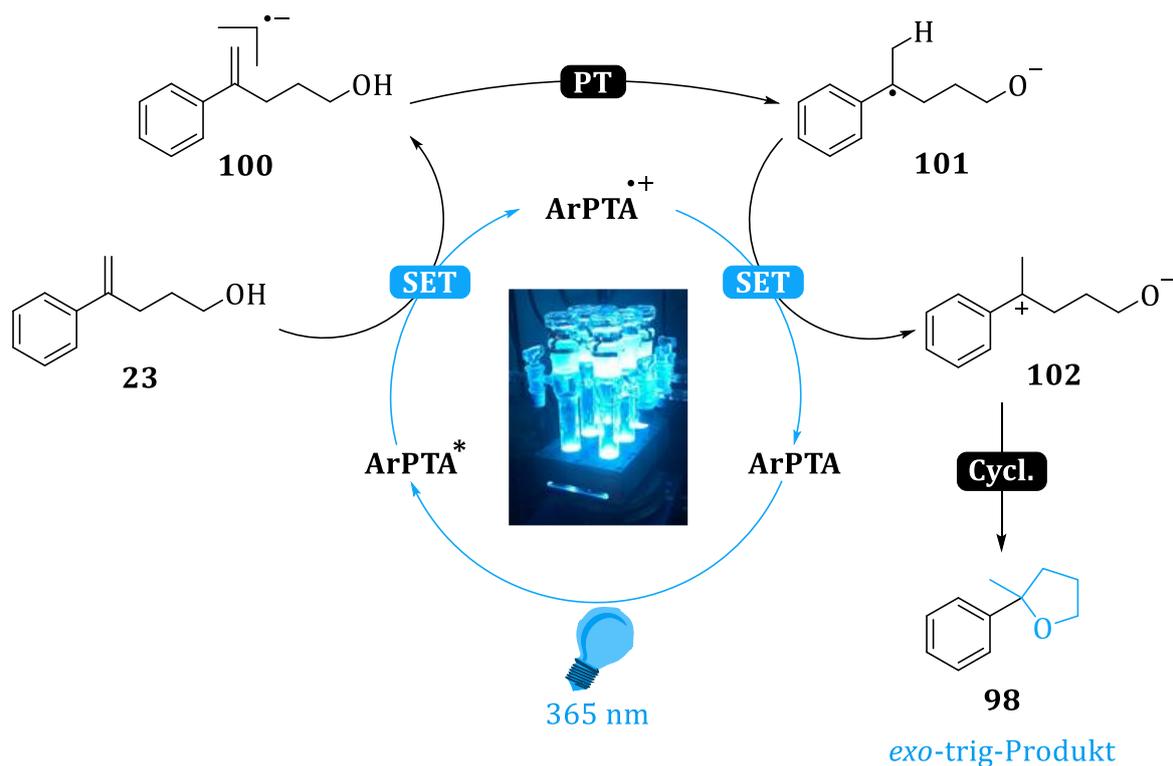


Abbildung 46: Postulierter Mechanismus der photoredoxkatalytischen Cyclisierung von Hydroxystyrolderivaten unter Verwendung von Photoredoxkatalysatoren der Arylphenothiazin-Klasse, am Beispiel von 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** zu 2-Methyl-2-phenyloxolan **98**.

Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm liegt das entsprechende Arylphenothiazin ArPTA in seinem angeregten Zustand vor. Aufgrund des stark reduzierenden Charakters von ArPTA* kann das Substrat **23** über einen Eielektronentransfer zum entsprechenden Radikalanion **100** reduziert werden. Im Gegenzug wird der angeregten Photoredoxkatalysator selbst zum entsprechenden Radikalkation ArPTA^{•+} oxidiert (oxidative Löschung, *oxidative quenching*). Über einen intramolekularen Protonentransfer (PT) entsteht aus **100** das Radikalanion **101**. Dieses benzyliche Radikal ist durch die mesomeren Effekte der benachbarten Phenylgruppe stabilisiert. Gleichzeitig entsteht durch die negative Ladung am Sauerstoffatom ein nukleophiles Zentrum. Nach einem weiteren Eielektronentransfer zurück auf das Katalysatorsystem wird der Grundzustand ArPTA regeneriert und der Katalysezyklus geschlossen. Simultan entsteht dabei aus dem benzylichen Radikal ein Carbokation und damit die zwitterionische Spezies **102**. Diese cyclisiert anschließend durch einen nukleophilen Angriff des Alkoholats zum cyclischen Ether **98**, welcher nach BALDWIN einem 5-*exo-trig*-Cyclisierungsprodukt entspricht.

Obwohl nach BALDWIN ebenfalls eine 6-*endo*-trig-Cyclisierung als begünstigt gilt, wurde dieses zu erwartende Nebenprodukt nicht detektiert. Diese Regioselektivität der Reaktion liegt im beschriebenen Mechanismus (Abb. 46) begründet. Um aus dem Substrat **23** einen sechsgliedrigen Ring zu erhalten, ist die Bildung eines primären Radikals beziehungsweise eines primären Carbokations anstelle der benzylicen Intermediate **101** und **102** unabdingbar. Diese Spezies wären weniger stabilisiert, was eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere für diesen Reaktionspfad zur Folge hat. Infolgedessen wird dieser nicht besprochen und es bildet sich ausschließlich das *exo*-Produkt. Eine analoge Regioselektivität bei intermolekularen photoredoxkatalysierten Additionsreaktionen bezüglich MARKOVNIKOV und anti-MARKOVNIKOV Produktverteilungen wurde in der Vergangenheit ebenfalls bei Verwendung von elektronenreichen Photokatalysatoren beobachtet. [16-17, 147]

Anhand des Mechanismus wird ebenfalls die Bildung des in Abbildung 47 gezeigten Nebenprodukts **99** ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass Nebenprodukt **99** ein thermodynamisch stabileres Isomer des Ausgangssubstrats **23** ist. Da das intermediär auftretende Alkoholat in **102** neben seiner Nucleophilie auch einen basischen Charakter besitzt, ist eine Eliminierungsreaktion nach einem E1-Mechanismus ein zur Cyclisierung konkurrierender Reaktionsweg. Diese unimolekulare β -Eliminierung folgt den grundlegenden Prinzipien nach HOFMANN und SAYTZEV.^[148] Obwohl durch diese Reaktion eine simple Rückbildung des Ausgangssubstrats **23** möglich wäre, wird anstelle der Bildung der terminalen Doppelbindung (HOFMANN-Produkt) eine interne Doppelbindung, welche energieärmer und damit stabiler ist, gebildet (SAYTZEV-Produkt).^[149]

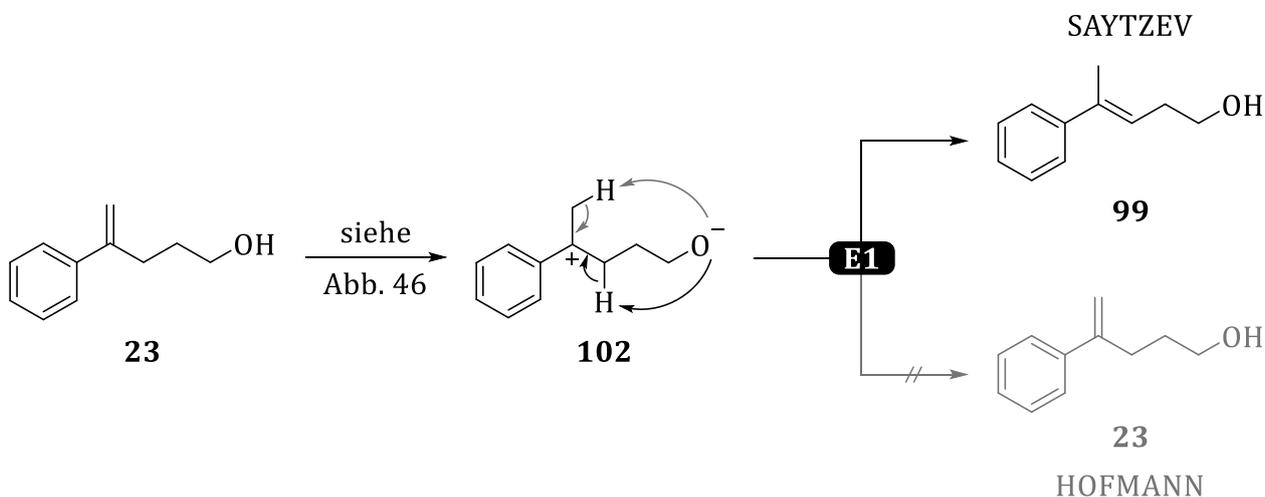


Abbildung 47: E1-Eliminierung des zwitterionischen Intermediats **102** zum bevorzugten SAYTZEV-Produkt.

Um die katalytische Aktivität der beiden Photoredoxkatalysatoren **2** und **12** zu bewerten, wurden der Umsatz des Substrats **23** sowie die Bildung der beiden Produkte **98** und **99** in zeitlicher Auflösung beobachtet. Dazu wurden mehrere Ansätze der Reaktion zeitgleich gestartet, jeweils nach bestimmten Belichtungszeiten beendet und per NMR-Spektroskopie analysiert. Die Versuchsreihe wurde sowohl mit **2** als auch mit **12** durchgeführt. In Abbildung 48 ist für beide Katalysatoren der zeitliche Verlauf der Ausbeuten des Cyclisierungsprodukts **98** und des Nebenprodukts **99** sowie der Umsatz des Edukts **23** gezeigt.

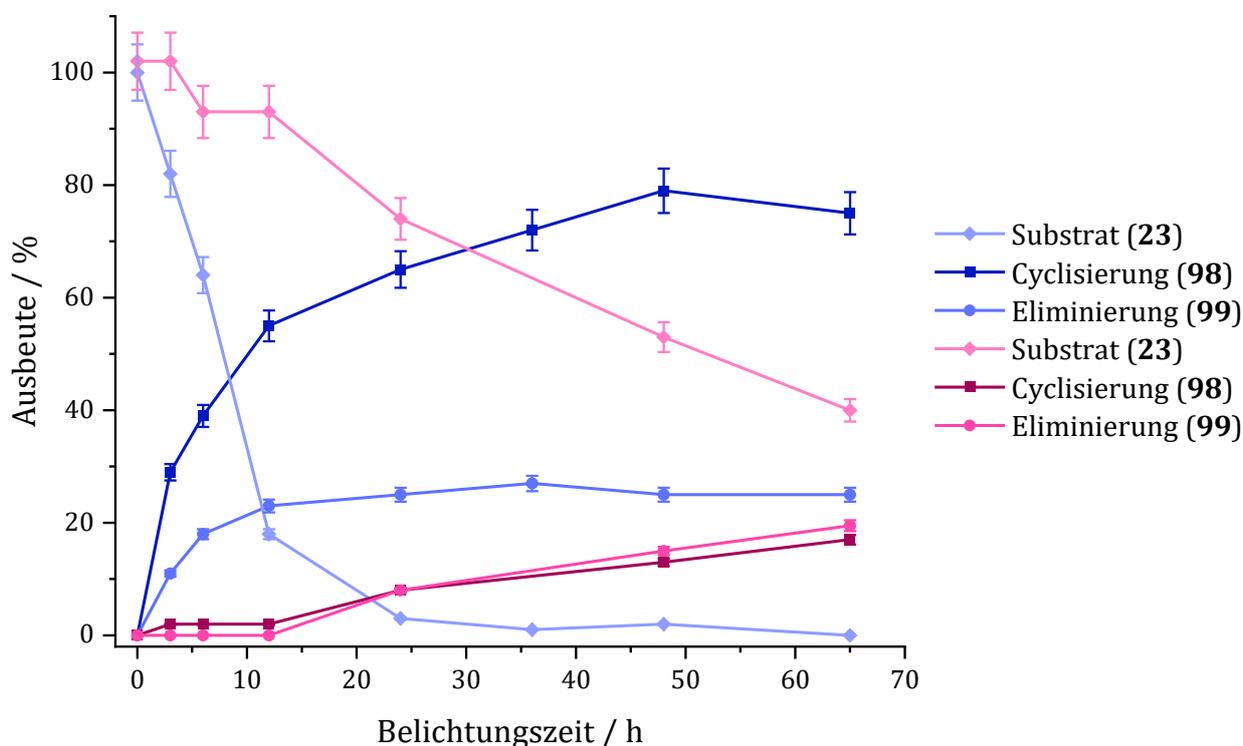


Abbildung 48: zeitlicher Umsatz von **23** und Ausbeute von **98** und **99** bei Verwendung der Photoredoxkatalysatoren **2** (blau) und **12** (rot). Ausbeutebestimmung per NMR mit internem Standard, Fehlerbalken nach typischem NMR-Fehler von 5 % (relativer Fehler).

Im Fall der Verwendung von **2** kann ein exponentieller Verbrauch des Startmaterials **23** beobachtet werden. Gleichzeitig steigt die Ausbeute der beiden Produkte **98** und **99** in einer erwarteten exponentiellen Wachstumskurve mit Sättigungslimit an. Es ist zu erkennen, dass nach 36 h nahezu das gesamte Edukt verbraucht ist. Die Produktbildung scheint verzögert stattzufinden. So bildet sich erst nach 48 h kein signifikantes Cyclisierungsprodukt **98** mehr. Nach einer Gesamtreaktionsdauer von 65 h belaufen sich

die Ausbeuten des Cyclisierungsprodukts **98** auf ca. 80 % und des Nebenprodukts **99** auf ca. 20 %.

Bei der Verwendung von **12** ist dahingegen, auch nach 65 h Belichtungszeit, nicht mehr als 60 % des Edukts **23** umgesetzt. Die Ausbeuten der beiden Produkte **98** und **99** steigen nach 65 h Belichtungszeit nahezu äquivalent auf ca. 20 %.

Zusätzlich zu den Versuchsreihen mit Katalysator wurden Kontrollexperimente ohne Katalysator und ohne Bestrahlung der Proben durchgeführt. Nach 65 h konnte in keiner der beiden Proben Produktbildung beobachtet werden. Dies zeigt, dass sowohl die Anwesenheit des Photoredoxkatalysators als auch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge für eine erfolgreiche Reaktion nötig sind.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass beide Katalysatoren im Stande sind, Substrat **23** zu Cyclisierungsprodukt **98** umzusetzen. Die Umsetzung unter Verwendung von **2** verläuft allerdings sowohl effizienter als auch selektiver als mit dem rotationsgehemmten Arylphenothiazin **12**. Die eingangs vermutete verbesserte katalytische Aktivität durch einen hypothetischen TICT-Zustand ließ sich demnach nicht bestätigen.

Auch wenn Katalysator **12** für andere Reaktionen nicht gänzlich verworfen werden sollte, wurde für weitere photoredoxkatalytische Cyclisierungen auf Katalysator **2** zurückgegriffen.

Wie bereits beschrieben ist die *exo*-Selektivität der Reaktion mit **2** eine Konsequenz aus der dominanten Stabilisierung des benzylichen Radikals **101** beziehungsweise Carbokations **102** gegenüber den primären Analoga. Diese sind letztlich Ergebnis der oxidativen Löschung des angeregten Zustands des Photoredoxkatalysators **2**. Wird dagegen ein Katalysator verwendet, der reduktiv gelöscht werden kann und das Substrat oxidiert statt reduziert, wäre mit derselben Methodik eine komplementäre Regioselektivität hin zum *endo*-Produkt möglich.

Eine Photokatalysatorklasse, die über eine oxidative Löschung arbeitet, ist die der Perylenbisimide (PBI). Auch diese kamen bereits in der Arbeitsgruppe WAGENKNECHT erfolgreich zum Einsatz und konnten Styrolerivate ($E_{\text{ox}} = +1,7 \text{ V vs. SCE}$) oxidativ aktivieren.^[147] So weist das zweifach cyanosubstituierte Perylenbisimid **3** im angeregten Zustand ein Oxidationspotential von $E(3^{\cdot-}/3^*) = +2,1 \text{ V vs. SCE}$ auf.^[150-151]

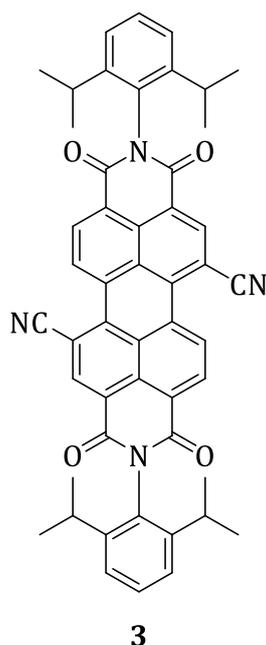


Abbildung 49: Strukturformel des Photoredoxkatalysators **3**.

Der Katalysator wurde in Anlehnung an die Literatur im Arbeitskreis WAGENKNECHT synthetisiert und für Studien im Rahmen dieser Arbeit von DESIRÉE STEUERNAGEL zur Verfügung gestellt. Ähnliche Perylenbisimide sind bereits aus Arbeiten der Gruppen um LANGHALS, WÜRTHNER und MÜLLEN bekannt.^[152-155]

Der Katalysator wurde ebenfalls zunächst anhand des Substrates 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** getestet. Üblicherweise wird in Reaktionen mit Photoredoxkatalysatoren der Perylenbisimid-Klasse Thiophenol (PhSH) als Hilfsstoff zugesetzt. Dieses Additiv fungiert als Wasserstoffatomdonor und wird zwingend benötigt, um den Katalysezyklus zu schließen (siehe Abb. 19). Das Substrat **23** reagiert in Acetonitril bei Anwesenheit von **3** (2 mol%) und Thiophenol (12 mol%) unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 525 nm zum *endo*-Cyclisierungsprodukt **103**.

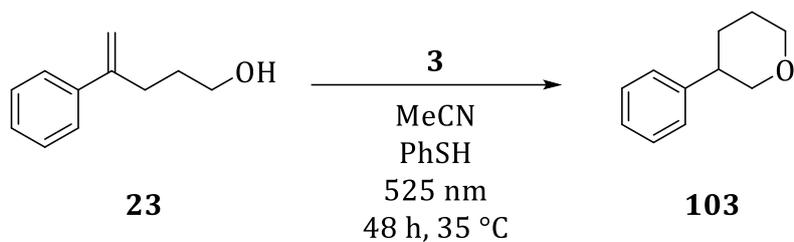


Abbildung 50: Photoredoxkatalytische Cyclisierung von 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** zu 3-Phenyloxan **103** unter Verwendung des Photoredoxkatalysators **3** sowie Thiophenol (PhSH).

Die Verwendung von **3** als Photoredoxkatalysator wird anhand Abbildung 51 exemplarisch für das Substrat **23** diskutiert. Der postulierte Mechanismus entspricht einer reduktiven Löschung (*reductive quenching*). Dieser gilt in analoger Form für alle weiteren photoredoxkatalytischen Cyclisierungen, die mit Katalysatoren der Perylenbisimid-Klasse durchgeführt wurden.

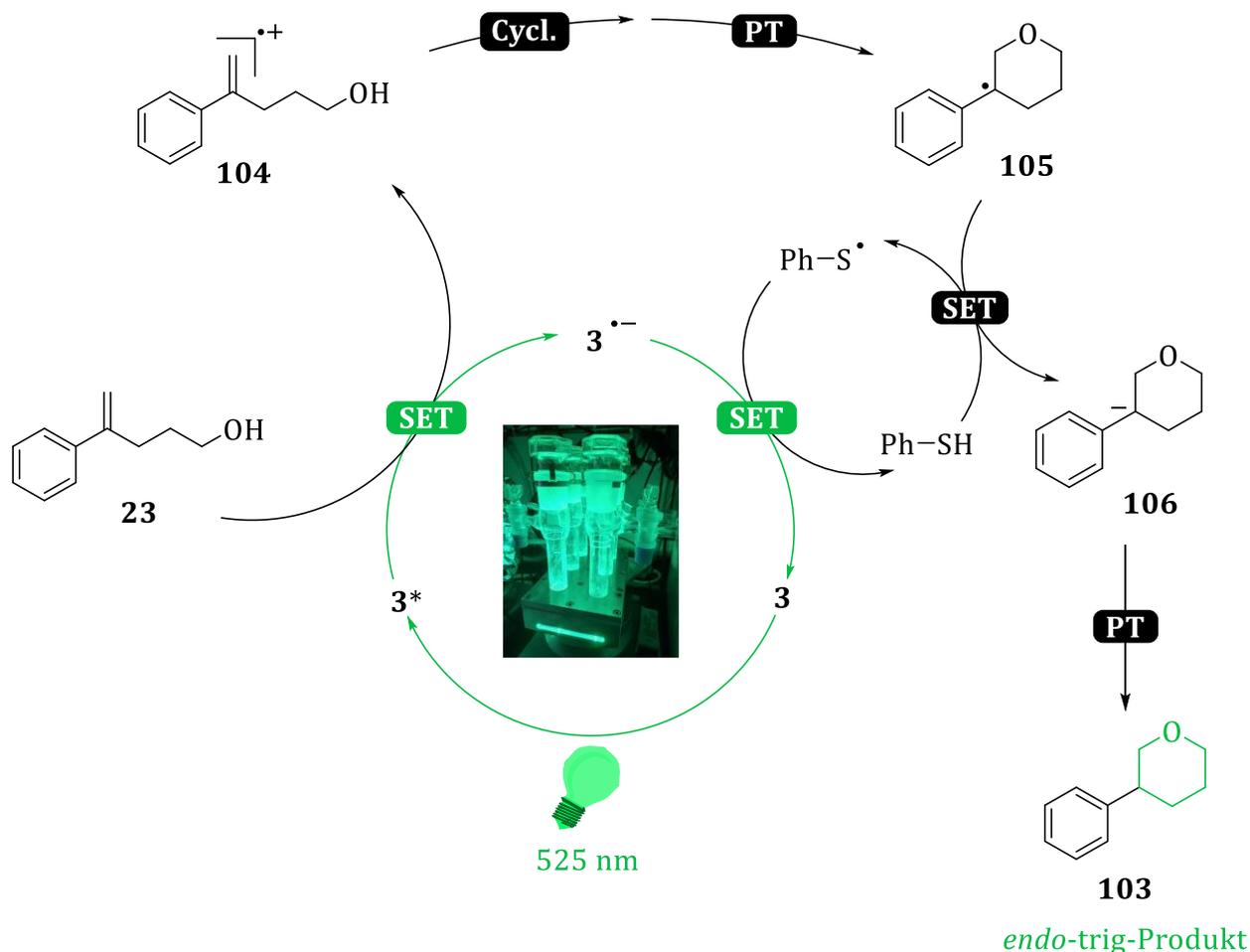


Abbildung 51: Postulierter Mechanismus der photoredoxkatalytischen Cyclisierung von Hydroxystyrolderivaten unter Verwendung des Photoredoxkatalysators der Perylenbisimid-Klasse **3**, am Beispiel von 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** zu 3-Phenyloxan **103**.

Der PBI-Katalysator **3** wird mit Licht der Wellenlänge 525 nm angeregt. In seinem angeregten Zustand **3*** weist er einen oxidierenden Charakter auf und kann so das Substrat **23** via Eielektronentransfer zum korrespondierenden Radikalkation **104** oxidieren. Er selbst wird dabei zum Radikalanion PBI^{•-} reduziert, weshalb von einer reduktiven Löschung (*reductive quenching*) gesprochen wird. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 46 gezeigten Mechanismus findet hier die Cyclisierung in direktem Anschluss an den SET am Radikalkation **104** statt. Nach dem nukleophilen Angriff des Sauerstoffatoms an die kationische Position, wird das cyclisierte Radikal **105** über die Abgabe eines Protons gebildet. Dieses Proton wird vermutlich vom Lösungsmittel oder wahrscheinlicher vom zugesetzten Additiv Thiophenol (PhSH) in dessen Zyklus aufgenommen. Thiophenol wirkt insgesamt als Wasserstoffatomtransferreagenz

(HAT-Reagenz) und ist zur Protonen- sowie Elektronenübertragung fähig. So wird ein Elektron vom Radkalianion des Katalysators PBI^- aufgenommen und ein Elektron auf das Radikal **105** übertragen, wodurch dieses zum Anion **106** wird. Der Katalysator wird dadurch regeneriert und der Katalysezyklus geschlossen. Das entstandene Anion **106** wird protoniert, um schließlich das Produkt **103** zu bilden, welches nach BALDWIN einem 6-*endo*-trig-Cyclisierungsprodukt entspricht.

Es ist zu erwähnen, dass auch bei dieser Reaktion eine absolute Regioselektivität vorliegt. Es wird ausschließlich das *endo*-Produkt gebildet. Da hier die Cyclisierung bereits aus dem Radikalkation **104** stattfindet und nicht aus einem einfachen Kation bzw. einem Zwitterion, wie in Abbildung 46 gezeigt, kommt es zu einem nukleophilen Angriff an der terminalen Position der Doppelbindung. Dies liegt daran, dass in einer solchen Konkurrenzsituation wie sie in diesem Radikalkation herrscht, das ungepaarte Elektron aufgrund besserer Stabilisierung an der benzylichen Position lokalisiert ist. Die kationische Ladung, welche Zentrum für den nukleophilen Angriff bei der Cyclisierung ist, befindet sich dagegen in terminaler Position. Die während der Reaktion gebrochene Doppelbindung liegt somit innerhalb des neu gebildeten Rings, was einer *endo*-Cyclisierung gleichkommt. Eine analoge anti-MARKOVNIKOV-Selektivität wurde ebenfalls bereits in intermolekularen Additionsreaktionen mit elektronenarmen Photokatalysatoren der Perylenbisimid-Klasse beobachtet.^[147]

4.5 Substratbreite – verschiedene Ringgrößen

Wie in Kap. 4.5 thematisiert, hat die Ringgröße einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten von Ringschlussreaktionen. Dieses Phänomen wurde auch im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit durchgeführten photokatalytischen Cyclisierungen untersucht. Dazu wurden Hydroxystyrolerivate mit unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert (siehe Kap. 3.2). Diese wurden photokatalytischen Cyclisierungen nach den beiden vorgestellten Methoden unterworfen und ergaben Ringgrößen von fünf bis sieben Ringgliedern. Wie bereits erläutert, ergab dabei die Verwendung von **2** (photokatalytische Cyclisierungsmethode A, blau) die entsprechenden *exo*-Produkte und die Verwendung von **3** (photokatalytische Cyclisierungsmethode B, grün) die zugehörigen *endo*-Produkte.

Die photokatalytischen Cyclisierungen wurden in vier bis sechs parallel vorbereiteten Reaktionsansätzen durchgeführt. Während der Belichtung mit 365 nm beziehungsweise 525 nm verfärbten sich die Reaktionslösungen von farblos zu grün-bräunlich. Daneben konnte ein stechender, süßlicher Geruch beim Öffnen der Reaktionsgefäße festgestellt werden, was für die Anwesenheit flüchtiger Produkte sprechen könnte. Zur Ausbeutebestimmung wurden festgelegte Aliquote aus der Rohlösung entnommen und nach Zugabe eines internen Standards per NMR-Spektroskopie analysiert. Die Rohprodukte wurden über eine kurze Silica-Säule chromatographisch vorgereinigt (Hexan). Um verbleibende Katalysatorreste sowie die Nebenprodukte **99** und **110 – 112** abzutrennen wurde nachfolgend säulenchromatographisch mit flachem Polaritätsgradient aufgereinigt (Hexan → Hexan/DCM 9:1).

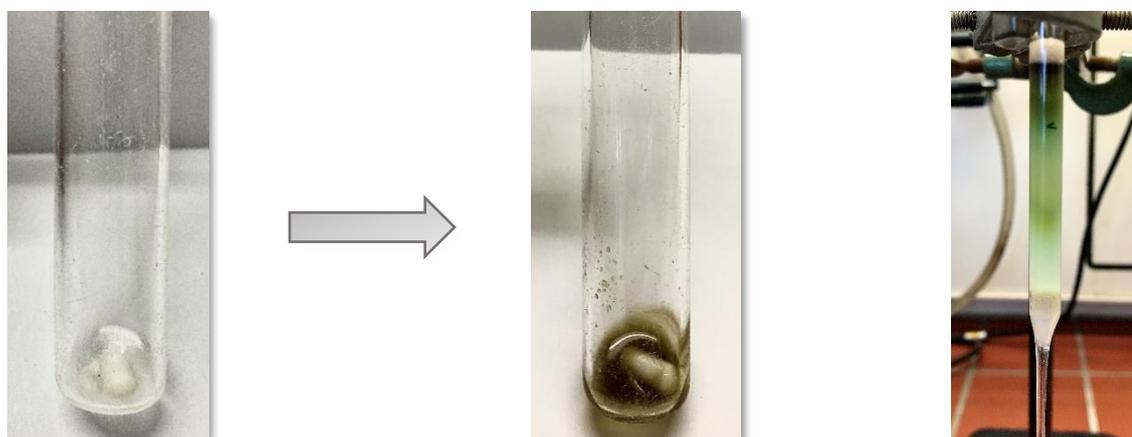
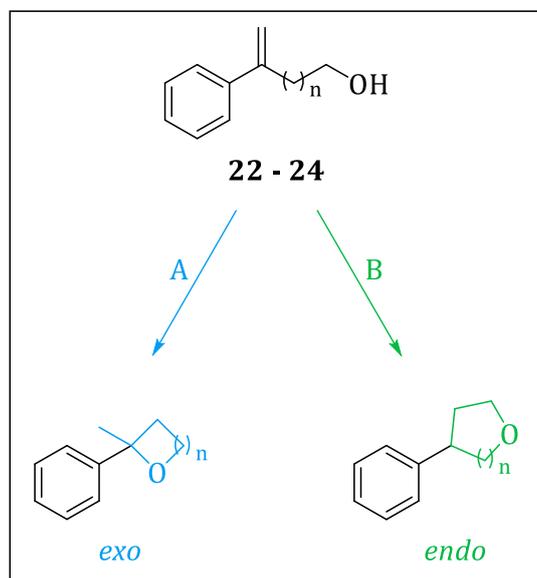


Abbildung 52: Farbänderung der Reaktionsmischungen: vor (links) und nach der Belichtung (mitte). Nachfolgende Aufreinigung per Säulenchromatographie (rechts). Bilder: Arina Belov.

Die isolierten Cyclisierungsprodukte **98**, **103** und **107 – 109** sowie die ebenfalls charakterisierten Nebenprodukte **99** und **110 – 112** sind in Abbildung 53 dargestellt.



<u>Cyclisierungsprodukte</u>		<u>charakterisierte Nebenprodukte</u>	
A	B	A	B
--	 107 16 %	 110 < 10 %	--
 98 75 %	 103 88 %	 99 25 %	--
 108 51 %	 109 43 %	 111 40 %	 112 52 %

Abbildung 53: Photokatalytische Cyclisierung von Hydroxystyrolerivaten unterschiedlicher Kettenlänge (oben). Strukturformeln und Ausbeuten der isolierten Produkte und Nebenprodukte (unten).

Bei Verwendung der photokatalytischen Cyclisierungsmethode A konnten die *exo*-trig-Produkte mit fünf und sechs Ringgliedern in 75 % beziehungsweise 51 % Ausbeute erhalten werden. Das entsprechende Oxetanderivat wird nicht gebildet. Prinzipiell könnte dieses durch weitere Variation der Reaktionsbedingungen dennoch gewonnen werden, allerdings ist eine zufriedenstellende Ausbeute nicht zu erwarten. Dies liegt an der sehr ungünstigen Bildung von Vierringen, wie in Kap. 4.2 ausführlich erläutert wurde. So bilden sich Vierringe relativ gesehen ca. eine Million Mal langsamer als Fünfringe (siehe Tabelle 2). Die zugehörigen Nebenprodukte **99**, **110** und **111** konnten ebenfalls isoliert und charakterisiert werden. Sie entsprechen den Produkten einer E1-Eliminierungsreaktion aus dem intermediär vorliegenden Zwitterion **102** (siehe Abb. 47), wie bereits in Kap. 4.4 erläutert wurde. Das Auftreten dieser Nebenreaktion stützt den postulierten Mechanismus (siehe Abb. 46).

Bei Gebrauch der photokatalytischen Cyclisierungsmethode B konnten die *endo*-trig-Produkte **103**, **107** und **109** isoliert werden. Die Ausbeute fällt dabei bei dem Sechsring **103** mit 88 % am besten aus. Der Oxepanring **109** wird mit 43 % Ausbeute gebildet. Die Cyclisierung zum Oxolanderivat **107** bedarf bei 16 % Ausbeute weiterer Optimierung. Nebenprodukte konnten hier lediglich bei der Cyclisierung von **24** zum Siebenring **109** beobachtet werden.

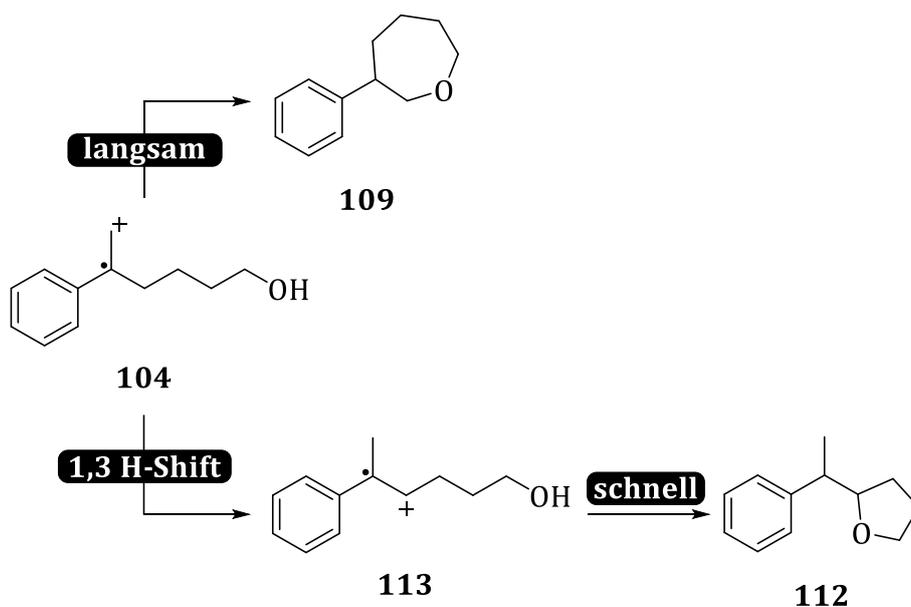


Abbildung 54: Nebenproduktbildung nach 1,3-H-Shift und schnellerer Cyclisierung

Aufgrund der bei dieser Kettenlänge großen Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger (siehe Kap. 4.2), cyclisiert das, in der Katalyse intermediär gebildete Radikalkation **104** nur langsam zum Siebenring **109**. Dadurch wird eine 1,3-Wasserstoffumlagerung zum besser stabilisierten, sekundären Kation **113** konkurrenzfähig. Ausgehend von diesem Intermediat verläuft die Cyclisierung zum korrespondierenden Fünfring **112** vermutlich mehrere Größenordnungen schneller. Die beiden Produkte **109** und **112** werden so in einem Verhältnis von annähernd 1:1 gebildet.

Zusammenfassend konnten drei Hydroxystyrolerivate zu fünf Cyclisierungsprodukten umgesetzt werden. Diese konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Des Weiteren konnten bei einigen Reaktionen Nebenprodukte isoliert und charakterisiert werden, was Einblicke in die zu Grunde liegenden Mechanismen und Prinzipien erlaubte.

4.6 Substratbreite – funktionelle Gruppen

Um die Toleranz dieser Methoden gegenüber funktionellen Gruppen zu demonstrieren, wurden unterschiedlich funktionalisierte Phenylpentenole **30** - **34** synthetisiert (siehe Kap. 3.2). Diese wurden ebenfalls nach den photokatalytischen Cyclisierungsmethoden A und B umgesetzt. Die erhaltenen Produkte sind mit ihren Ausbeuten in Abbildung 55 dargestellt.

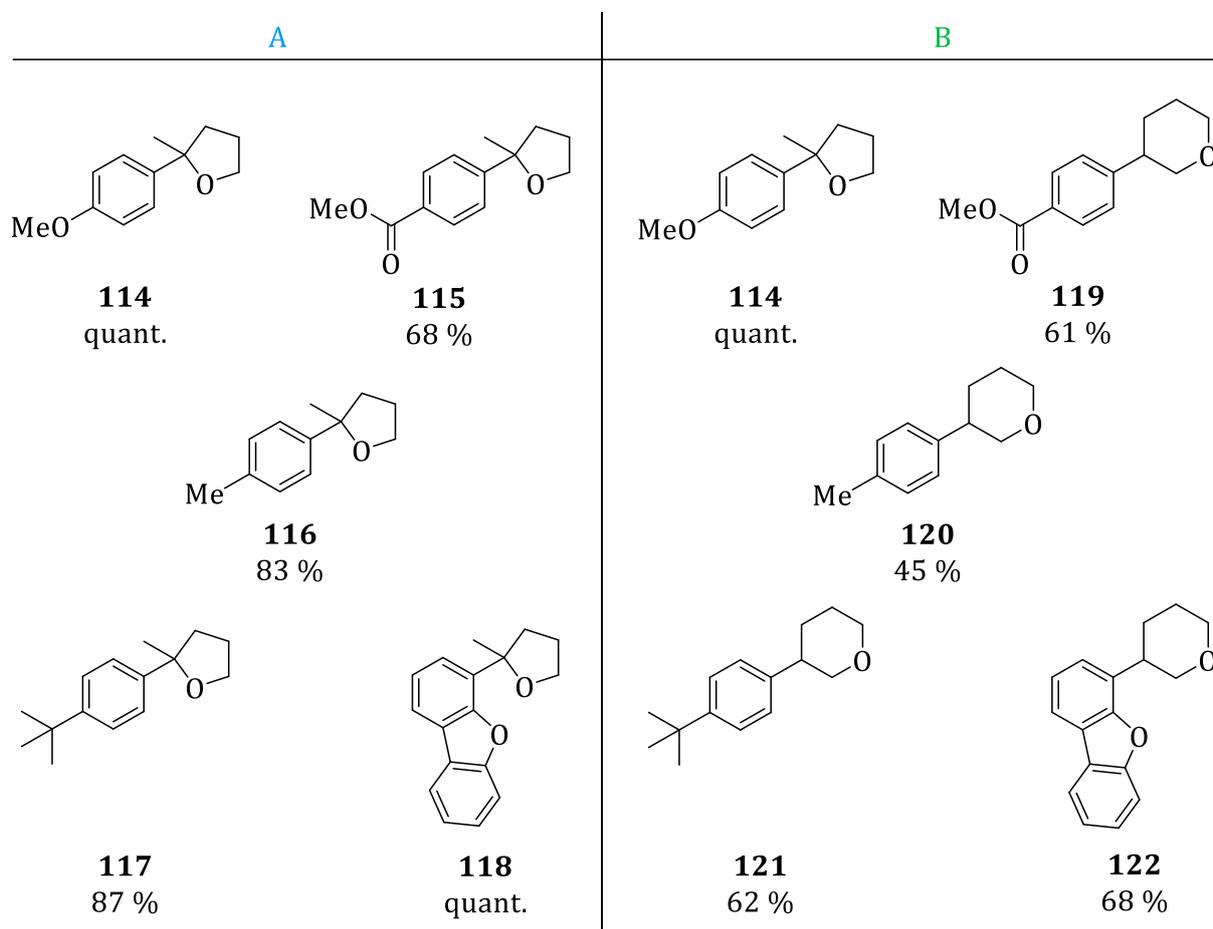
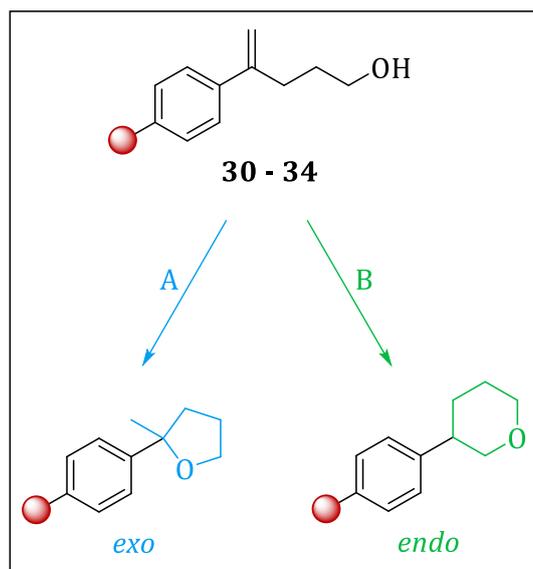


Abbildung 55: Photokatalytische Cyclisierung verschieden funktionalisierter Phenylpentenole **30 - 34** zu entsprechenden *exo*- oder *endo*-Produkten **114 - 122**.

Wie sich zeigte, tolerieren die beiden photokatalytischen Cyclisierungsmethoden eine zufriedenstellende Anzahl an verschiedenen funktionellen Gruppen.

Da besonders stark elektronenschiebende sowie elektronenziehende Substituenten das Redoxpotential eines Substrates entscheidend beeinflussen können, wurden Methoxy- sowie Estergruppen in die Versuchsreihe aufgenommen. Die quantitativen Ausbeuten bei dem methoxyfunktionalisierten Produkt **114** spricht ebenso für eine hohe Toleranz bezüglich unterschiedlicher Redoxpotentiale wie auch die guten Ausbeuten von 68 % und 61 % bei Cyclisierungen des esterfunktionalisierten Produkte **115** und **119**. Offensichtlich beeinflusst der starke +M-Effekt der Methoxygruppe allerdings die Stabilisierung des intermediären Radikalkations. Wie bereits erwähnt, wird das ungepaarte Elektron des Radikals in der benzylichen Position besser stabilisiert, was dafür sorgt, dass das Kation terminal lokalisiert ist und so die *endo*-Cyclisierung ermöglicht. In diesem einzigartigen Fall scheint dies jedoch zu gelten. Der Methoxysubstituent stabilisiert die kationische Ladung in der benzylichen Position und sorgt somit bei beiden Methoden für eine *exo*-Cyclisierung.

Methylgruppen werden oft als Substitutionsmuster zu Rate gezogen, da diese vergleichsweise leicht zu oxidieren sind und somit eine Einschätzung der Reaktionsbedingungen einer Synthesemethode zulassen. Hier zeigte sich vermutlich deshalb ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden photokatalytischen Cyclisierungsmethoden. Während die reduktiv arbeitende Methode A das *exo*-Cyclisierungsprodukt **116** in 83 % Ausbeute lieferte, waren mit der oxidativ wirkenden Methode B lediglich 45 % Ausbeute an **120** erreichbar.

Um mögliche Limitationen der Methoden bezüglich sterisch anspruchsvoller Gruppen auszuschließen, wurden Substrate mit *tert*-Butyl- und kondensierten Benzofuranresten **33** und **34** hergestellt. Die Reaktionen mit diesen Substratklassen verliefen in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten von 62 % bis quantitativer Ausbeute. Die Produkte mit Dibenzofuranstruktur **118** und **122** zeigen zusätzlich die Toleranz der beiden Methoden gegenüber schon vorhandenen cyclischen Ethern sowie größeren aromatischen Systemen.

4.7 Substratbreite – benzokondensierte Produkte

Wie in Kap. 4.1 beschrieben, kommt speziell benzokondensierten Oxaheterocyclen eine große Bedeutung in Natur und Medizin zu. Diese Produkte sind deshalb auch für die, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, photokatalytischen Cyclisierungsmethoden besonders interessant. Zu diesem Zweck wurden die Substrate **37** und **38** synthetisiert. Diese lassen sich als Phenylalkohole, welche in *ortho*-Position eine Isopropenyl-Gruppe tragen, beschreiben. Sie ergaben bei einer Cyclisierung benzokondensierte Oxaheterocyclen mit sechs bis acht Ringgliedern.

Zusätzlich wurde Substrat **46** hergestellt (siehe Kap. X.2). Dieses wurde retrosynthetisch so entworfen, dass bei einer *exo*-Cyclisierung nach Methode A ein Chromanderivat entsteht, was der Grundstruktur des natürlichen Vitamin E (Tocopherol) entspricht. Dabei trägt **46** eine phenolische Hydroxygruppe, welche an eine styrolartige Doppelbindung, wie sie bisher in allen Substraten verwendet wurde, addieren sollte.

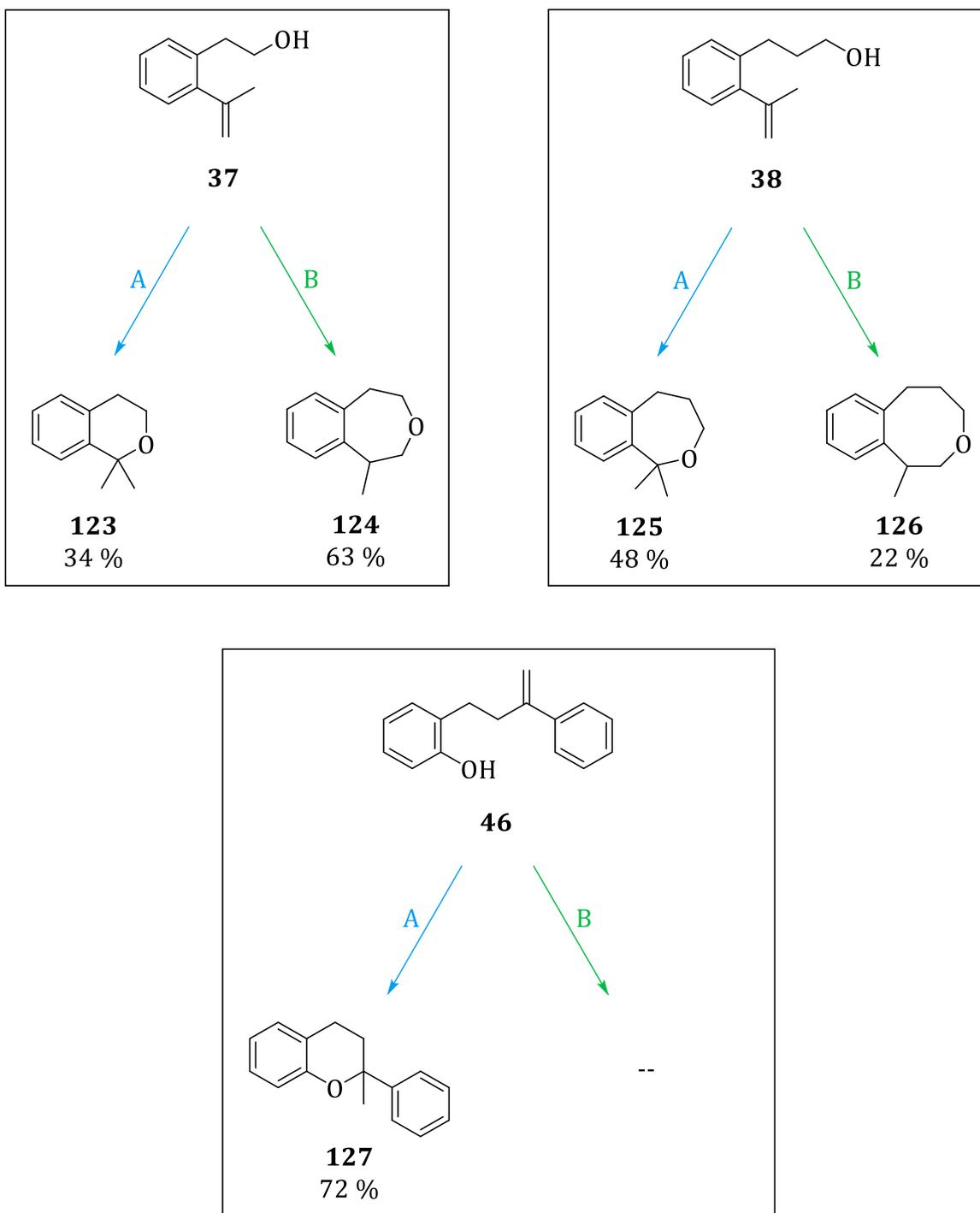


Abbildung 56: Photoredoxkatalytische Cyclisierung zu benzokondensierten Produkten. Produkte aus Isopropenylphenylalkoholen (oben). Chromanderivat **127** als Vitamin E Grundstruktur (unten).

Substrat **37** konnte nach Methode A in 34 % Ausbeute zum Isochromanderivat **123** sowie nach Methode B in 63 % Ausbeute zum entsprechenden *endo*-Cyclisierungsprodukt **124** umgesetzt werden. Das um ein Kohlenstoffatom verlängerte Substrat **38** konnte mit Cyclisierungsmethode A in einer Ausbeute von 48 % zum *exo*-Produkt **125** umgesetzt werden. Das äquivalente *endo*-Produkt **126** mit acht Ringgliedern konnte in 22 %

Ausbeute erhalten werden. Auf diesem Weg konnten aus zwei Edukten insgesamt vier benzokondensierte Cyclisierungsprodukte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit dieser Methode auch größere Ringstrukturen wie Achtringe erzeugen lassen, wenn auch in mäßiger Ausbeute.

Aus Substrat **46** konnte mit Cyclisierungsmethode A das Chromanderivat **127** in 72 % Ausbeute synthetisiert werden. Dies ist bemerkenswert, da es sich dabei um die Grundstruktur von Vitamin E und vielen wichtigen pharmakologischen Wirkstoffen handelt. **127** kann also auch als ein nicht-natürliches Tocopherol angesehen werden. Das zugehörige *endo*-Cyclisierungsprodukte konnte nicht isoliert werden. Dies lässt sich vermutlich durch Unterschiede der Acidität der phenolischen und aliphatischen Hydroxygruppen begründen. Da Cyclisierungsmethode B das Additiv Thiophenol als Wasserstofftransferreagenz benötigt, ist denkbar, dass dieses mit phenolischen Hydroxygruppen nicht kompatibel ist.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit eine zufriedenstellende Substratbreite von 20 Substraten dargestellt werden. Diese variieren in Ringgröße und Substitutionsmuster am aromatischen System, zusätzlich konnten auch annelierte Ringsysteme realisiert werden.

Da die Kernresonanzspektren der isolierten Cyclisierungsprodukte auf den ersten Blick kompliziert wirken können, soll nachfolgend das ^1H -NMR-Spektrum von **124** exemplarisch erläutert werden (Abb. 57). Durch die cyclische Struktur dieser Verbindungen werden mehr Kopplungen der Wasserstoffatome untereinander beobachtet als in acyclischen, aliphatischen Strukturen, wodurch unübersichtliche Aufspaltungsmuster entstehen können. Die Cyclisierung schafft eine räumliche Ebene, durch die Wasserstoffatome oberhalb beziehungsweise unterhalb des Ringsystems aufgrund eingeschränkter Rotation unterscheidbar werden. Sie erzeugen unterschiedliche Signale, sobald das Substitutionsmuster des Rings nicht mehr gänzlich symmetrisch ist. In einigen Fällen kann sich durch die Cyclisierung ein neues chirales Zentrum (Stereozentrum) bilden. Dieses hat, auch wenn das Molekül als Racemat vorliegt, großen Einfluss auf benachbarte Wasserstoffatome. So werden ununterscheidbar wirkende Wasserstoffatome in Nachbarschaft zu einem Stereozentrum als diastereotope Protonen bezeichnet und zeigen geminale Kopplung. Ein typisches Merkmal einer solchen Kopplung zwischen Wasserstoffatomen am selben Kohlenstoffatom ist eine vergleichsweise große Kopplungskonstante von ungefähr $J = 8 - 18$ Hz.

Alle die genannten Effekte treffen im hier gezeigten Fall zu. In Kombination mit der Messung eines ^{13}C -NMR-Spektrums sowie mit 2D-NMR-Messungen wie COSY, HMBC und HSQC konnten die Signale eindeutig den entsprechenden Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Beispielsweise ist zu bemerken, dass Wasserstoffatom F sowohl mit der benachbarten Methylgruppe (Wasserstoffatome H) als auch mit beiden Wasserstoffatomen B und D, koppelt. Letzteres allerdings aufgrund der Diastereotopizität dieser Kerne jeweils isoliert voneinander, was im Ergebnis ein Aufspaltungsmuster nach qdd ergibt und nicht ein möglicherweise erwartetes qt. Die beiden Wasserstoffatome B und D weisen ein Muster nach ddd auf. Dies ist in der Kopplung mit F und C begründet, sowie jeweils in einer geminalen Kopplung von $J = 15,6$ Hz. Eine ähnliche geminale Kopplung von $J = 11,9$ Hz tritt für die Wasserstoffatome E und G auf. In diesem Fall sind diese beiden Wasserstoffatome ebenfalls aufgrund der Rotationsbarriere unterscheidbar. Diese wird vermutlich maßgeblich von dem unmittelbar benachbarten kondensierten Benzolring beeinflusst, denn die Wasserstoffatome C scheinen äquivalent zu sein. Deren komplexe Multiplizität ist durch Kopplungen zu den Wasserstoffatomen B, D, E und G charakterisiert und wird als Multiplett (m) beschrieben. Die Wasserstoffatome

des Benzolrings A und die der Methylgruppe H werden durch die beschriebenen Effekte weniger stark beeinflusst. Diese weisen eine chemische Verschiebung sowie eine Multiplizität auf, wie sie typischerweise für Gruppen in einer solchen strukturellen Umgebung zu erwarten sind.

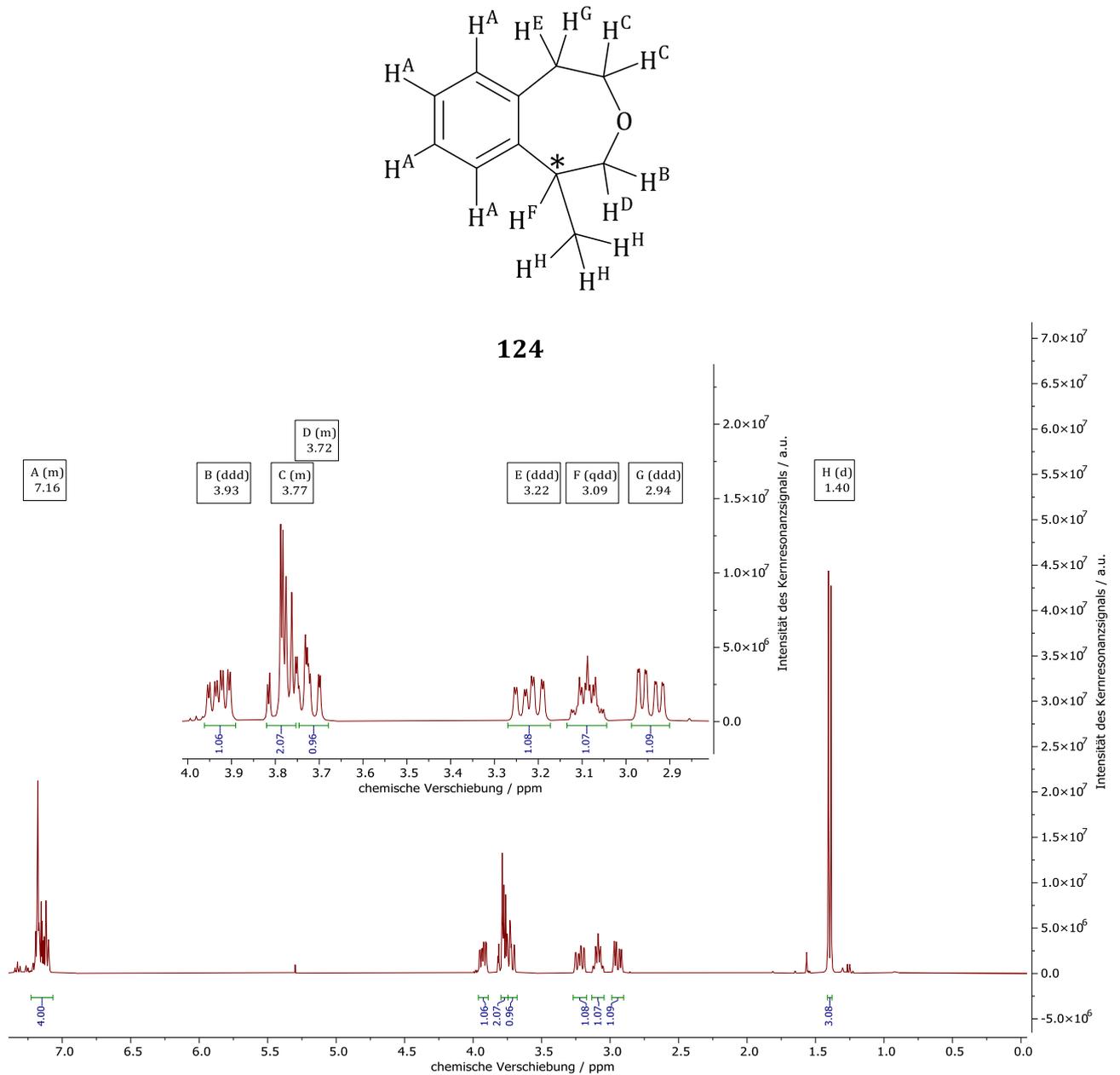


Abbildung 57: Strukturformel mit Wasserstoffatomen (oben) und ¹H-NMR-Spektrum (unten) von **124**; vergrößerter Bereich zwischen 2,8 und 4,0 ppm.

5. Photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylchloriden

5.1 Einführung und Arylradikalquellen

Die reduktive Aktivierung organischer Moleküle ist ein wichtiger mechanistischer Schritt in der präparativen organischen Chemie. Häufig werden Substrate erst durch eine Reduktion in derart aktivierte Zustände gebracht, dass sie beispielsweise für Übergangsmetallkatalysierte Prozesse greifbar werden. Dieser initiale Teilschritt bringt die Abfolge weiterer mechanistischer Teilschritte der Synthese in Gang und eröffnet so vielfältige Applikationen.

Die Photoredoxkatalyse ist für diese Aufgabe durch die Möglichkeit eines Einelektronentransfers prädestiniert. Durch die Umwandlung von Lichtenergie in chemisches Redoxpotential eröffnet die Photoredoxkatalyse Reaktionen zur Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen. Allerdings ist das erzeugte chemische Redoxpotential durch die Energie des absorbierten Photons limitiert. So liefert beispielsweise ein „grünes“ Photon einer Wellenlänge von 525 nm eine maximale Triebkraft von lediglich 2,4 eV, während ein „UV-A“ Photon einer Wellenlänge von 365 nm eine Energie von 3,4 eV trägt. Typischerweise ist aber nicht die gesamte Energie des absorbierten Photons als chemisches Redoxpotential nutzbar, da ca. 25-50 % in alternativen Kanälen, wie der Schwingungsrelaxation, der Inneren Umwandlung (IC) oder während der Interkombination (ISC), dissipiert.^[156-157] Aus diesem Grund bleiben viele Substrate bei der Verwendung von herkömmlichen Photoredoxkatalysatoren für eine reduktive Aktivierung ausgeschlossen. Die in dieser Arbeit bereits thematisierten Photoredoxkatalysatoren der Arylphenothiazin-Klasse zeichnen sich durch eine außergewöhnlich effiziente Nutzung der Lichtenergie aus. So ist der Photokatalysator **2** bei einer Bestrahlung mit 365 nm und einem erreichten Redoxpotential von -2,9 V vs. SCE in der Lage, etwa 85 % der eingebrachten Lichtenergie in chemisches Redoxpotential umzuwandeln.

Diese Eigenschaft ist für die photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylhalogeniden interessant. Die Aktivierung dieser Moleküle ist nicht zuletzt deshalb von großer Bedeutung, da die Aromatenchemie ein bedeutender Bestandteil der modernen Synthesechemie ist. Substitutionsreaktionen und Kreuzkupplungen bilden typischerweise die Werkzeuge dieser Disziplin der organisch-synthetischen Chemie. Für

eine photoredoxkatalytische Herangehensweise an diese Art der Bindungsknüpfung werden verschiedene reduktiv spaltbare Arylradikalquellen als Edukte verwendet. Dabei handelt es sich um Substrate, welche durch Reduktion homolytisch in eine, oftmals negativ geladene Abgangsgruppe und ein hochreaktives Arylradikal gespalten werden. Abbildung 58 zeigt einige der geläufigen reduktiv spaltbaren Arylradikalquellen.^[158-160]

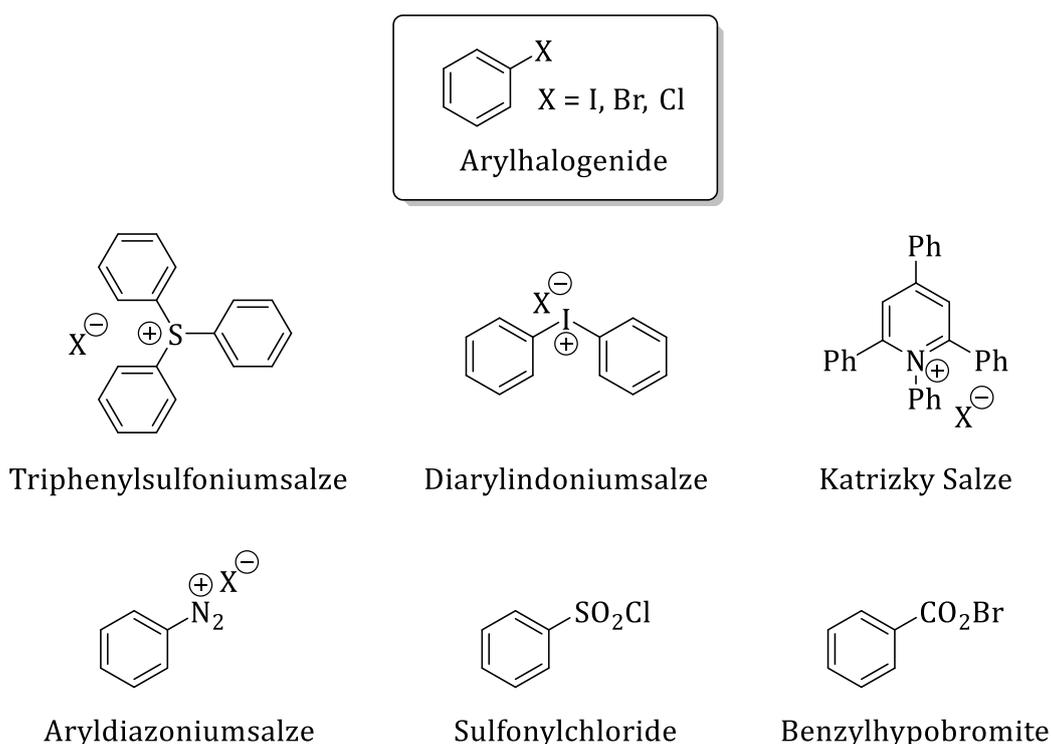


Abbildung 58: Zusammenstellung reduktiv spaltbarer Arylradikalquellen.

Arylhalogenide erweisen sich im direkten Vergleich mit anderen Arylradikalquellen als überlegen, da ihre Nutzung eine Reihe von entscheidenden Vorteilen mit sich bringt. So sind sie als viel genutzter Synthesebaustein meist kostengünstig kommerziell erhältlich, müssen nicht aufwändig synthetisiert werden. Des Weiteren sind sie größtenteils luft-, licht- und temperaturstabil, was eine einfache Lagerung der Substanzen zulässt. Zusätzlich weisen sie eine enorme Vielfältigkeit ihrer Substitutionsmuster und Funktionalisierungen auf. Arylchloride machen mit 1,5 Millionen Verbindungen 67 % der kommerziell verfügbaren Arylhalogenide aus, weshalb ihre photoredoxkatalytische Aktivierung besonders erstrebenswert ist.^[161]

Die große Herausforderung bei der Verwendung dieser Substratklasse ist die hohe Aktivierungsbarriere der C(sp²)-Cl-Bindung. Die C(sp²)-Cl-Bindung ist mit rund 97 kcal/mol gegenüber der C(sp²)-Br- (84 kcal/mol) und der C(sp²)-I-Bindung (67 kcal/mol) die stabilste unter den Arylhalogeniden.^[162] Dies schlägt sich auch in den entsprechenden Reduktionspotentialen nieder: Das Reduktionspotential von Chlorbenzol beträgt -2,8 V vs. SCE. In Abbildung 59 sind die verschiedenen Arylradikalquellen und einige Photoredoxkatalysatoren, nach ihrem Redoxpotential geordnet, dargestellt.^[76-77, 156] Es ist zu erkennen, dass der Photoredoxkatalysator **2** für eine photokatalytische Aktivierung von Chlorbenzol qualifiziert ist.

stark reduzierende Arylphenothazine

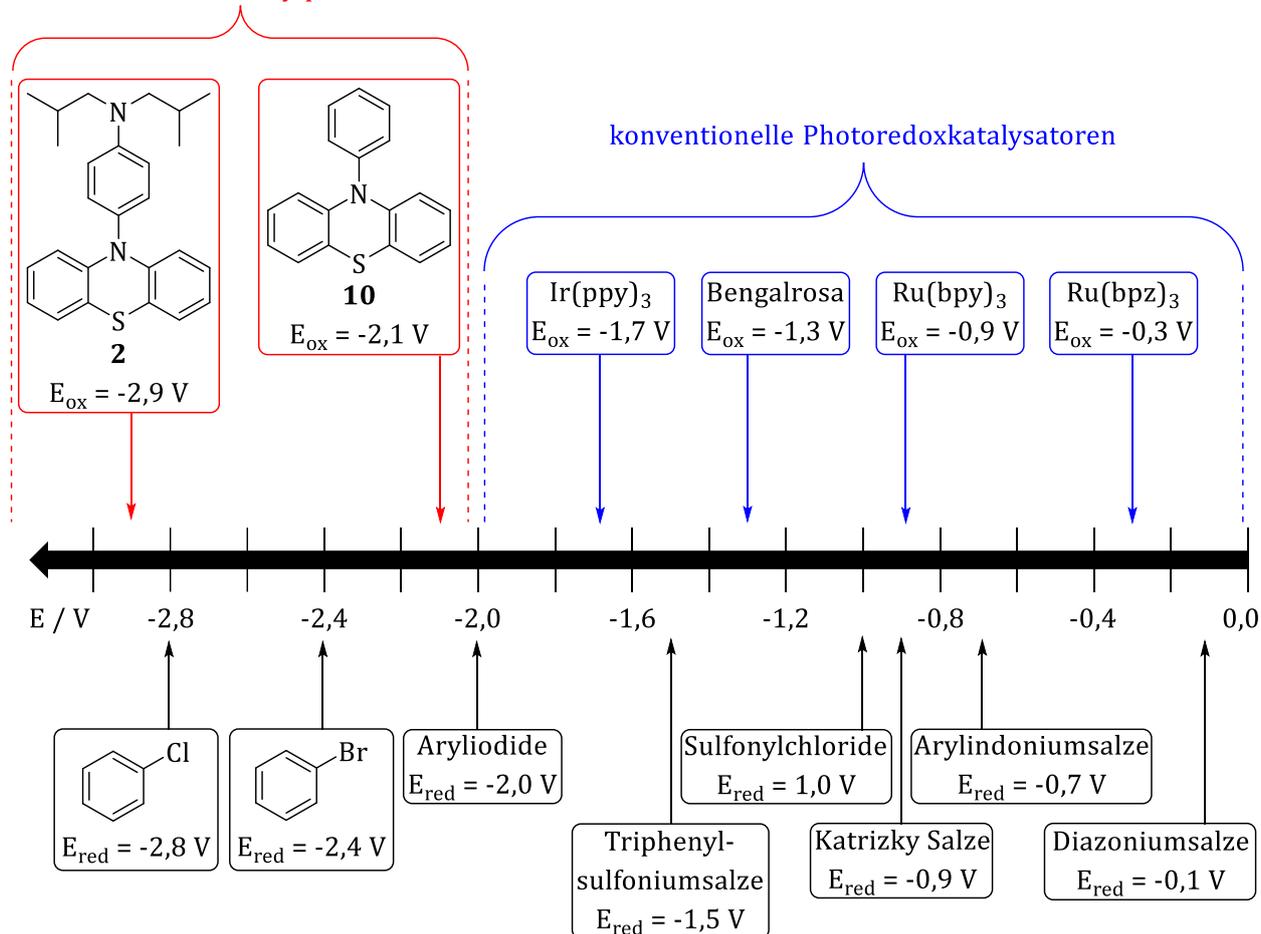


Abbildung 59: Übersicht der elektrochemischen Potentiale verschiedener reaktiv spaltbarer Arylradikalquellen und einiger kompatibler Photoredoxkatalysatoren.^[76-77, 156] Die Potentiale sind Mittelwerte typischer Redoxpotentiale der jeweiligen Verbindungsklasse (ausgenommen Chlor- und Brombenzol).

5.2 Literaturüberblick zur Aktivierung von Arylchloriden

Unterschiedliche Forschungsgruppen haben sich in der jüngeren Vergangenheit der photoredoxkatalytischen Aktivierung von Arylhalogeniden gewidmet. Auch aktuell bearbeiten einige Gruppen intensiv dieses kompetitive Forschungsfeld, wobei verschiedene Herangehensweisen zur Bewältigung der sehr hohen Reduktionspotentiale genutzt werden. Die Entwicklungen der letzten Jahre sind in Abbildung 60 zusammengefasst. [84, 90, 156, 163-169]

2014	• KÖNIG et al.	EWG-Arylchloride	PBI-conPET ^[84]
2015	• READ DE ALANIZ et al.	EWG-Arylchloride	PPTA ^[90]
2016	• KÖNIG et al. • READ DE ALANIZ et al.	Arylbromide Aryliodide+Arylbromide	Rh6G ^[163] PPTA ^[164]
2017	• KÖNIG et al.	Arylchloride	Rh6G+LnI ₂ ^[165]
2019	• JUI et al.	Aryliodide	PPTA ^[166]
2020	• MARDER et al. • LARIONOV et al.	Arylchloride Arylchloride	Ni(IMes) ₂ Cl-conPET ^[167] MePTA / HPTA ^[168]
2021	• WU et al. • WICKENS et al.	Arylchloride Arylchloride	3CzIPN-conPET ^[156] 4DPAIPN-conPET ^[169]

Abbildung 60: Zeitlicher Überblick zu Entwicklungen bei der photoredoxkatalytischen Aktivierung von Arylhalogeniden. Forschungsgruppe (links), umgesetzte Arylhalogenide (mitte), verwendeter Photoredoxkatalysator / Katalysekonzept (rechts).

Dabei haben sich die Reduktionspotentiale der umgesetzten Substrate und damit die Anforderungen an das Katalysatorsystem sukzessive gesteigert. Die Gruppen um BURKARD KÖNIG und JAVIER READ DE ALANIZ haben mit Arylchloriden mit stark elektronenziehenden Substituenten (*electron withdrawing groups*, EWG) und somit vergleichsweise niedrigem Reduktionspotential begonnen.^[84, 90] Nach Aryliodiden^[164, 166] und Arylbromiden^[163-164] können heute verschiedene Arylchloride, auch mit stark elektronenschiebenden

Gruppen, aktiviert werden.^[156, 165, 167-169] Die Notwendigkeit komplexer Katalysekonzepte verdeutlicht die Schwierigkeit dieses Unterfangens. So ist auffällig, dass für die Aktivierung von Arylchloriden entweder mit einem Zweiphotonenprozess nach dem conPET-Prinzip (siehe Kap. 2.4.2) oder mit Zusatz sehr teuren Lanthanoid-Cokatalysatoren gearbeitet werden muss.^[84, 156, 165, 167, 169]

Neben der Vermeidung der Metallkatalyse nutzt die in dieser Arbeit entwickelte photoredoxkatalytische Methode zur Aktivierung von Arylchloriden einen Einphotonenprozess. Dadurch ist diese Methode deutlich effizienter, was die Nutzung der aufgewendeten Lichtenergie angeht, weshalb vermutlich auch die Reaktionsquantenausbeute höher ausfällt. So können, wie nachfolgend geschildert, vergleichbare Ausbeuten, auch bei Verwendung von Lichtquellen geringerer Strahlungsleistung, erreicht werden. In der Literatur kommen zu diesem Zweck meist mehrere LEDs mit einer elektrischen Gesamtleistung von 30 - 80 W zum Einsatz. Dagegen konnten im Rahmen dieser Arbeit Katalysen in äquivalenter Ansatzgröße mit einer LED mit einer elektrischen Leistung von 1 W durchgeführt werden, die eine gemessene Strahlungsleistung von 50 - 75 mW liefert.

5.3 Photoredoxkatalytische Borylierung

5.3.1 Reaktion und postulierter Mechanismus

Nach der Reduktion und der homolytischen Bindungsspaltung der C(sp²)-Cl-Bindung steht ein hoch reaktives Arylradikal zur Verfügung. Dieses kann für verschiedene synthetische Zwecke genutzt werden, da es von diversen Reaktionspartnern abgefangen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Reaktionstypen untersucht. Die photoredoxkatalytische Borylierung wurde dabei als erstes betrachtet, da Bis(pinakolato)diboron **129** Arylradikale schnell abfangen kann und sich die unmittelbare Produktbildung erfolgt. Dies eignet sich gut, um eine Aktivierung des Arylchlorids nachzuweisen. Zusätzlich sind solche Borylierungsreaktionen auch synthetisch von großer Bedeutung, da sie Zugang zu Arylboronsäureestern liefern. Diese stellen die Edukte für wichtige Kreuzkupplungsreaktionen wie die SUZUKI-MIYAUURA-, die CHAN-LAM- und die LIEBESKIND-SROGL-Kupplung dar.

Um die Reaktionsbedingungen optimieren zu können, wurde zu Beginn Chlorbenzol **128** als Substrat verwendet. Dieses wird in Gegenwart von Bis(pinakolato)diboron **129** und dem Arylphenothiazin **2** bei Bestrahlung mit einer 365 nm-LED zum Phenylboronsäurepinakolester **130** umgesetzt.

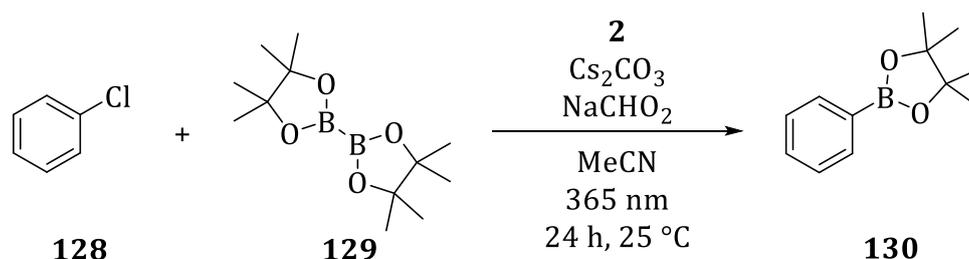


Abbildung 61: Photoredoxkatalytische Borylierung von Chlorbenzol **128** zu Phenylboronsäurepinakolester **130** unter Verwendung des Arylphenothiazins **2** als Photoredoxkatalysator.

Anhand dieses Substrats wurden auch verschiedene Kontrollreaktionen durchgeführt, wodurch einige Hinweise auf den Mechanismus erhalten werden konnten (siehe Tab. 4). Der genaue Mechanismus der Reaktion unter diesen Bedingungen, beziehungsweise die exakte Rolle möglicher Additive wird in der Literatur diskutiert und ist noch nicht abschließend geklärt.

Tabelle 4: Übersicht verschiedener Variationen abweichend von den Standardbedingungen für die Reaktion in Abbildung 61.

	Variation	Ausbeute
1	-	87 %
2	12 statt 2	57 %
3	10 statt 2	43 %
4	Kein PRK	20 %
5	Kein NaCHO ₂	54 %
6	Kein Cs ₂ CO ₃	0 %

Unter Standardbedingungen (Eintrag 1) konnten bei dieser Reaktion 87 % Ausbeute erzielt werden. Es zeigt sich, dass der Photoredoxkatalysator **2** auch in dieser Reaktion die höchste katalytische Aktivität aufweist (Vergleich Eintrag 1 mit 2 und 3), weshalb dieser für alle nachfolgenden Reaktionen verwendet wurde. Ohne die Verwendung eines Photoredoxkatalysators wurden noch 20 % Ausbeute erreicht (Eintrag 4). Vermutlich lässt sich Bis(pinakolato)diboron **129** beziehungsweise dessen Addukte mit Reaktionsadditiven durch die Bestrahlung mit UV-A-Licht spalten, sodass möglicherweise eine radikalische Kettenreaktion in Gang gerät. Wurde kein Natriumformiat **131** zugesetzt, so sank die Ausbeute auf 54 % (Eintrag 5). Dies spricht dafür, dass Natriumformiat **131** zwar nicht zwingend notwendig, jedoch aber förderlich für den Reaktionsablauf ist. Typischerweise wird es als Opferreagenz eingesetzt, um den Rückelektronentransfer im Katalysezyklus zu sichern.^[166] Bei Verzicht auf Caesiumcarbonat **132** ist keinerlei Ausbeute zu detektieren (Eintrag 6). Das bedeutet, dass das Carbonat **132** eine entscheidende Rolle während der Reaktion einnimmt. Vermutlich trägt es durch Koordination oder Bindung an eines der beiden Boratome zu einer erhöhten Reaktivität des Bis(pinakolato)diborons **129** bei.^[159, 170] Für gewöhnlich wird eine solche Aktivierung des Bis(pinakolato)diborons **129** durch Zusatz von 4-Cyanopyridin bewerkstelligt, worauf aber bei Verwendung der hier vorgestellten Methode verzichtet werden kann.^[156]

Zusammenfassend lässt sich für die Reaktion der in Abbildung 62 dargestellte Mechanismus postulieren.

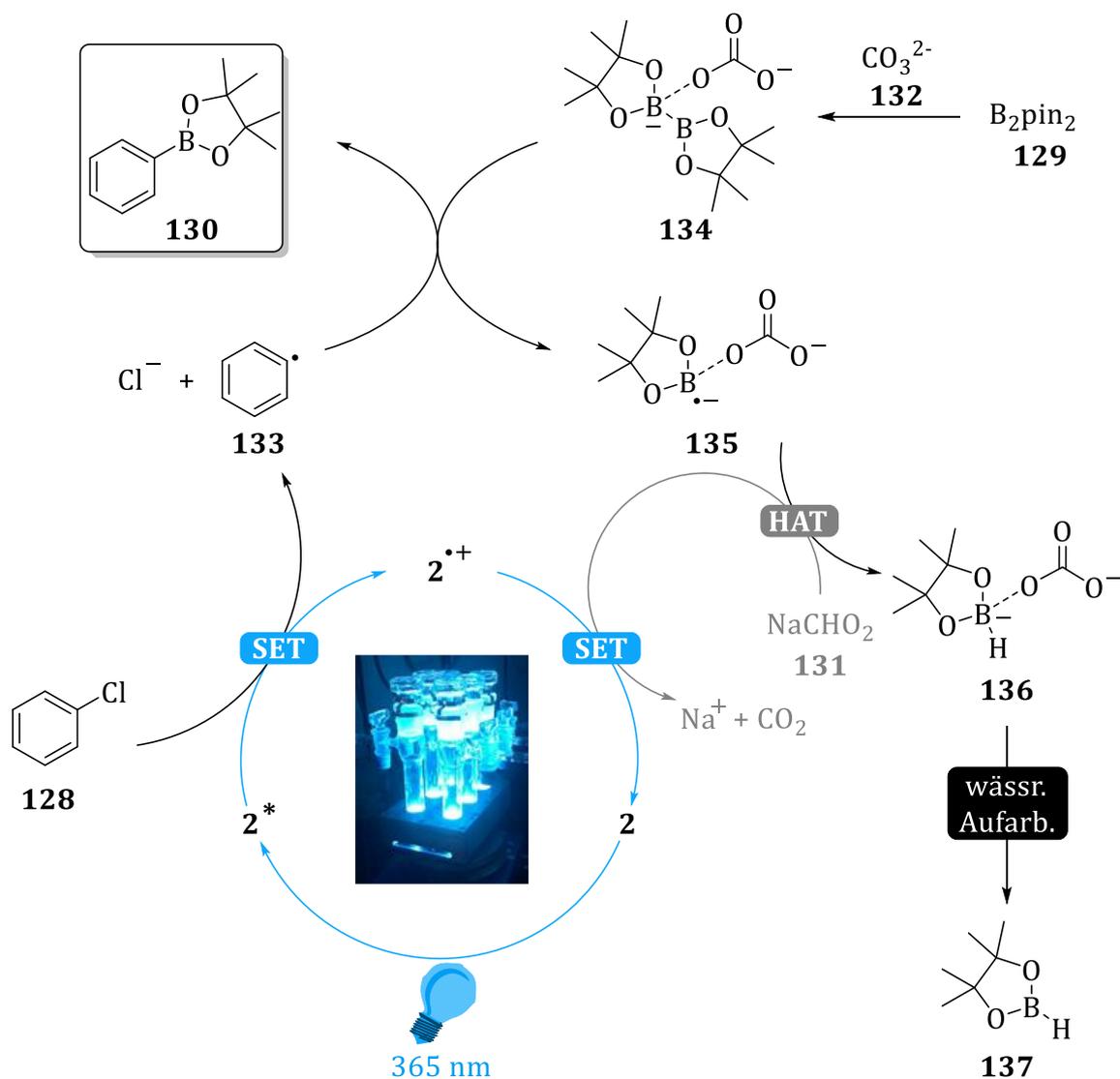


Abbildung 62: Postulierter Mechanismus für die photoredoxkatalytische Borylierung von Arylchloriden, am Beispiel der Reaktion von Chlorbenzol **128** zu Phenylboronsäurepinakolester **130**.

Nachdem der Photoredoxkatalysator **2** durch Belichtung mit einer 365 nm-LED angeregt wurde, ist er in der Lage das Substrat **128** über einen Einelektronentransfer zu reduzieren. Er selbst wird dabei zum entsprechenden Radikalkation **2+** oxidiert. Das durch die homolytische Spaltung der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Cl}$ -Bindung entstandene Phenylradikal **133** reagiert mit der Diboronspezies **134**, welche zuvor durch eine Koordination des Carbonats **132** an das Bis(pinakolato)diboron **129** entstanden ist. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ^{11}B -NMR-Studien konnte nach Zugabe von Cs_2CO_3 **132** zu einer

B₂pin₂-Lösung eine zweite ¹¹B-Spezies beobachtet werden, was eine solche Aktivierung des Bis(pinakolato)diborons **129** impliziert. Während der Reaktion von **133** mit **134** wird neben Phenylboronsäurepinakolester **130** als Reaktionsprodukt auch die anionische Radikalspezies **135** gebildet. Dies kann in einem Zyklus bestehend aus einem Wasserstoffatomtransfer (HAT) und einem Einelektronentransfer mit Natriumformiat **131** reagieren und **136** bilden. Dieses wird während der nachfolgenden wässrigen Aufarbeitung hydrolysiert und ergibt Pinakolboran **137**, welches mittels NMR-Spektroskopie als Nebenprodukt der Reaktion nachgewiesen wurde. **135** kann aber vermutlich auch direkt im Rahmen des Rückelektronentransfers des Katalysezyklus von **2**⁺ oxidiert werden. Dies würde erklären, wie die Ausbeute von 54 % ohne die Verwendung von Natriumformiat **131** zustande kommt.

5.3.2 Substratbreite

Die photoredoxkatalytische Borylierung mit dem Arylphenothiazin **2** lässt einige Variationen des aromatischen Substitutionsmusters zu. Bei sechs der zehn Produkte konnten Ausbeuten von > 80 % erreicht werden (Abb. 63).

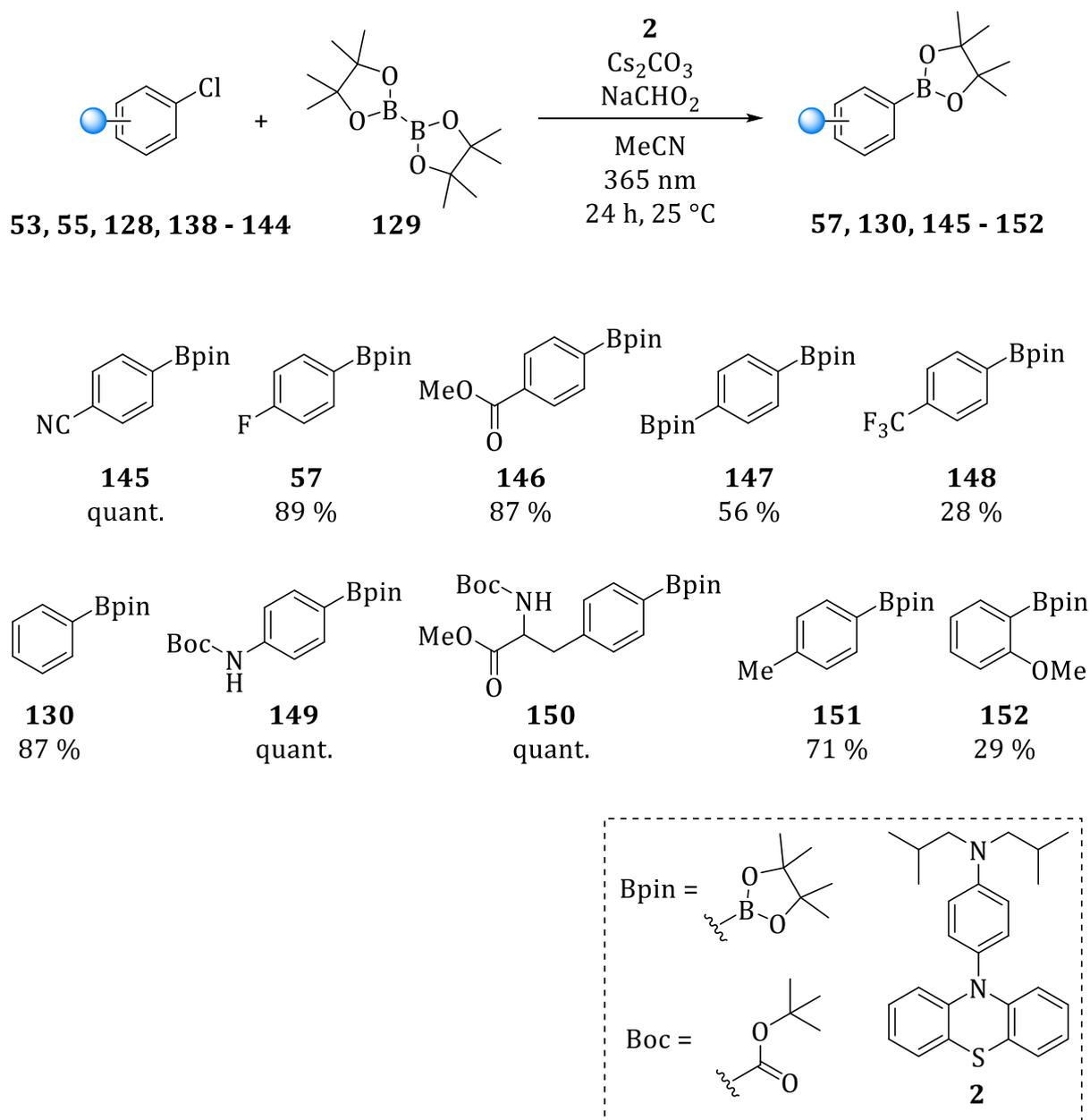


Abbildung 63: Photoredoxkatalytische Borylierung von Arylchloriden zu verschiedenen Arylboronsäurepinakolestern.

Elektronenziehende Gruppen wie Cyano- (**145**), Fluoro- (**57**) und Estergruppen (**146**) werden mit Ausbeuten zwischen 87 % und quantitativer Ausbeute dabei besonders gut toleriert.

Produkt **147** konnte in 56 % Ausbeute erhalten werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es sich um eine Zweifachborylierung ausgehend von 1,4-Dichlorbenzol handelt. Diese Reaktion zeigt somit die simultane Toleranz zweier funktioneller Gruppen. Einerseits wird bei der ersten Borylierung die Anwesenheit eines weiteren Chlorosubstituenten toleriert und andererseits stört die eingeführte Bpin-Gruppe bei der zweiten Borylierung nicht.

Produkt **148** konnte lediglich in einer Ausbeute von 28 % gewonnen werden. Dies ist vermutlich auf die bekannte Hydrolyseempfindlichkeit der Trifluormethylgruppe zurückzuführen.^[18, 171] Obwohl dies während der Reaktion unproblematisch ist, könnte diese Labilität zur vergleichsweise niedrigen Ausbeute beitragen, da die Reaktionslösungen vor einer kernresonanzspektroskopischen Ausbeutebestimmung wässrig aufgearbeitet wurden (Erläuterung Ausbeutebestimmung siehe Kap. 9).

Chlorbenzol konnte mit 87 % Ausbeute zu Phenylboronsäurepinakolester **130** umgesetzt werden (siehe Tab. 4).

Eine Umsetzung von 4-Chloranilin gelang nicht, weshalb die Vermutung nahe lag, freie Aminogruppen störten bei der Reaktion. Aus diesem Grund wurde die Aminogruppe durch *tert*-Butylcarbonyl (Boc) geschützt. Das geschützte Substrat konnte quantitativ zum Produkt **149** boryliert werden.

Auch das methyl- und boc-geschützte Chlorderivat der Aminosäure Phenylalanin konnte photoredoxkatalytisch aktiviert und das Produkt **150** quantitativ erhalten werden.

Bei 4-Chlortoluol als Substrat wird die Elektronendichte, im Vergleich zu Chlorbenzol, leicht erhöht und damit das Reduktionspotential nochmals negativer. Mit einem Potential von -2,84 V vs. SCE liegt dieses Substrat schon nahe am Oxidationspotential des Photoredoxkatalysators **2**. Ungeachtet dessen kann Produkt **151** in einer guten Ausbeute von 71 % erhalten werden.

Bei 2-Chloranisol fällt der Unterschied zu Chlorbenzol stärker ins Gewicht. Produkt **152** konnte lediglich in einer Ausbeute von 29 % erhalten werden. Aufgrund des stark elektronenschiebenden +M-Effektes der Methoxygruppe liegt das Reduktionspotential bei diesem Substrat bei ca. -2,90 V vs. SCE. Eine solche geringe Differenz zum Oxidationspotential von **2** sorgt nach REHM-WELLER für eine sehr geringe enthalpische Begünstigung der Reaktion. Bei einer solch schwach exergonischen Reaktion kommt es nach MARCUS auch zu einem Einbruch der Reaktionsgeschwindigkeit des Elektronentransfers. Kombiniert führen beide Effekte zu einer verminderten Ausbeute.

5.4 Photo-ARBUSOV-Reaktion

5.4.1 Reaktion und postulierter Mechanismus

Die photoredoxkatalytisch erzeugten Arylradikale können zusätzlich auch durch dreiwertige Phosphite abgefangen werden. Phosphorylierungsreaktionen dieser Art werden auch ARBUSOV-Reaktionen genannt.^[172-173] Obwohl in der ursprünglichen ARBUSOV-Reaktion die Trialkylphosphite mit Alkylhalogeniden in einem S_N2 -Mechanismus umgesetzt werden, ist auch die Reaktion mit Arylhalogeniden unter diesem Namen geläufig. Produkt dieser Reaktion ist die Stoffklasse der Phosphonate. Diese Verbindungen kommen als Edukt in der wichtigen HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Olefinierung zum Einsatz und sind deshalb von großer Bedeutung.^[174-177] Von besonderem synthetischem Interesse sind allerdings Arylphosphonate. Ihre Relevanz ist nicht zuletzt aufgrund wichtiger Durchbrüche in der Katalysatorforschung in Bezug auf die Erforschung von Phosphinliganden der nächsten Generation noch weiter gestiegen. Arylphosphonate bilden die entscheidenden Vorläufermoleküle dieser Liganden und lassen sich durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) leicht in diese überführen.^[178-179] Da ein klassischer S_N2 -Mechanismus bei der Verwendung von Arylhalogeniden nicht in Frage kommt kann die ARBUSOV-Reaktion nicht für die Synthese von Arylphosphonaten herangezogen werden. Etablierte Syntheserouten verlaufen für gewöhnlich über GRIGNARD-Reaktionen oder die palladiumkatalysierte HIARO-Kreuzkupplung.^[180-181] Die erste photochemische Variante der ARBUSOV-Reaktion wurde 1966 von GRIFFIN et al. vorgestellt und von verschiedenen Gruppen bis heute weiterentwickelt.^[163, 182-183]

In Abbildung 64 ist der postulierte Mechanismus der in dieser Arbeit durchgeführten photokatalytischen Variante der ARBUSOV-Reaktion dargestellt. Bereits in der Literatur vorgeschlagene Mechanismen zu dieser Reaktion wurden an das hier verwendete Reaktionsprotokoll adaptiert.^[163]

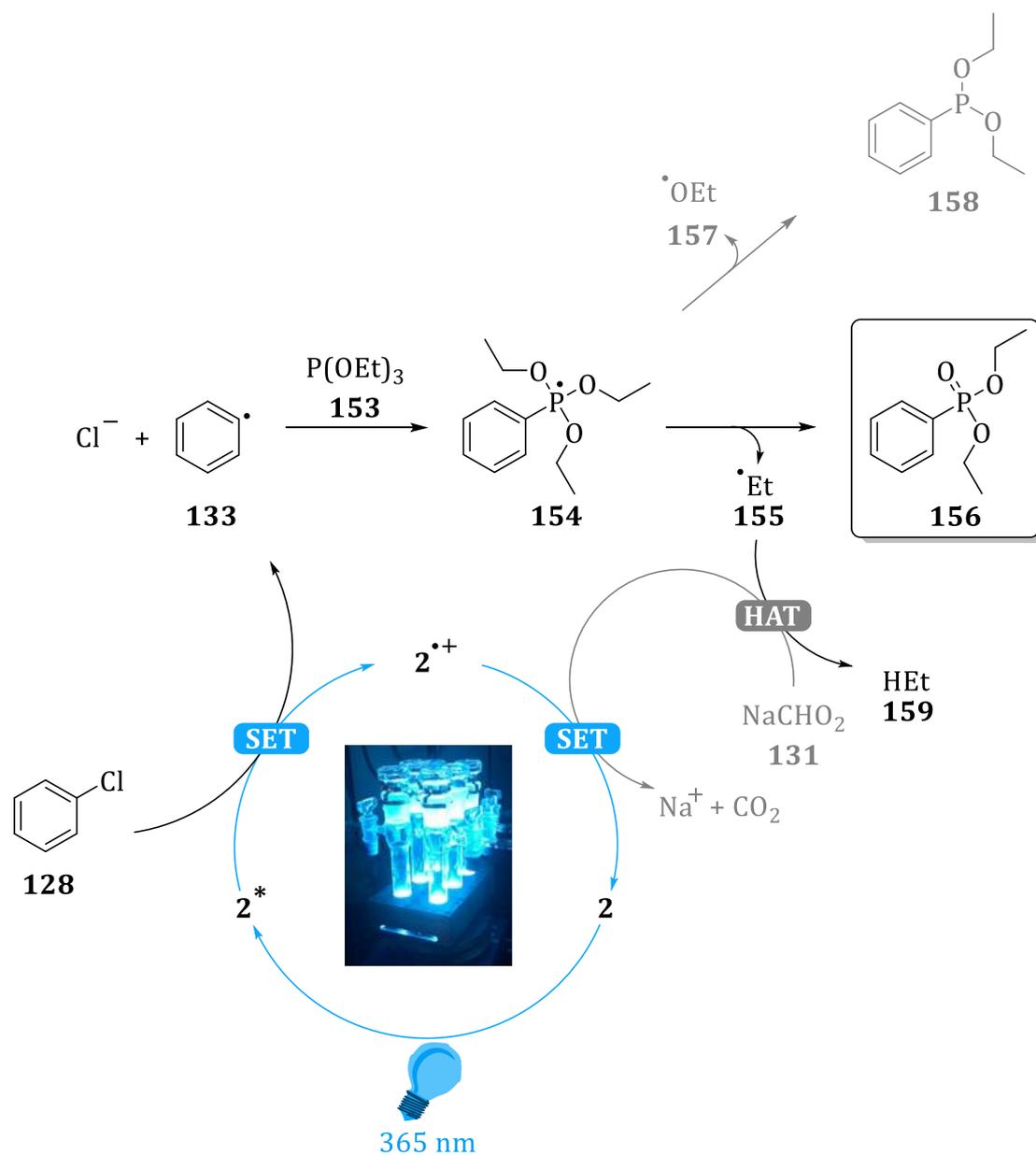


Abbildung 64: Postulierter Mechanismus für die Photo-ARBUSOV-Reaktion von Arylchloriden, am Beispiel der Reaktion von Chlorbenzol **128** zu Diethylphenylphosphonat **156**.

Analog zur bereits thematisierten Borylierungsreaktion wird auch hier ein Phenylradikal **133** nach Reduktion des Substrats **128** durch den Photoredoxkatalysator **2** gebildet. Das Phenylradikal wird vom hier verwendeten Triethylphosphit **153** abgefangen, um das intermediäre Radikal **154** zu bilden. Dieses kann nachfolgend in zwei verschiedenen Fragmentierungskanälen zerfallen. So kann ein Ethylradikal **155** abstrahiert werden, was zur Bildung des gewünschten Diethylphenylphosphonats **156** führt.^[163] Andererseits ist aber auch eine Abstraktion eines Ethoxyradikals **157** möglich, was die Entstehung von Diethylphenylphosphonit **158** zur Folge hat. **158** und seine entsprechenden Derivate

wurden bei allen durchgeführten Photo-ARBUSOV-Reaktionen als Nebenprodukte in Chromatogrammen der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung beobachtet. Die beiden abstrahierten Radikalspezies **155** und **157** reagieren nun vermutlich in einem Wasserstoffatomtransfer mit dem Additiv Natriumformiat **131**, um den Katalysezyklus mit einem SET zu schließen. Aus den beiden Radikalen entsteht Ethanol beziehungsweise Ethan **159** wobei letzteres aus dem Reaktionsgemisch ausgast und somit das chemische Gleichgewicht zugunsten dieses Fragmentierungskanals und der Produktbildung beeinflusst.

5.4.2 Substratbreite

Im Vergleich zur photoredoxkatalytischen Borylierung verlief die Photo-ARBUSOV-Reaktion mit geringeren Ausbeuten. Als Gegenmaßnahme wurde deshalb die Belichtungsdauer der Reaktion auf 65 h verlängert. Die erhaltenen Produkte sind mit ihren jeweiligen Ausbeuten in Abbildung 65 dargestellt.

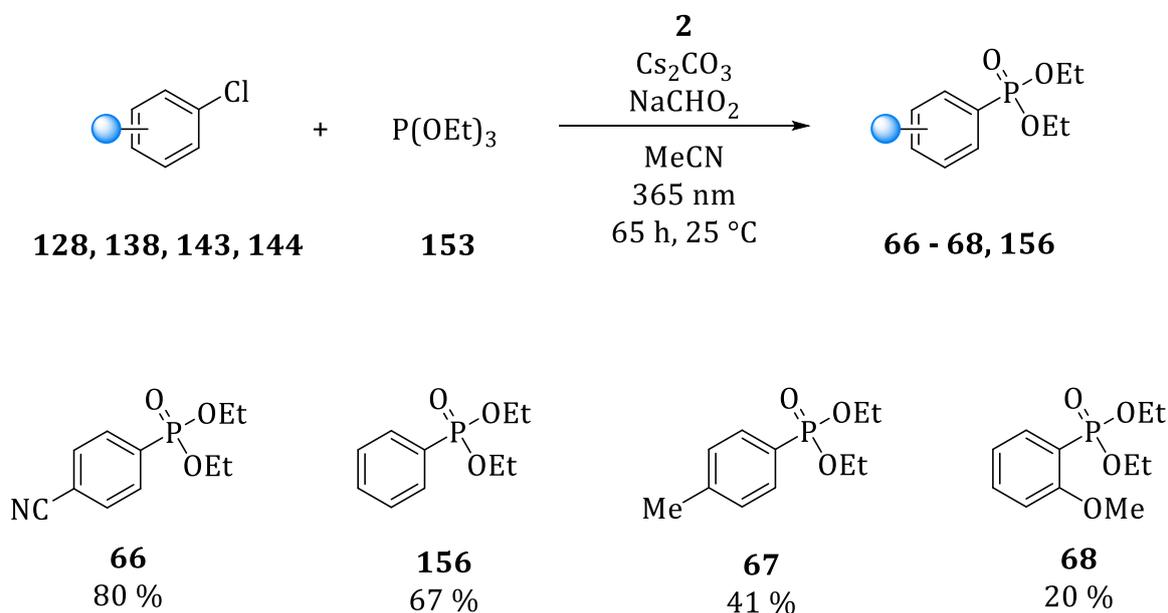


Abbildung 65: Photo-ARBUSOV-Reaktion von Arylchloriden zu verschiedenen Diethylarylyphosphonaten.

Die Produkte **66 – 68** und **156** konnten in Ausbeuten von 20 – 80 % gewonnen werden. Hierbei zeigt sich eine deutliche Korrelation zwischen erhaltener Ausbeute und vorliegender Elektronendichte im aromatischen System. So liegt die Ausbeute des elektronenarmen Produkts **66** bei 80 %, während die Ausbeute des elektronenreichen

Produkts **68** 20 % beträgt. **156** und **67** liegen mit ihren Ausbeuten von 67 % und 41 %, entsprechend dem Trend, dazwischen.

Wie bereits analog bei der photoredoxkatalytischen Borylierung besprochen, hängt die Elektronendichte der Systems mit dem Reduktionspotential der Verbindung zusammen. Entsprechend der elektronischen Eigenschaften der Substituenten am aromatischen System können die Substrate aktiviert werden. Die Substituentenparameter nach HAMMETT σ quantifiziert die Stärke elektronenschiebender beziehungsweise elektronenziehender Substituenteneffekte.^[184-185] Dabei erhalten elektronenziehende Gruppen ein positives Vorzeichen und elektronenschiebende Substituenten ein negatives Vorzeichen. In Abbildung 66 sind die Ausbeuten der photoredoxkatalytischen Borylierung und die der Photo-ARBUSOV-Reaktion in Zusammenhang mit dem HAMMETT-Substituentenparameter dargestellt. Es zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang, wobei elektronenreiche Aromaten mäßig gute Ausbeuten liefern, welche mit steigendem Wert des HAMMETT- Substituentenparameters ansteigen.

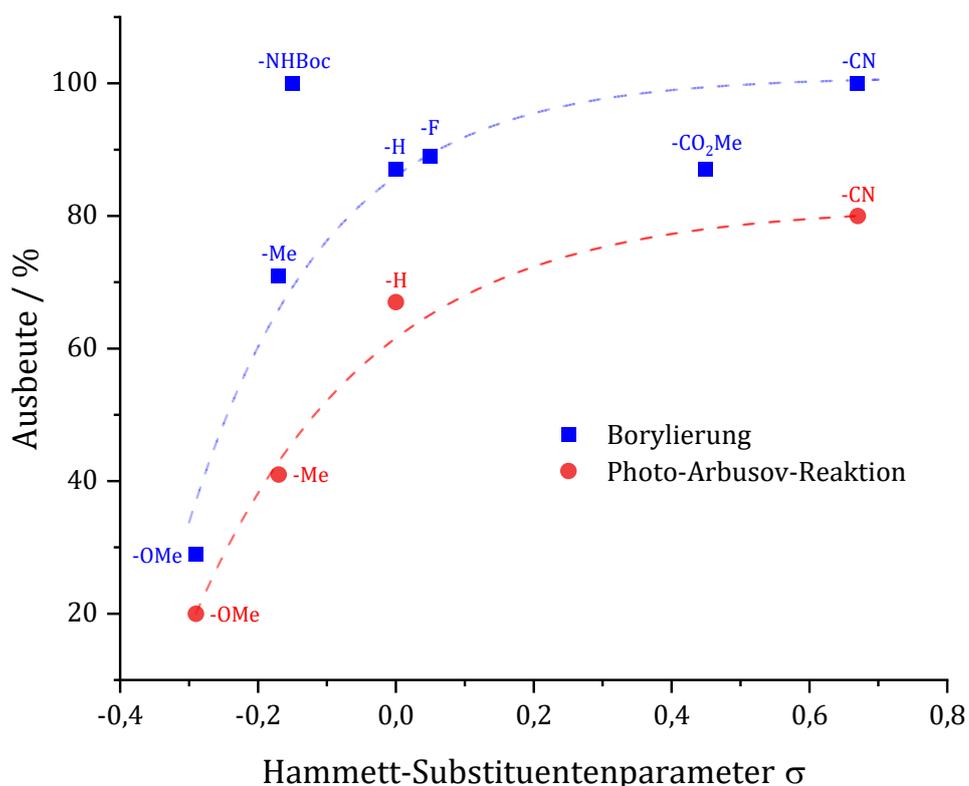


Abbildung 66: Zusammenhang der erhaltenen Ausbeute in photoredoxkatalytischer Borylierung und Photo-ARBUSOV-Reaktion mit dem HAMMETT-Substitutionsparameter σ . Ausbeuten der Substrate mit CF₃- und zweifacher Cl-Substitution stellen aus chemischen Gründen Ausreiserwerte dar und sind deshalb nicht beachtet.

5.5 Photoredoxkatalytische Kreuzkupplung

5.5.1 Reaktion und postulierter Mechanismus

Neben den Reaktionen zu borylierten und phosphorylierten Produkten aus Arylchloriden wurde auch Versuche zu photoredoxkatalytischen Kreuzkupplungsreaktionen unternommen. Kreuzkupplungen sind das vermutlich wichtigste Werkzeug in der präparativen organischen Chemie. In Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen können hiermit neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden und so große Molekülbibliotheken aufgebaut werden. Bis in die 1970er Jahren waren dabei nur unkatalysierte Kupplungen wie beispielsweise die WURTZ- und die ULLMANN-Kupplung bekannt.^[149, 186-187] Aufgrund einer stark eingeschränkten Substratbreite haben diese Kupplungen allerdings nie besondere Bedeutung erreicht. Erst moderne Kreuzkupplungen erzielten den erhofften synthetischen Durchbruch. Hierbei werden neben dem entsprechenden Arylhalogenid für gewöhnlich durch organometallische Gruppen aktivierte Kupplungspartner verwendet. So sind zum Beispiel die Organozinkverbindungen, Organoborane und Organostannane in NEGISHI-, SUZUKI- und STILLE-Kupplungen zu nennen.^[149, 188-191]

In der nachfolgend vorgestellten photoredoxkatalytischen Kreuzkupplung wird der aromatische Kupplungspartner ohne eine metallische Komponente oder eine andere Abgangsgruppe, also gänzlich unaktiviert in die Reaktion eingesetzt. Entsprechend nötige C-H-Aktivierungen gestalten sich bis heute schwierig. Obwohl immer wieder Versuche unternommen werden um diese besser zugänglich zu machen, konnten sich diese Methoden aufgrund meist sehr aufwändigen und teuren Verfahren noch nicht durchsetzen.

Abbildung 67 zeigt den postulierten Mechanismus dieser photoredoxkatalytischen Kreuzkupplungen. Exemplarisch ist Chlorbenzol **128** als Substrat dargestellt. In der Literatur wurden bereits Kupplungen an Pyrrolen mit Phenylradikalen aus Diphenylindoniumsalzen durchgeführt, wobei der dabei vermutete Mechanismus sehr wahrscheinlich ebenfalls auf das hier verwendete System anzuwenden ist.^[158]

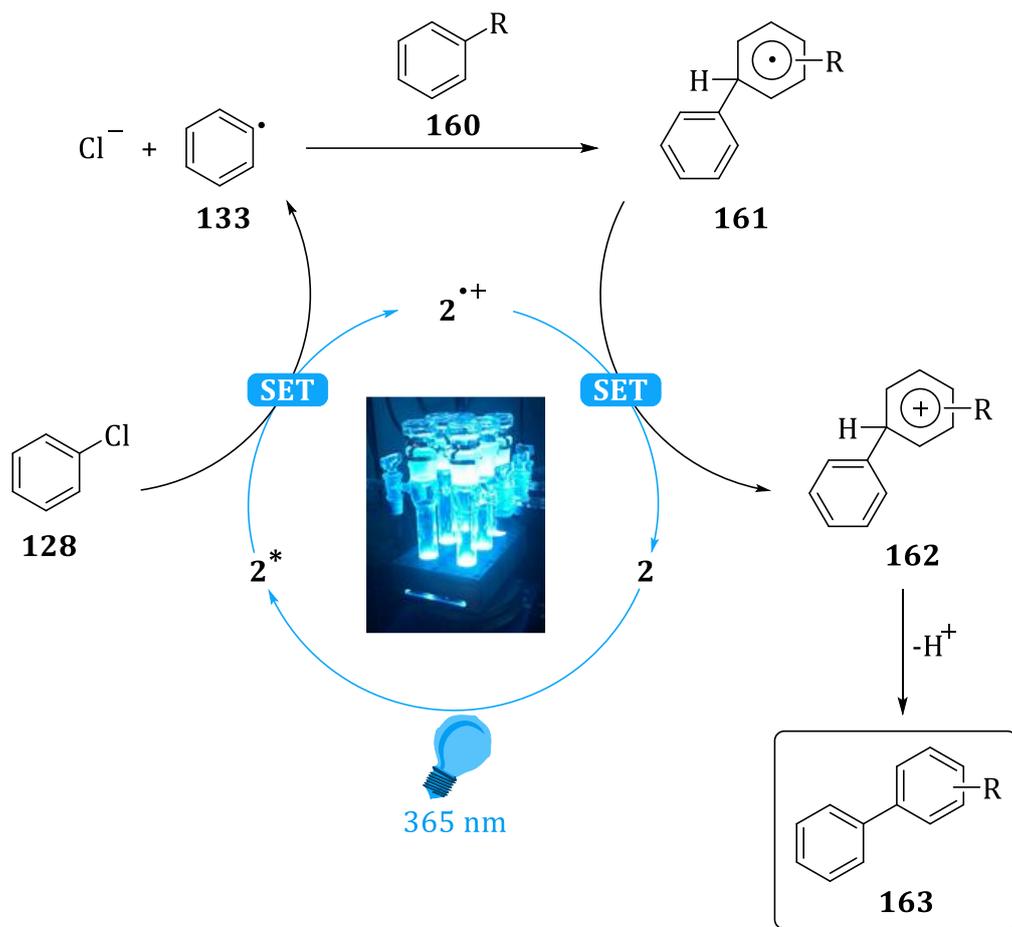


Abbildung 67: Postulierter Mechanismus für die photoredoxkatalytische Kreuzkupplung am Beispiel von Chlorbenzol **127** und einem unaktivierten aromatischen Kupplungspartner **160**.

Wie bei den bereits gezeigten Reaktionsmechanismen zur photoredoxkatalytischen Aktivierung von Arylchloriden entsteht auch hier initial ein Phenylradikal **133** nach Reduktion des Substrats **128** durch den angeregten Photoredoxkatalysator **2**. Die nachfolgende Addition des Phenylradikals an einen aromatischen Kupplungspartner bildet das dearomatisierte Radikal **161**. Dieses kann in einem Elektronenrücktransfer vom Radikalkation des Photoredoxkatalysators **2^{•+}** oxidiert werden, was das Areniumion **162** ergibt. Die Deprotonierung dieses mesomeriestabilisierten σ -Komplexes rearomatisiert das System und ist energetisch deshalb besonders günstig. Resultat dieser Deprotonierung ist das gekuppelte Produkt **163**. Die verwendeten Additive scheinen die Reaktion zwar zu fördern, allerdings konnten in Literatur und eigens durchgeführten Untersuchungen keine Hinweise auf eine Beteiligung der Additive am Mechanismus gefunden werden. Eine genaue Aufklärung der Rolle dieser Stoffe bedarf weiterer Tests, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden.

5.5.2 Substratbreite

Wie bereits erwähnt stellen C-H-Aktivierungen eine große Herausforderung dar. Dies zeigte sich auch in Bezug auf die photoredoxkatalytischen Kreuzkupplungsreaktionen, die bei einer Belichtungsdauer von 65 h in schlechten bis mäßig guten Ausbeuten durchgeführt werden konnten. Die gewählten Reaktionsbedingungen bedürfen also weiterer Optimierung. Nichtsdestotrotz konnten verschiedene Arylchloride aktiviert und mit unaktivierten Aromaten gekuppelt werden. Die erhaltenen Produkte sind mit ihren jeweiligen Ausbeuten in Abbildung 68 dargestellt.

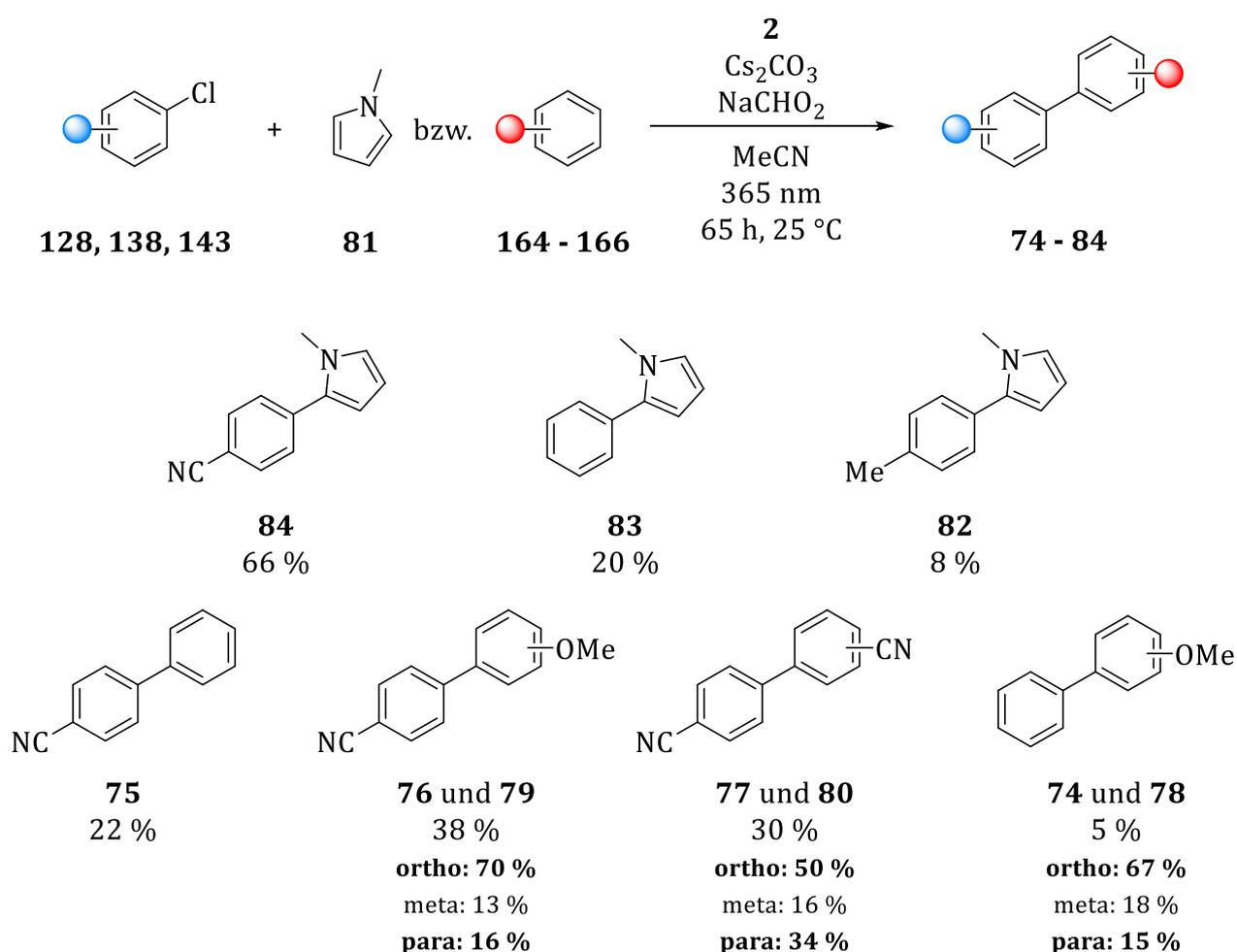


Abbildung 68: Photoredoxkatalytische Kreuzkupplung von Arylchloriden mit unaktivierten aromatischen Kupplungspartnern.

Dabei wurden die drei Arylchloride 4-Chlorbenzonitril **138**, Chlorbenzol **128** und 4-Chlortoluol **143** mit den vier aromatischen Kupplungspartnern **81** und **164 - 166** umgesetzt. Eine Übersicht zu diesen Experimenten bietet Tabelle 5.

Tabelle 5: Zusammenhang der erhaltenen Ausbeuten in photoredoxkatalytischen Kreuzkupplungen mit Elektronendichten der Substrate und Kupplungspartner.

		steigende Elektronendichte		
Arylchlorid		 138	 128	 143
Kupplungs- partner	Arylchlorid			
 81	 138	 84 66 %	 83 20 %	 82 8 %
 164	 138	 79 38 %	 78 5 %	< 5 %
 165	 138	 75 22 %	0 %	0 %
 166	 138	 80 30 %	0 %	0 %

sinkende Elektronendichte

4-Chlorbenzotrifluorid **138** konnte dabei mit allen vier Kupplungspartnern erfolgreich zur Reaktion gebracht werden. So wurde das Kupplungsprodukt mit *N*-Methylpyrrol **81** in guter Ausbeute von 66 % erhalten. Die Kupplungsprodukte mit Anisol **164**, Benzol **165**, und Benzotrifluorid **166** wurden zusätzlich in mäßigen Ausbeuten von 38 %, 22 % und 30 % detektiert.

Chlorbenzol **128** konnte mit lediglich zwei der vier Kupplungspartnern zur Reaktion gebracht werden. Die Kupplung mit *N*-Methylpyrrol **81** ergab eine Ausbeute von 20 %, während die Umsetzung mit Anisol **164** noch 5 % Ausbeute lieferte.

4-Chlortoluol **143** konnte hingegen nur noch mit einem Kupplungspartner umgesetzt werden. Die Kupplung mit *N*-Methylpyrrol **81** ergab eine schlechte Ausbeute von 8 %. Das Kupplungsprodukt der Reaktion mit Anisol **164** konnte in der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie nur in Spuren von < 5 % Ausbeute nachgewiesen werden.

Gesamtheitlich lassen sich also zwei verschiedene Trends beobachten. So zeigt sich zum einen erneut eine Abhängigkeit der erhaltenen Ausbeute zur Elektronendichte des Arylchlorids beziehungsweise den HAMMETT-Werten der Substituenten (siehe Abb. 66). Elektronenärmere Substrate wie 4-Chlorbenzotrifluorid **138** lassen sich demnach aufgrund ihres geringeren Reduktionspotentials am besten aktivieren. Eine umgekehrte Abhängigkeit der Ausbeuten lässt sich bezüglich der verwendeten Kupplungspartner beobachten. So ergeben die Reaktionen mit elektronenreichen Kupplungspartnern die besten Ausbeuten, während sich bei elektronenarmen Kupplungspartnern meist keine Produkte nachweisen lassen. Dieses Phänomen ist vermutlich mit Unterschieden beim Elektronenrücktransfer der dearomatisierten Radikale auf das Radikalkation des Photoredoxkatalysators (siehe Abb. 67) zu erklären. Da es sich hierbei um eine Oxidation handelt, sind elektronenreiche Systeme von Vorteil, da diese ein tendenziell geringeres Oxidationspotential besitzen.

Die photoredoxkatalytischen Kreuzkupplungen weisen in gewissem Maße einen regioselektiven Charakter auf. So bildete sich beispielsweise Verbindung **79** zu 70 % in *ortho*-Stellung zum Methoxysubstituenten des Kupplungspartners Anisol **164**. Dies konnte durch Coinjektion der auf herkömmlichem Weg synthetisierten Produkte in der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie nachgewiesen werden (siehe Abb. 69).

Die Produkte **78** und **80** zeigen mit 67 % und 50 % *ortho*-Kupplung dieselbe regioselektive Tendenz (siehe Abb. 68). Da die Position der neu geknüpften C-C-Bindung relativ zum Substituenten des Kupplungspartners bei der Addition des Arylradikals festgelegt wird, muss dieser Schritt entscheidend für die beobachtete Orientierung sein. Die zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten dieses Phänomens konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

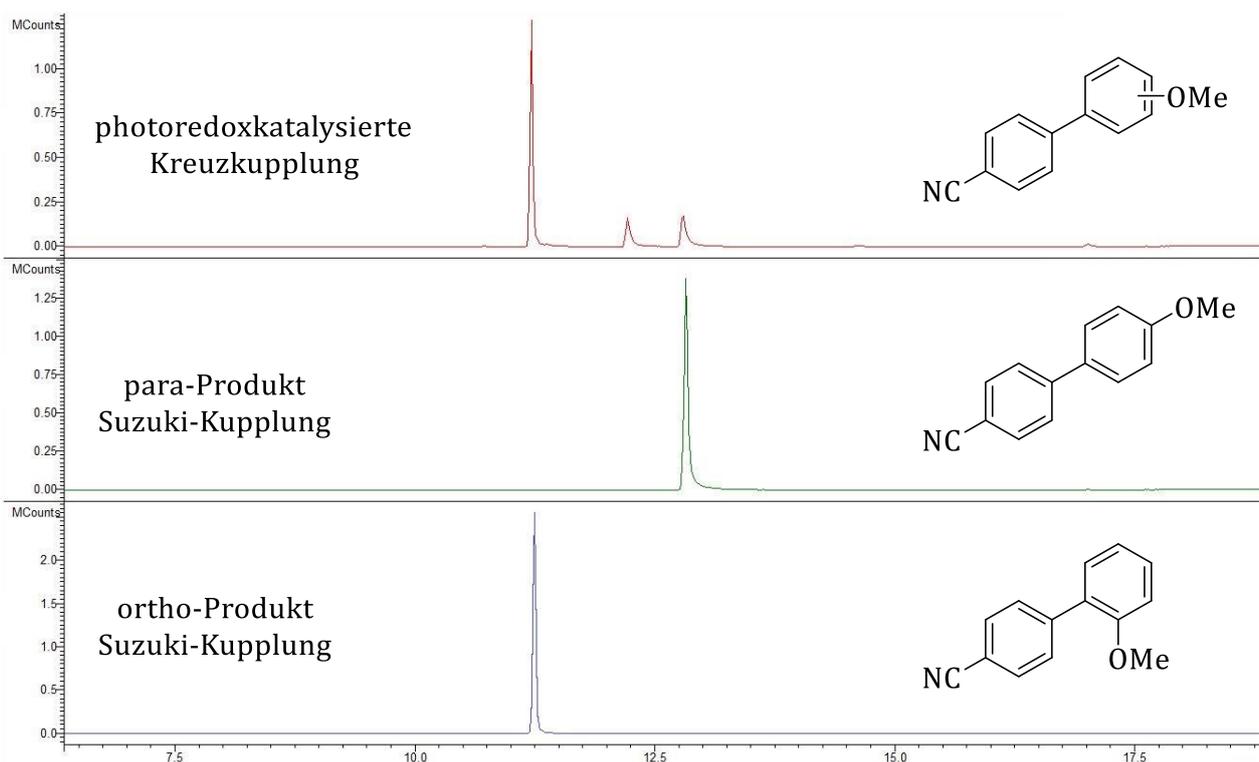


Abbildung 69: Gaschromatogramme der photoredoxkatalytischen Kreuzkupplung von 4-Chlorbenzonnitril **138** mit Anisol **164** (oben), *para*-Kupplungsprodukt aus herkömmlicher Suzuki-Kupplung (mitte), *ortho*-Produkt aus herkömmlicher Suzuki-Kupplung (unten).

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Arylchloride mit sehr hohem Reduktionspotential photoredoxkatalytisch gespalten und aktiviert werden. Die resultierenden hochreaktiven Arylradikale wurden in drei verschiedenen Sekundärreaktionen abgefangen und nutzbar gemacht. In Borylierungen, Photo-ARBUSOV-Reaktionen und photokatalytischen Kreuzkupplungsreaktionen konnten zehn Arylboronsäureester, vier Diethylarylphosphonate und sieben Kreuzkupplungsprodukte erhalten werden.

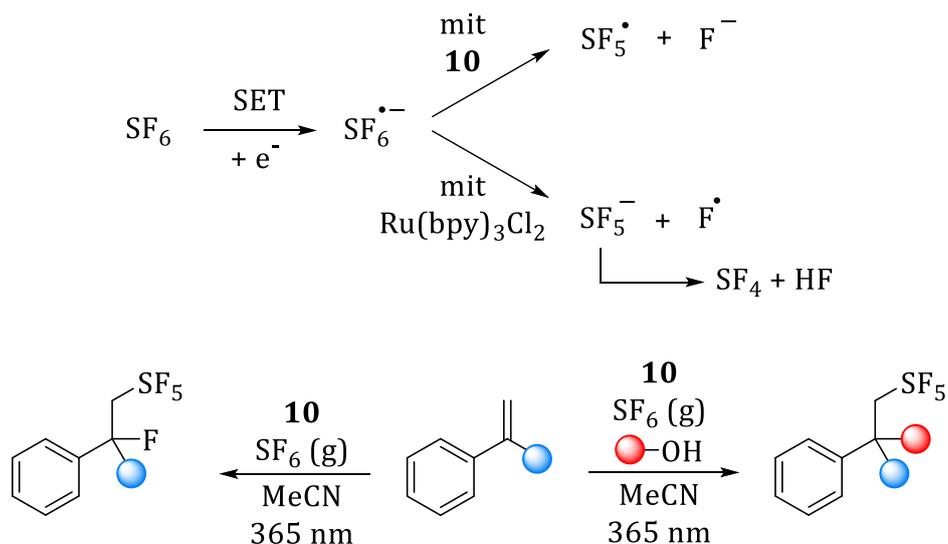
6. Beiträge zur Pentafluorosulfanylierung von Aromaten

6.1 Einführung und hypothetisches Katalysekonzept

Die Einführung fluorhaltiger Gruppen in organische Moleküle beeinflusst maßgeblich deren Eigenschaften.^[192] Nicht ohne Grund gilt in der organische Chemie die Fluorchemie quasi als orthogonal zur üblichen Hauptgruppenchemie von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, etc.. Bei sterisch ähnlichem Anspruch sorgen Fluorsubstituenten im Vergleich zu Wasserstoffatomen aufgrund der sehr starken C-F-Bindung für eine erhöhte metabolische Stabilität, da diese kaum von natürlich vorkommenden Enzymen abgebaut werden können.^[193] Dies macht fluoriierte Verbindungen besonders für Wirkstoffe in der Pharma- und Agrochemie interessant.^[194-196] Anwendung finden sie aber auch in verschiedenen Farbstoffen und in der Optoelektronik.^[195, 197-198] Die wohl bekannteste fluoriierte Gruppe stellt die Trifluormethylgruppe (R-CF₃) dar.^[199] Obwohl die Pentafluorosulfanylgruppe (R-SF₅) viele Vorteile, wie zum Beispiel eine verbesserte thermische und chemische Stabilität, sowie eine erhöhte Elektronegativität und Lipophilizität im Vergleich zur CF₃-Gruppe mit sich bringt, ist sie in der Wirkstoffforschung noch weitestgehend ungenutzt.^[192, 200-202] Das liegt daran, dass es bisher nur wenige synthetische Zugänge zu dieser funktionellen Gruppe beschrieben wurden. Namentlich sind dabei die Gruppen um UMEMOTO, TOGNI und CORNELLA zu nennen, welche in den letzten Jahren entscheidende Beiträge liefern konnten.^[203-205] Die meisten der verfügbaren Methoden gestalten sich aufgrund der Verwendung giftiger Edukte allerdings sehr aufwendig hinsichtlich der notwendigen Sicherheitskonzepten. Die Arbeitsgruppe WAGENKNECHT konnte 2018 mit der photoredoxkatalytischen Aktivierung von inertem und ungiftigem Schwefelhexafluorid (SF₆) für einen Durchbruch auf diesem Forschungsgebiet sorgen.^[18-19, 206] Dabei war die Verwendung von Phenylphenothiazin **10** für die SF₆-Aktivierung ausschlaggebend. Dieser Katalysator liefert, im Gegensatz zu konventionellen Katalysatoren wie beispielsweise Ru(bpy)₃, bei der Reduktion des SF₆ genug Energie, um bei der nachfolgenden Fragmentierung ein SF₅-Radikal zu erzeugen. Dieses konnte synthetisch für die Generierung von pentafluorosulfanylierten Styrolderivaten genutzt werden (Abb. 70 oben).

Da das Interesse an aromatischen SF₅-Verbindungen mindestens so groß ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche unternommen, diese ebenfalls photoredoxkatalytisch herzustellen. Grundlage für diesen Ansatz bildete eine 2017 veröffentlichte Arbeit von LEY et al. in der verschiedene Boronsäuren und Boronsäureester unter Lewis-Base-Aktivierung photoredoxkatalytisch oxidativ gespalten werden konnten (Abb. 70 unten).^[207]

Wagenknecht et al.



Ley et al.

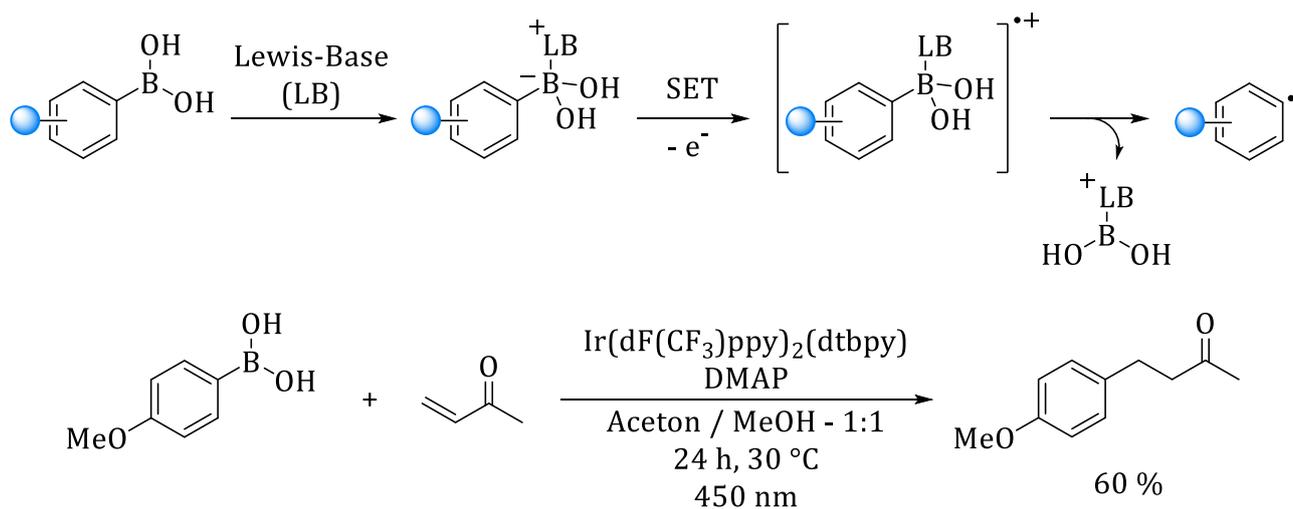


Abbildung 70: SF₆ Aktivierung und Pentafluorsulfonylierung von Styrolderivaten nach WAGENKNECHT et

al. (oben). Lewis-Base katalysierte Aktivierung von Boronsäuren und GIESE-Reaktion nach LEY et al.

(unten).

Aus diesen Methoden wurde ein Ansatz entwickelt, der die beiden Wirkungsweisen zusammenführt. Der hypothetische Mechanismus dieses Konzepts ist in Abbildung 71 dargestellt.

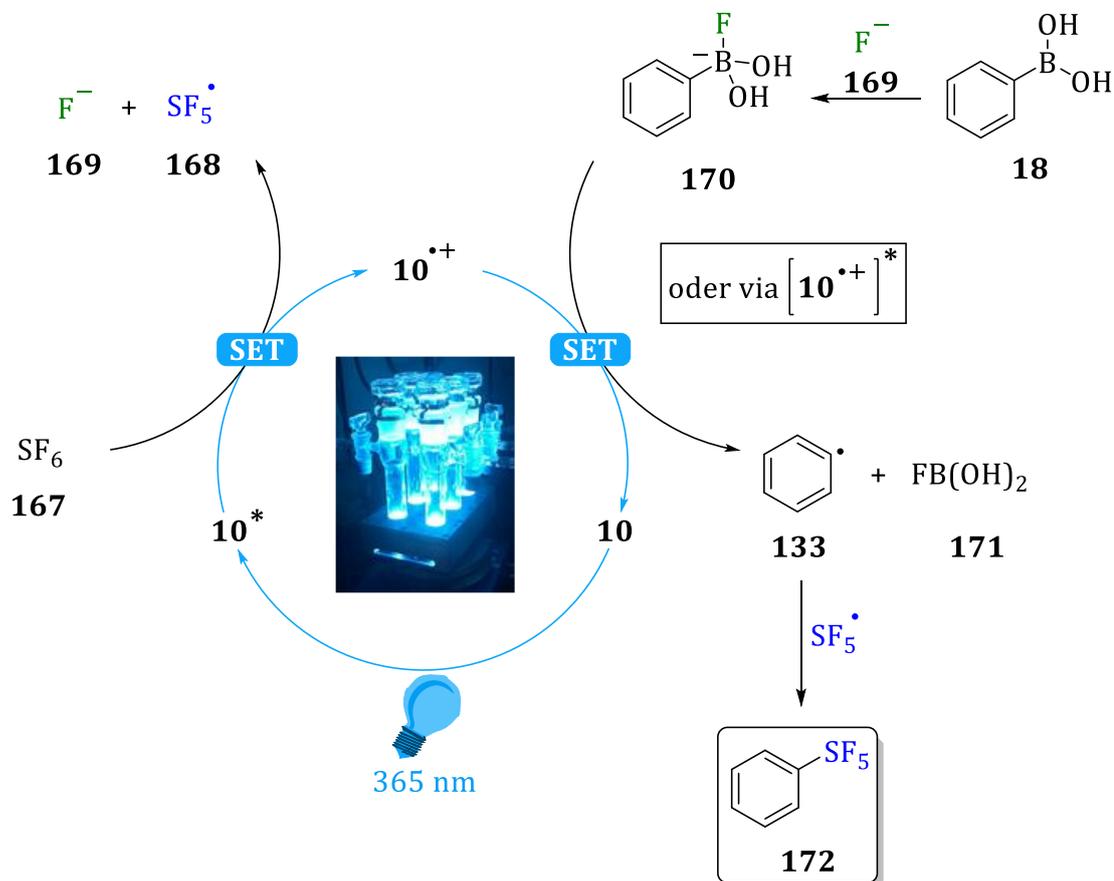


Abbildung 71: Hypothetischer Mechanismus für den Ansatz zur Pentafluorosulfonylierung von Aromaten.

Das SF_6 **167** sollte, wie von WAGENKNECHT et al. gezeigt, in einem Einelektronentransfer reduktiv in ein SF_5 -Radikal **168** und ein Fluorid-Anion **169** gespalten werden, wobei letzteres als *in situ* generierte Lewis-Base die entsprechende Boronsäure aktivieren könnte. Eine so aktivierte Arylboronsäure **18** könnte dann in einem Rückelektronentransfer, wie von LEY et al. beschrieben, oxidativ gespalten werden, wobei eine Rekombination beider Radikale zum Produkt **172** führen würde.

Keiner der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten und hier aufgezeigten Ansätze hat zu einem pentafluorosulfonylierten Produkt geführt. Nichtsdestotrotz soll nachfolgend eine Übersicht über die durchgeführten Experimente gegeben werden, da diese Einblicke in die Komplexität der Reaktion geben und im Hinblick auf zukünftige Weiterentwicklungen dieses Ansatzes entscheidend sein könnten.

6.2 Durchgeführte Experimente

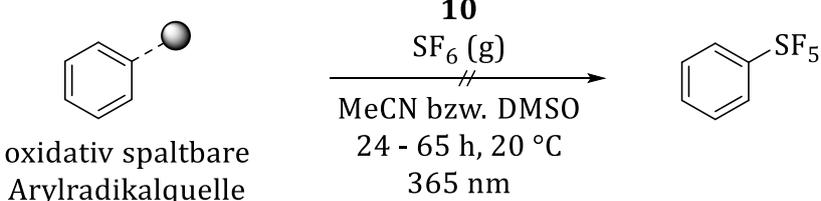
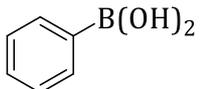
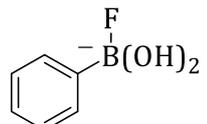
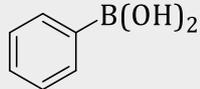
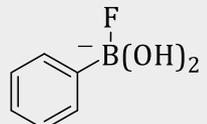
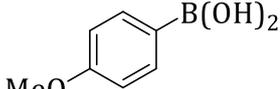
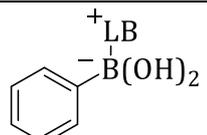
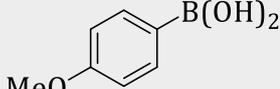
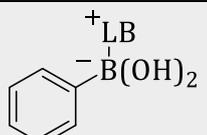
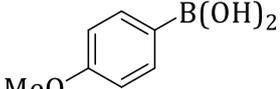
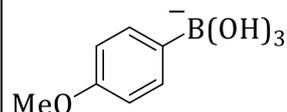
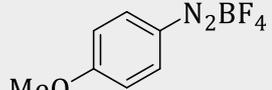
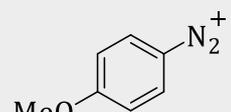
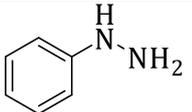
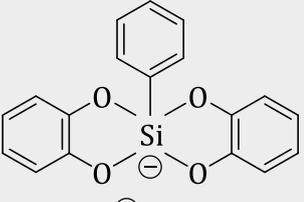
Da das initial gewählte Katalysekonzept nicht zum Erfolg führte, wurden verschiedene Additive hinzugefügt oder weitere Arylradikalquellen, welche oxidativ im Elektronenrücktransfer gespalten werden können, verwendet. Die getesteten Protokolle sind in Tabelle 6 dargestellt.

Die eingangs angedachte Aktivierung von Phenylboronsäure **18** mit *in situ* generierten Fluorid-Ionen war nicht zielführend (Methode A). Deshalb wurde für den Fall, dass die Konzentration an erzeugtem Fluorid zu gering ist, Caesiumfluorid als externe Fluoridquelle hinzugegeben (Methode B). Nachdem dieser Versuch scheiterte, wurde auf eine Lewis-Basen-Aktivierung, wie sie im Original von LEY et al. beschrieben wurde, zurückgegriffen.^[207] Obwohl die NMR-Studien aus der Veröffentlichung von LEY et al. zum Nachweis der Aktivierung reproduziert werden konnten, scheiterten auch die Versuche mit Dimethylaminopyridin (DMAP) und Quinuclidinol (Methoden C und D). Nachdem auch die Aktivierung der Boronsäure mit Natriumhydroxid-Zusatz, wie sie von YOSHIMI et al. beschrieben wurde, kein pentafluorosulfanyliertes Produkt ergab (Methode E), wurde die verwendete Arylradikalquelle variiert.^[208] Die Verwendung des Diazoniumsalzes **174** (Methode F), sowie die Anwendung der Methode nach YU et al., bei der Phenylhydrazin **175** durch dreimaligen Elektronentransfer, Deprotonierung und Stickstoffextrusion zum Phenylradikal umgesetzt wird, führte allerdings ebenfalls nicht zum Produkt (Methode G).^[209] Auch das von FENSTERBANK et al. vorgestellte Silikat **61** lies sich nicht in einer produktbildenden Weise aktivieren (Methode H).^[109]

Zusätze an Kupfer(II)-acetylacetonat, die Verwendung weiterer Lewisbasen wie Triphenylphosphan sowie eine gleichzeitige Bestrahlung mit LEDs der Wellenlängen 365 nm und 525 nm ergaben keine Verbesserung. Auch der Wechsel von Arylboronsäuren zu benzyllischen Boronsäureestern brachte keine pentafluorosulfanylierten Produkte ein.

Die Applikation eines Tandem-Systems der Katalysatoren Phenylphenothiazin **10** für die Aktivierung des SF₆ **167** und Ir(dF(CF₃)ppy)₂(dtbpy)PF₆ für die Aktivierung der Arylradikalquelle war ebenfalls nicht erfolgreich. Auch der Zusatz von Additiven wie Triethylamin, Thiophenol oder Triethylboran, die zwischen den beiden Katalysezyklen vermitteln sollten, blieb wirkungslos.

Tabelle 6: Getestete Katalysekonzepte zum Versuch der Pentafluorsulfanylierung von Aromaten.

<div style="text-align: center;">  <p>oxidativ spaltbare Arylradikalquelle</p> </div>			
Methode	Edukt	Additiv	Reaktive Spezies
A	 18	--	
B	 18	CsF	
C ^[207]	 173	DMAP	
D ^[207]	 173	Quinuclidinol	
E ^[208]	 173	NaOH	
F	 174	--	
G ^[209]	 175	DABCO	
H ^[109]	 61	--	

Die zentrale Herausforderung dieses synthetischen Problems bleibt sowohl eine ausreichende Reduktionskraft für die Aktivierung des SF₆, als auch eine möglichst hohe Oxidationskraft für die Aktivierung von Arylradikalquellen zu gewährleisten. Diese Schwierigkeit könnte zukünftig beispielsweise durch die Verwendung von Phenazinen als Photoredoxkatalysatoren besser adressiert werden, da deren Radikalkation ein höheres Oxidationspotential aufweist. Auch ein alternatives Tandem-Katalysekonzept könnte bei sorgfältiger Abstimmung der Redoxpotentiale des Systems einen möglichen Lösungsansatz bieten. Entwicklungen von oxidativ spaltbaren Arylradikalquellen mit einem Oxidationspotential von unter +0,7 V vs. SCE (Potential von **10**⁺ für den Elektronenrücktransfer) könnten ebenfalls aussichtsreiche Möglichkeiten bieten.

7. Zeitaufgelöste Spektroskopie an *N*-Arylphenothiazinen

Im Rahmen einer Kooperation mit der Gruppe um BENJAMIN DIETZEK von der Friedrich-Schiller-Universität Jena, wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Photoredoxkatalysatoren **2**, **10** - **12** in Verfahren zur zeitaufgelösten Spektroskopie von NINA HAGMEYER vermessen.

Um genauere Einblicke in die Natur und Wirkungsweise der Photokatalysatoren zu erhalten, wurden Untersuchungen mit den Methoden der transienten Absorptionsspektroskopie (TA) und der Spektroelektrochemie (SEC) durchgeführt. Zusätzlich war es möglich erste Messungen mit einer gekoppelten Ausführung der beiden Methoden, der transienten Absorptionsspektroelektrochemie (TA-SEC), aufzunehmen.

Nachfolgend sollen stellvertretend die Spektren von **2** und **12** diskutiert werden, wobei letztere als analog zu den Spektren von **10** und **11** zu verstehen sind. In Abbildung 72 sind die transienten Absorptionsspektren sowie die mit dem Zerfall assoziierten Spektren (*decay associated spectra*, DAS) der beiden Photokatalysatoren **2** und **12** gezeigt.

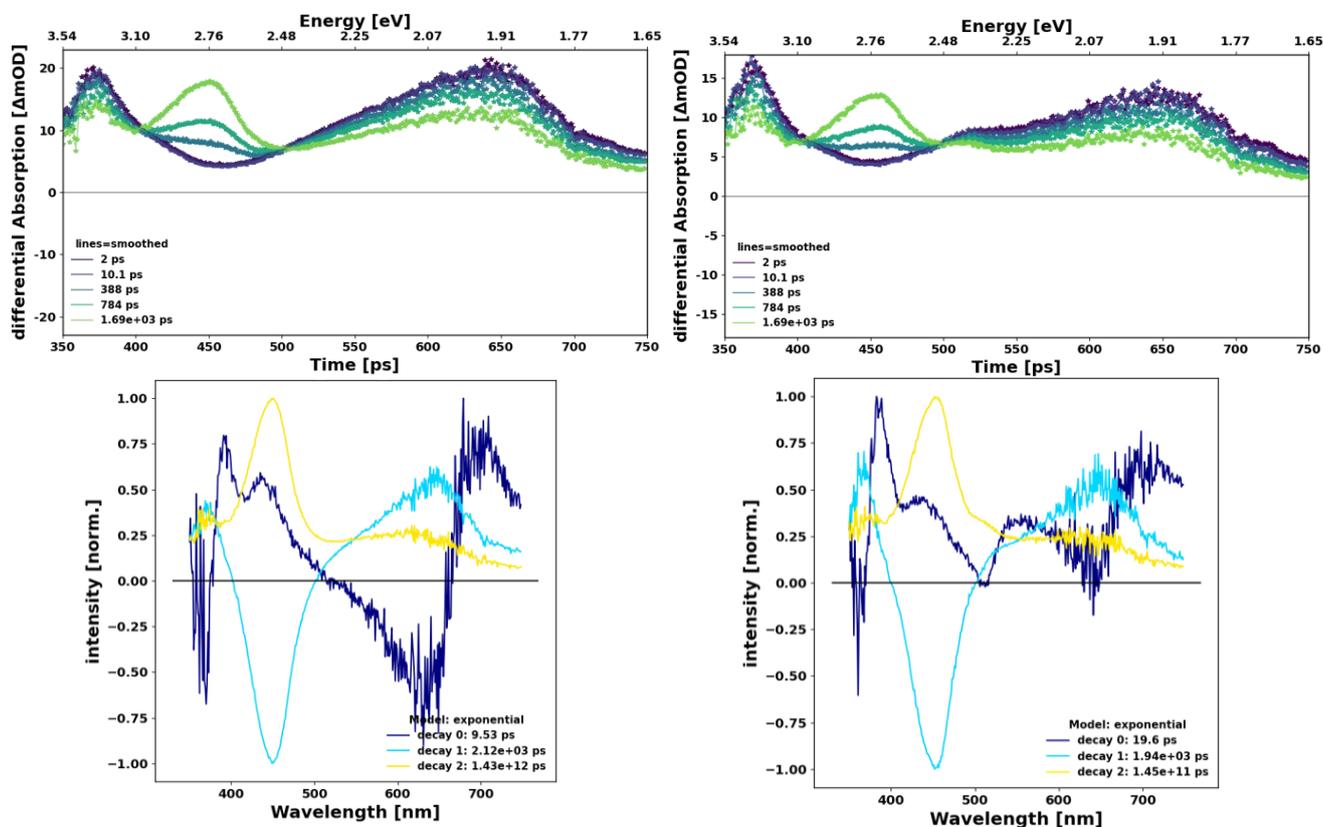


Abbildung 72: Transiente Absorptionsspektren von **2** (links oben) und **12** (rechts oben), sowie die jeweiligen DAS (unten).

Es zeigte sich, dass entsprechende Bandensignaturen für alle Katalysatoren homolog erscheinen. Im zeitlichen Verlauf der Messung sind jeweils zwei Spezies zu erkennen. Der Vergleich mit Literaturdaten zu derartigen Untersuchungen an unsubstituierten Phenothiazinen zeigt, dass die transiente Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von ca. 650 nm mit einem Übergang aus dem S_1 -Zustand in einen höher liegenden Singulett-Zustand ($S_1 \rightarrow S_n$) verknüpft ist.^[210] Dieser Singulett-Zustand besitzt mit ca. 2 ns für **2** und **12** eine ähnlich lange Lebensdauer. Er zerfällt unter gleichzeitigem Anstieg einer weiteren transienten Absorptionsbande bei ca. 450 nm, wobei ein isosbestischer Punkt bei 500 nm zu beobachten ist. Diese zweite Bande wird in der Literatur mit einem Übergang aus dem T_1 -Zustand in einen höher liegenden Triplett-Zustand assoziiert ($T_1 \rightarrow T_n$) und besitzt eine Lebensdauer, die mindestens einige Mikrosekunden beträgt.^[210-211] Interessanterweise weist der Singulett-Übergang mit ca. 1,91 eV eine geringere Energie als der Triplett-Übergang mit ca. 2,76 eV auf.

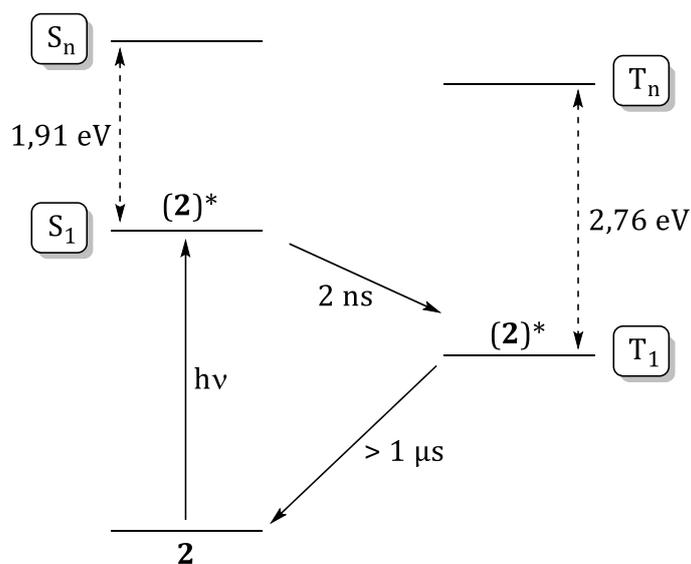


Abbildung 73: Vereinfachtes JABLONSKI-Schema auf Grundlage der transienten Absorptionsspektroskopie von **2**.

Um das Radikalkation der Photoredoxkatalysatoren, welches in den Katalysezyklen eine ebenso zentrale Rolle spielt, zu untersuchen, wurden diese in der Spektroelektrochemie (SEC) vermessen. Die Photokatalysatoren werden dabei zunächst elektrochemisch oxidiert, um nachfolgend die entstehenden Spezies optisch zu charakterisieren. In Abbildung 74 sind die entsprechenden Spektren der Radikalkationen zu sehen.

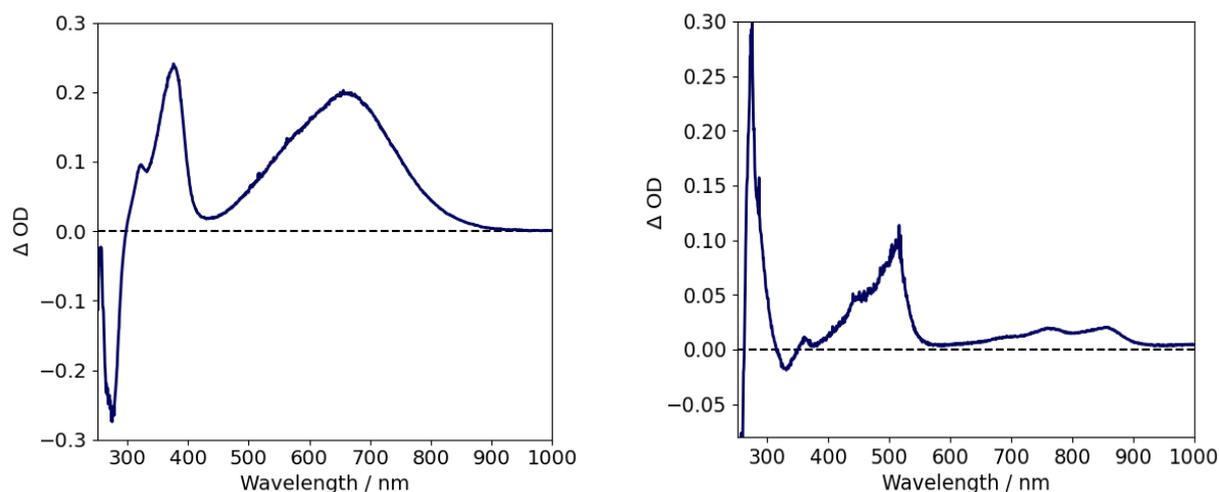


Abbildung 74: Absorptionsspektren der elektrochemisch erzeugten Radikalkationen von **2** (links) und **12** (rechts).

Das Radikalkation von **12** zeigt eine Absorptionsbande bei 500 nm sowie eine schwache Absorption bei ca. 800 nm und stimmt damit mit Literaturspektren zu Phenylphenothiazin **10** überein.^[19, 212] **2** zeigt ein davon abweichendes Verhalten. So sind ausgeprägte Absorptionsbanden bei ca. 380 nm und 650 nm zu erkennen.

Diese Beobachtung konnte in der transienten Absorptionsspektroelektrochemie (TA-SEC) bestätigt werden. Wie Abbildung 75 zeigt, ergibt sich für das Radikalkation von **2** ein gänzlich anderes transientes Absorptionsspektrum. Neben einer unterschiedlichen spektralen Form weicht auch die zeitliche Entwicklung der gebildeten Spezies voneinander ab. So ist im Fall von **2** eine zusätzliche langlebige Komponente sichtbar, welche bei **12** nicht beobachtet werden konnte.

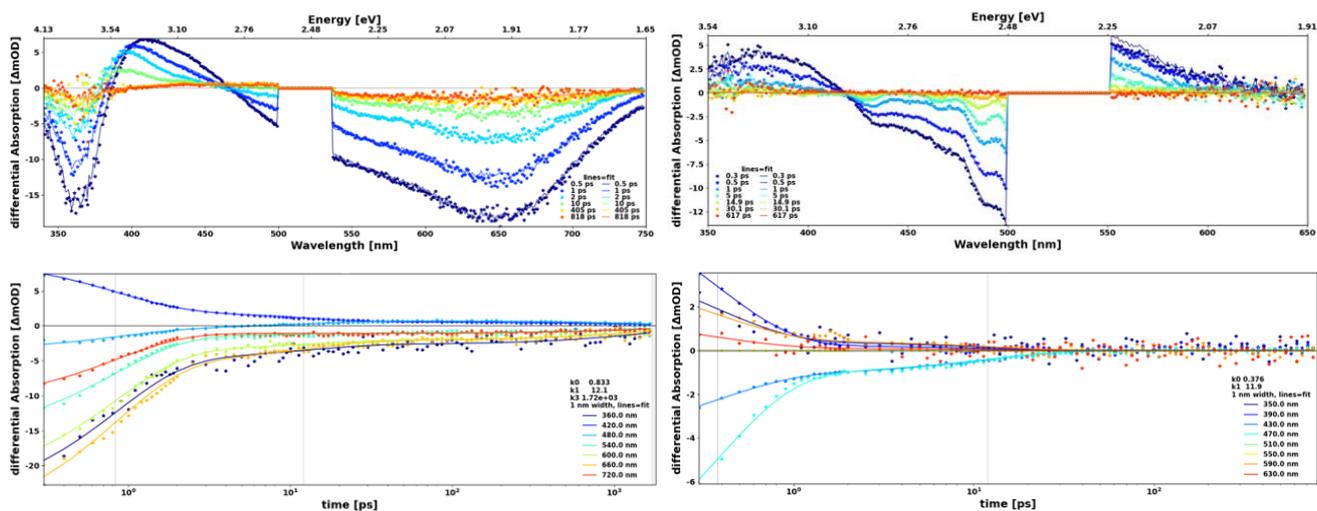


Abbildung 75: Transiente Absorptionsspektren der elektrochemisch erzeugten Radikalkationen von **2** (links oben) und **12** (rechts oben), sowie die zeitliche Auflösung der Signale (unten).

Abschließend lässt sich feststellen, dass im Verhalten der angeregten Zustände der Photoredoxkatalysatoren keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden konnten. Isoliert betrachtet dürfte eine Aktivierung verschiedener Substrate für beide Katalysatoren ähnlich gut funktionieren. Die unterschiedliche katalytische Aktivität der Verbindungen rührt wahrscheinlicher von den verschiedenen Eigenschaften der Radikalkationen her. Deren Reaktivität und Lebenszeit beeinflusst den Rückelektronentransfer und damit die Regeneration des Katalysators. Läuft dieser Teilschritt im Katalysezyklus effizient ab, so werden Abbaureaktionen unwahrscheinlicher und der Katalysator bleibt intakt. Dies sorgt für eine höhere Wechselzahl (*turnover number*) und damit bei gleicher Katalysatorbeladung für eine höhere Ausbeute.

Obwohl die zeitaufgelösten spektroskopischen Untersuchungen zu den verschiedenen Katalysatorsystemen und katalysierten Reaktionen noch am Anfang stehen, zeigte sich deren Potential bezüglich einer näheren Betrachtung der zugrundeliegenden Mechanismen. Um die genauen Wirkungsweisen und Wechselwirkungen bei der Substrataktivierung nachvollziehen zu können, sind zukünftig weitere Experimente notwendig. Lösungsexperimente mit Reaktionsprodukten könnten dabei schon wichtige Einblicke ermöglichen.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Fragestellungen der organischen Synthesechemie in photoredoxkatalytischen Herangehensweisen bearbeitet. Im Mittelpunkt stand dabei die Photoredoxkatalysatorklasse der stark reductive wirkenden *N*-Arylphenothiazine.

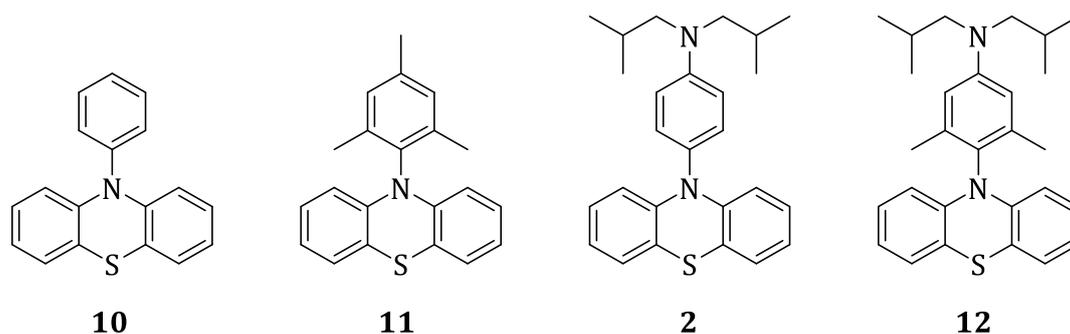


Abbildung 76: Verwendete Photoredoxkatalysatoren der *N*-Arylphenothiazinklasse **2**, **10** - **12**.

Durch Einsatz der *N*-Arylphenothiazine konnte die photoredoxkatalytische Aktivierung von bisher kaum verwendeten Arylchloriden realisiert werden. Arylchloride sind in großer Anzahl und Vielfalt kommerziell erhältlich und als stabiler und häufig genutzter Synthesebaustein bekannt. Ungeachtet dessen und obwohl sie enorm viele Vorteile gegenüber etablierten reaktiv spaltbaren Arylradikalquellen aufweisen, kommen diese Verbindungen in photokatalytischen Reaktionen bisher kaum zur Anwendung. Dies liegt vor allem an der hohen Stabilität der C(sp²)-Cl-Bindung und dem damit verbundenen hohen Reduktionspotential von -2,8 V vs. SCE. Dennoch konnte diese Bindung in Photoredoxkatalysen mit **2** homolytisch gespalten werden. Die generierten hoch reaktiven Arylradikale konnten in drei verschiedenen Sekundärreaktionen abgefangen und synthetisch nutzbar gemacht werden.

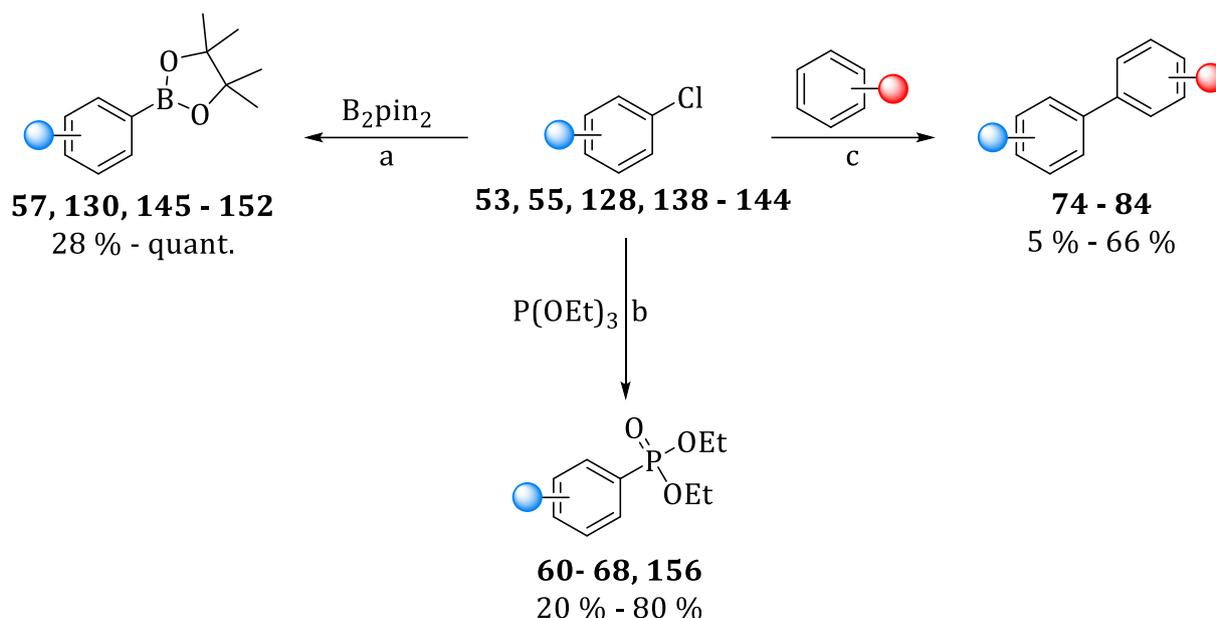


Abbildung 77: Photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylchloriden mit Sekundärreaktionen.

- a) **2** (10mol%), B₂pin₂ (3,00 Äq.), Cs₂CO₃ (3,00 Äq.), NaCHO₂ (3,00 Äq.), MeCN (0,2 M), 365 nm, 24 h.
- b) **2** (10mol%), P(OEt)₃ (3,00 Äq.), Cs₂CO₃ (3,00 Äq.), NaCHO₂ (3,00 Äq.), MeCN (0,2 M), 365 nm, 65 h.
- c) **2** (10mol%), Aromat (10,0 Äq.), Cs₂CO₃ (3,00 Äq.), NaCHO₂ (3,00 Äq.), MeCN (0,2 M), 365 nm, 65 h.

So lieferten Borylierungsreaktionen zehn verschieden funktionalisierte Arylboronsäurepinakolester **57**, **130** und **145 - 152** aus den entsprechenden Arylchloriden in Ausbeuten von 28 % bis 99 %. Bemerkenswerterweise konnten dabei die Produkte aus Chlorbenzol **128**, 4-Chlorbenzonnitril **138**, 4-Fluorchlorbenzol **139**, 4-Chlorbenzoesäuremethylester **140**, Boc-geschütztem 4-Chloranilin **53** und Boc- und Methoxy-geschütztem 4-Chlorphenylalanin **55** in einer Ausbeute von ≥ 87 % erhalten werden. In Photo-ARBUSOV-Reaktionen konnten vier Diethylarylphosphonate in Ausbeuten von 20 % bis 80 % erhalten werden. Wie auch bei den Borylierungen ist hierbei ein Trend bezüglich der Elektronendichte im aromatischen System beziehungsweise des HAMMETT-Substituentenparameters zu erkennen. Während sich Substrate mit elektronenziehenden Gruppen hervorragend aktivieren lassen, fällt die Ausbeute bei stark elektronenschiebenden Gruppen wie Methoxysubstituenten ab. In Ansätzen photoredoxkatalytischer Kreuzkupplungen wurde sich der Problematik von C-H-Aktivierungen angenommen. In mäßig guten Ausbeuten von 5 % bis 66 % gelang es verschiedene Arylchloride mit gänzlich unaktivierten Aromaten zu kuppeln. Elektronenreiche Kupplungspartner wie *N*-Methylpyrrol **81** und Anisol **164** ergaben dabei mit elektronenarmen Arylchloriden die höchsten Ausbeuten. Dies ist dadurch zu

erklären, dass einerseits elektronenarme Arylchloride in einem Eielektronentransfer leichter reaktiv gespalten werden, während andererseits ein elektronenreiches, dearomatisiertes Radikalintermediat einen effizienteren oxidativen Rückelektronentransfer auf das Katalysatorsystem ermöglicht.

Im Zusammenspiel der *N*-Arylphenothiazine mit der Photoredoxkatalysatorklasse der oxidativ wirkenden Perylenbisimide ergab sich ein komplementäres photoredoxkatalytisches Konzept. Bei entsprechender Wahl des Photoredoxkatalysators ließ sich eine vollständige Kontrolle der Regioselektivität in Alkoxycyclisierungen erreichen. Bei der Umsetzung verschiedener Hydroxystyrol-Derivate konnten in selektiven *endo*- oder *exo*-trig-Cyclisierungen oxaheterocyclische Produkte gewonnen werden.

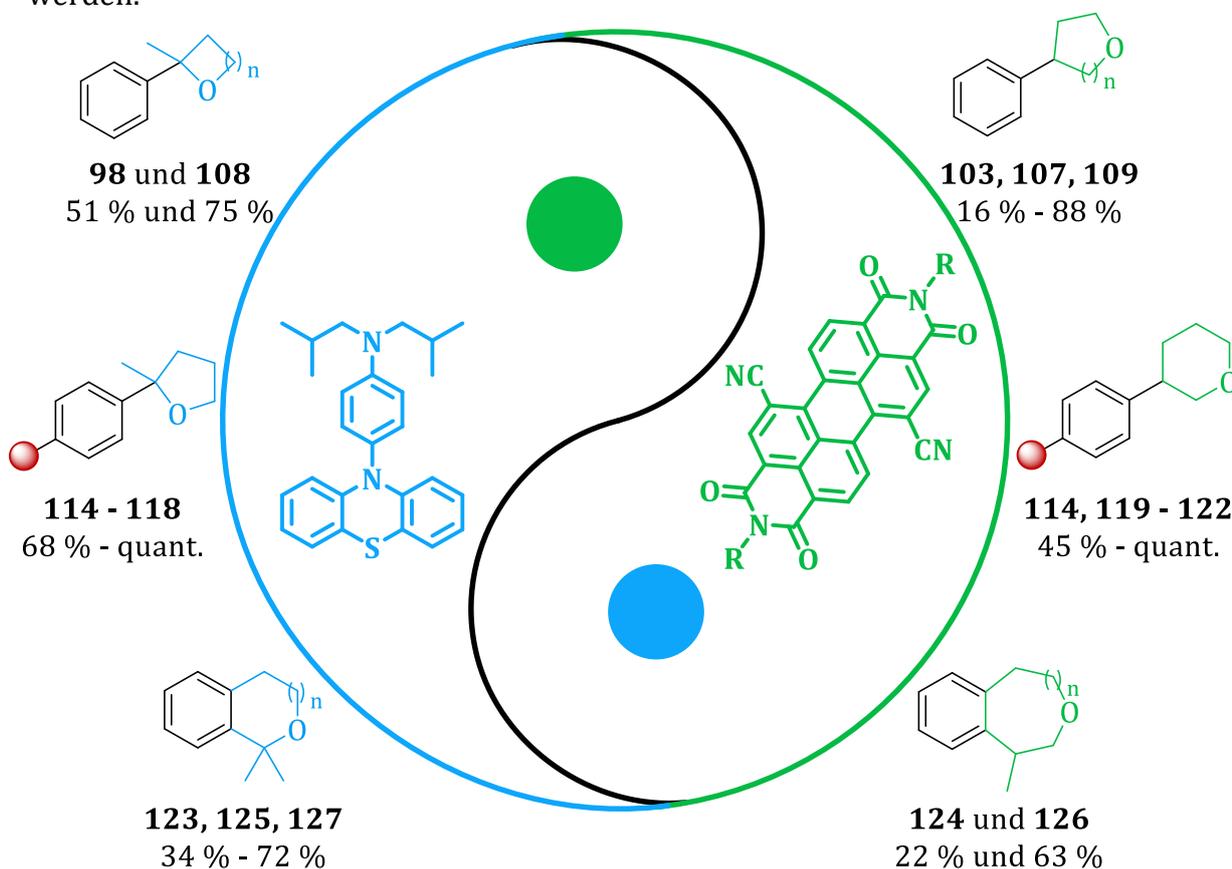


Abbildung 78: Komplementäres photoredoxkatalytisches Konzept für regioselektive Alkoxycyclisierungen von Hydroxystyrol-Derivaten zu oxaheterocyclischen Produkten.

Reaktionsbedingungen für *exo*-Cyclisierungen: **2** / **12** (10 mol%), MeCN (0,17 M), 365 nm, 65 h.

Reaktionsbedingungen für *endo*-Cyclisierungen: **3** (2 mol%), PhSH (12 mol%), MeCN (62 mM), 525 nm,

48 h / 72 h.

Oxaheterocyclen sind in Natur und Medizin von großer Relevanz, weshalb die große Diversität von Ringgröße und funktioneller Gruppen besonders bedeutend ist. Es konnten Ringgrößen von vier bis sieben Ringgliedern in Ausbeuten von 16 % bis 88 % erzeugt werden. Elektronenschiebende, elektronenziehende Gruppen sowie leicht zu oxidierende oder sterisch anspruchsvolle Gruppen wurden mit 45 % bis quantitativer Ausbeute toleriert. Herauszustellen sind vor allem die benzokondensierten Produkte **123** – **127**. So konnte zum Beispiel 2-Methyl-2-phenylchroman **127**, welches zur Naturstoffgruppe der Flavonoide zählt und gleichzeitig die Grundstruktur von Tocopherol bildet, in einer Ausbeute von 72 % gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich Versuche zur photoredoxkatalytischen Pentafluorosulfanylierung von Aromaten durchgeführt. Auch wenn bisher noch kein entscheidender Durchbruch gelang, konnten dennoch für nachfolgende Ansätze wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. So wurden verschiedene oxidativ spaltbare Arylradikalquellen als Reaktionspartner für Schwefelhexafluorid getestet. Diese sollten, nach einer adäquaten Reduktion von Schwefelhexafluorid durch den Photokatalysator, im Rückelektronentransfer des Katalysezyklus aktiviert werden. Obwohl eine ganze Reihe verschiedener Arylradikalquellen getestet wurde, führte dieses Konzept noch nicht zum Erfolg. Die zentrale Herausforderung bleibt eine ausreichende Reduktionskraft für die Aktivierung des SF₆, als auch eine möglichst hohe Oxidationskraft für die Aktivierung von Arylradikalquellen zu gewährleisten. In Zukunft könnte dies durch die Verwendung von Phenazinen, deren Radikalkation ein höheres Oxidationspotential aufweist, bewerkstelligt werden. Auch Entwicklungen von Arylradikalquellen mit einem Oxidationspotential von unter +0,7 V vs. SCE könnten aussichtsreiche Möglichkeiten bieten.

In Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurden in einer Kooperation mit der Gruppe um BENJAMIN DIETZEK zeitaufgelöste Absorptionsspektren sowie Experimente in der Spektroelektrochemie durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die vorgestellten *N*-Arylphenothiazine in ihrem angeregten Zustand alle recht ähnlich verhalten. Unterschiede in der katalytischen Aktivität der Chromophore rühren viel eher von den verschiedenen Eigenschaften der jeweiligen Radikalkationen her. Deren Reaktivität und Lebenszeit beeinflusst den Rückelektronentransfer und damit die

Regeneration des Katalysators. Obwohl die Studien zur zeitaufgelösten Spektroskopie an diesem System noch am Anfang stehen, ist ihr Potential bezüglich der Aufklärung von Mechanismen und Wechselwirkungen von Katalysator und Substrat absehbar.

9. Experimenteller Teil

Geräte und Materialien

Reagenzien

Die für die Synthesen und Katalysen verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen *ABCR, Acros Organics, Alfa Aesar, Carbolution, Carl Roth, Fisher Scientific, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich, Tokyo Chemical Industry (TCI), Thiemen*, sowie *VWR* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Lösungsmittel

Die für die Synthesen, Katalysen und Analytik verwendeten Lösungsmittel entsprachen der Reinheitsstufe p.a. (*pro analysi*). Trockene Lösungsmittel wurden von der Firma *Sigma-Aldrich* bezogen, teilweise über Molekularsieb und unter Argon-Atmosphäre gelagert.

Schutzgas

Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Synthesen und Katalysen wurden unter einer Schutzgas-Atmosphäre aus Argon (Argon 5.0 99,999% Reinheit) durchgeführt. Die dabei verwendeten Glasgeräte wurden zuvor, entsprechend der Schlenk-Technik, mehrfach evakuiert und mit Argon gespült. Bedarfsweise wurden die Glasgeräte unter Vakuum erhitzt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Das verwendete Lösungsmittel wurde gegebenenfalls mittels der *freeze-pump-thaw* Methode mehrfach entgast.

Dosierung von Schwefelhexafluorid

Die Dosierung des Gases wurde mit Hilfe einer speziell angefertigten Apparatur durchgeführt.^[19] Ein Dosierkreuz erlaubte dabei die Volumenkontrolle des eingeleiteten Gases. Die vier Anschlüsse am Kreuz wurden mit einem Überdruckventil (Auslösung bei 1,1 bar), Vakuumzugang, SF₆-Gasflaschenzugang und Abgang zum Reaktionsgefäß belegt. Zum Transfer des im Kreuz dosierten Volumen an SF₆ wurde das Reaktionsgefäß zunächst bei -196 °C (flüssiger Stickstoff) evakuiert und dann das Gas durch Öffnen des Abgangs am Dosierkreuz ins Reaktionsgefäß ausgefroren.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die Durchführung von Dünnschichtchromatographien wurden Aluminiumplatten der Firma *Merck* verwendet. Diese waren in einer Schichtdicke von 0,25 mm mit 60 F₂₅₄ Kieselgel beschichtet. Die Auswertung des Chromatogramms erfolgte mittels Anregung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm oder $\lambda = 366$ nm. Für die Auswertung von nicht-aromatischen Verbindungen wurden verschiedene Anfärbereagenzien als Tauchlösungen verwendet. Dazu wurde die Aluminiumplatte in die entsprechende Lösung getaucht und durch vorsichtiges Erwärmen mittels Heißluftföhn entwickelt. Folgende Tauchlösungen wurden verwendet:

- Oxidierbare Substanzen: Kaliumpermanganat-Lösung
- Amine: Ninhydrin-Lösung
- Alkohole: Vanillin-Lösung

Säulenchromatographie

Für säulenchromatographische Aufreinigungen wurde Kieselgel der Firma *Sigma-Aldrich* mit einer Porengröße von 60 Å und einer Korngröße von 40-63 µm als stationäre Phase verwendet. Dieses wurde als Säule im jeweils unpolaren Lösungsmittel gepackt und eluiert. Das zu trennende Gemisch wurde im Laufmittel gelöst (*wet load*) oder an der stationären Phase adsorbiert (*dry load*) auf die Säule aufgebracht. Die Trennung erfolgte bei Überdruck, der mittels Handpumpe oder bei Pipettensäulen mittels Pipettenhütchen, erzeugt wurde.

Gaschromatographie (GC)

Gaschromatographische Analysen von Stoffgemischen wurden mit einem Agilent 8860 GC Instrument, ausgestattet mit einer HP-5 Säule (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Die Injektortransferleitung wurde auf eine Temperatur von 220 °C eingestellt. Die Messungen wurden im *Split/Split*-Modus (*Split*verhältnis 20:1) unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas (Fließgeschwindigkeit 40 ml/min) durchgeführt.

Verwendete Programme der Ofentemperatur:

GC-Methode A: Die Anfangstemperatur 95 °C, 1 min halten, Anstieg 15 °C/min zu 200 °C, 4 min halten, Anstieg 15 °C/min zu 300 °C, 2 min halten.

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

GC/MS Chromatogramme wurden mit einem *Varian 431 GC Instrument* mit Kapillarsäule *FactorFour™ VF-5 ms* (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) und einem *Varian 210 Ionenfallen Massendetektor* aufgenommen. Scans wurden von 40 bis 650 m/z bei einer Scanrate von 1,0 Scans/s durchgeführt. Die Injektortransferleitung wurde auf eine Temperatur von 250 °C eingestellt. Die Messungen wurden im *Split/Split-Modus* durchgeführt (*Splitverhältnis* 50:1) unter Verwendung von Helium als Trägergas (Fließgeschwindigkeit 1,0 ml/min) durchgeführt.

Verwendete Programme der Ofentemperatur:

GC-MS-Methode A: 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.

NMR-Spektroskopie

Kernresonanzspektroskopische Messungen wurden an zwei verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Die 400 MHz ¹H-, die 101 MHz ¹³C-, die 377 MHz ¹⁹F-, sowie die 162 MHz ³¹P-Spektren wurden an einem *Bruker Avance 400* Spektrometer aufgenommen. Die 500 MHz ¹H-, die 126 MHz ¹³C-, sowie die 471 MHz ¹⁹F-Spektren wurden an einem *Bruker Avance DRX 500* Spektrometer aufgezeichnet. Dazu wurden die Substanzen in deuterierten Lösungsmitteln der Formen *Eurisotop* oder *Sigma-Aldrich* gelöst.

Für die ¹H- und ¹³C-Spektren wurde die chemische Verschiebung δ in ppm angegeben und auf das Referenzsignal von Trimethylsilan bezogen. Als interne Referenz wurde das Signal der verbleibenden, nicht volldeuterierten Lösungsmittel verwendet und auf die korrekte chemische Verschiebung δ korrigiert:^[213]

CDCl ₃	¹ H-NMR: δ = 7,26 ppm	¹³ C-NMR: δ = 77,16 ppm
CD ₃ CN	¹ H-NMR: δ = 1,94 ppm	¹³ C-NMR: δ = 1,32 ppm δ = 118.26 ppm

DMSO- <i>d</i> ₆	¹ H-NMR: δ = 2,50 ppm	¹³ C-NMR: δ = 39,52 ppm
THF- <i>d</i> ₈	¹ H-NMR: δ = 1,72 ppm	¹³ C-NMR: δ = 25,31 ppm
	δ = 3,58 ppm	δ = 67,21 ppm
Aceton- <i>d</i> ₆	¹ H-NMR: δ = 2,05 ppm	¹³ C-NMR: δ = 29,84 ppm
		δ = 206,26 ppm

Für die ¹⁹F-Spektren wurde die chemische Verschiebung δ in ppm angegeben und auf das Referenzsignal von Trichlorfluormethan bezogen. Als interne Referenz wurde Fluorbenzol oder Trifluortoluol hinzugegeben und das Singal auf die korrekte chemische Verschiebung δ korrigiert:^[214]

CDCl ₃	Fluorbenzol: δ = -112,96 ppm	Trifluortoluol: δ = -62,61 ppm
CD ₃ CN	Fluorbenzol: δ = -114,81 ppm	Trifluortoluol: δ = -67,10 ppm

Kopplungskonstanten *J* wurde in Hertz (Hz) angegeben. Zur Beschreibung der Multiplizität der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Pentett), hept (Heptett), br. s (verbreitertes Singulett) m (Multipllett). Dabei ergeben sich Aufspaltungsmuster durch alle möglichen Kombinationen dieser Multiplizitäten. So beispielsweise dt (Dublett von Triplets) oder ddt (Dublett von Dubletts von Triplets).

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektroskopische Messungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden unter Verwendung eines *Lambda 750* Spektrometers der Firma *Perkin-Elmer* mit einem auf 20°C temperiertem Probenhalter durchgeführt. Die Analytlösung wurde dazu in Quarzglasküvetten der Firma *Starna* mit einem Fassungsvermögen von 1 ml auf einem Lichtweg von 1 cm analysiert.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektroskopische Messungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden unter Verwendung eines *Fluoromax-4* Fluorimeters mit Peltierelement der Firma *Jobin-Yvon* bei 20°C aufgezeichnet und gegen das Signal des reinen Lösungsmittels korrigiert. Die Referenzierung des Gerätes erfolgte über den Peak der Ramanstreuung von Wasser.

Massenspektrometrie

Hochauflösende Massenspektren wurden an einem *Finnigan Modell AT 95* unter Verwendung einer Elektronensprayionisationsquelle (ESI) auf einem *Q Exactive Plus Orbitrap* von der Firma *Thermo Scientific* durchgeführt. Es wurde dabei abhängig von der Art der zu detektierenden Substanz sowohl mit positiver Spannung als auch mit negativer Spannung gemessen. Typischerweise werden dabei Quasimolekülonen detektiert: $[M+H]^+$ im Positivmodus und $[M-H]^-$ im Negativmodus.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammogramme wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Arbeits-, sowie die Gegenelektrode bestanden aus Platin, die verwendete Referenzelektrode aus Silber. Die zu analysierende Substanz wurde in einer 0,1 M Elektrolytlösung, bestehend aus Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($TBAPF_6$) in trockenen Lösungsmitteln, gelöst. Als interne Referenz diente das Oxidationspotential des Ionenpaars Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+).

Belichtungsexperimente

Die Belichtung der photochemischen Katalysen wurde in einem Aufbau durchgeführt, der von der Universität Regensburg, sowie der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie am KIT hergestellt wurde. Folgende lichtemittierende Dioden (LED) wurden verwendet:

Belichtung mit 365 nm: *Nichia NVSU233A* LED

Belichtung mit 525 nm: *Osram Oslon SSL 150 SMD* LED

Als Reaktionsgefäße dienten Schlenk-Rohre, die entweder mit dem typischen Schlenk-Hahn oder mit einem *Young*-Hahn versehen waren. Die Reaktionsmischungen wurden dabei von unten bestrahlt und mittels Magnetrührstäbchen gerührt. Die Temperatur wurde während der gesamten Reaktionszeit unter Verwendung eines *Lauda Alpha R8* Thermostats konstant gehalten.



Abbildung 79: Belichtungsapparatur mit Thermostat, Kühlblock, Rührer und LEDs.

Organisch-chemische Synthesen und photochemische Katalysen

Allgemeine Synthese- und Katalysevorschriften

Allgemeine Synthesevorschrift A

Die entsprechende Phenylboronsäure (1,20 Äq.) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,03 Äq. / 3 mol%) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Trockenes 1,4-Dioxan, das entsprechende Alkinol (1,00 Äq.) und Essigsäure (0,20 Äq. / 20 mol%) wurden zugegeben und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde für 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.^[99]

Allgemeine Synthesevorschrift B

Unter Argon-Atmosphäre wurden Diethylphosphonat **65**, Triethylamin und $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ sowie das entsprechende Arylbromid in 3 ml trockenem Toluol gelöst. Die Mischung wurde für 17 h auf 90 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 50 ml Diethylether hinzugegeben und ausgefallenes Triethylamin-Hydrobromid abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt oder destilliert.^[181]

Allgemeine Synthesevorschrift C

In einem Headspace-Crimp-Vial wurden unter Argon-Atmosphäre das entsprechende Aryliodid, die entsprechende Arylboronsäure, sowie $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und Natriumcarbonat in einer entgasten Mischung von THF 1:1 H_2O gelöst. Die Mischung wurde für 15 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wurden 20 ml gesättigte NaCl-Lösung hinzugefügt und das Gemisch dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.^[111]

Allgemeine Katalysevorschrift A

Das entsprechende Hydroxyalken und der Photoredoxkatalysator der Arylphenothiazin-Klasse **2** wurden in einem Schlenkrohr in Acetonitril suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung der *freeze-pump-thaw* Methode vier Mal entgast. Die entgaste Reaktionsmischung wurde bei 35°C gerührt und mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 65 h bestrahlt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden entsprechende Aliquote zur Analyse entnommen oder das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Gegebenenfalls wurden mehrere Ansätze zur säulenchromatographischen Aufreinigung vereint.

Allgemeine Katalysevorschrift B

Das entsprechende Hydroxyalken, Thiophenol und der Photoredoxkatalysator der Perylenbisimid-Klasse **3** wurden in einem Schlenkrohr in Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung der *freeze-pump-thaw* Methode vier Mal entgast. Die entgaste Reaktionsmischung wurde bei 35°C gerührt und mit Licht einer Wellenlänge von 525 nm für 48 - 72 h bestrahlt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden entsprechende Aliquote zur Analyse entnommen oder das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Gegebenenfalls wurden mehrere Ansätze zur säulenchromatographischen Aufreinigung vereint.

Allgemeine Katalysevorschrift C

Der Photoredoxkatalysator **2**, Natriumformiat, Caesiumcarbonat, das entsprechende Arylchlorid (falls fest) und Bis(pinacolato)diboron **129** wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Trockenes Acetonitril und das entsprechende Arylchlorid (falls flüssig) wurden im Argon-Gegenstrom zupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung der *freeze-pump-thaw* Methode vier Mal entgast. Die entgaste Reaktionsmischung wurde bei 25°C gerührt und mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 24 h bestrahlt. Anschließend wurde gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und die Mischung dreimal mit

Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in deuteriertem Chloroform aufgenommen und zusammen mit einem internen Standard in ein NMR-Röhrchen zur Analyse überführt.

Allgemeine Katalysevorschrift D

Der Photoredoxkatalysator **2**, Natriumformiat und Caesiumcarbonat wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Trockenes Acetonitril, Triethylphosphit **153** und das entsprechende Arylchlorid wurden im Argon-Gegenstrom zupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung der *freeze-pump-thaw* Methode vier Mal entgast. Die entgaste Reaktionsmischung wurde bei 25°C gerührt und mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 65 h bestrahlt. Anschließend wurden entsprechende Aliquote zur Analyse entnommen.

Allgemeine Katalysevorschrift E

Der Photoredoxkatalysator **2**, Natriumformiat, Caesiumcarbonat und das entsprechende Arylchlorid (falls fest) wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Trockenes Acetonitril, das entsprechende Arylchlorid (falls flüssig) und der entsprechende aromatische Kupplungspartner wurden im Argon-Gegenstrom zupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung der *freeze-pump-thaw* Methode vier Mal entgast. Die entgaste Reaktionsmischung wurde bei 25°C gerührt und mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 65 h bestrahlt. Anschließend wurden entsprechende Aliquote zur Analyse entnommen.

Allgemeine Methoden zur Ausbeutebestimmung bei Photoredoxkatalysen

Ausbeutebestimmungsmethode A (ABM A)

Die entsprechende Photoredoxkatalyse wurde in deuteriertem Lösungsmittel durchgeführt. 750 μl der Reaktionslösung wurden nach der Reaktion entnommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Dazu wurden 7,0 μl DCM (HPLC-grade) als internen Standard gegeben. Bei einer Dichte von DCM von 1,33 g/ml entsprechen die 7,0 μl DCM 110 μmol . Es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum mit doppelter Scanzahl aufgenommen. Nachdem das Integralverhältnis der Signale von internem Standard und einem isolierten charakteristischen Produktsignal bestimmt wurde, wurde die Stoffmenge an Produkt für jede Probe separat berechnet und auf die gesamte Ansatzgröße bezogen. Alle angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte von mindestens drei durchgeführten Katalyseansätzen.

Ausbeutebestimmungsmethode B (ABM B)

Die entsprechende Photoredoxkatalyse wurde entweder direkt nach der Belichtung oder gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung unter vermindertem Druck von Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 600 μl deuteriertem Lösungsmittel aufgenommen und mit 10,0 μl DCM (HPLC-grade) als internen Standard versetzt. Bei einer Dichte von DCM von 1,33 g/ml entsprechen die 10,0 μl DCM 156 μmol . Es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum mit doppelter Scanzahl aufgenommen und das Integralverhältnis der Signale von internem Standard und einem isolierten charakteristischen Produktsignal bestimmt. Für jede Probe wurde die Stoffmenge an Produkt über das Integralverhältnis berechnet und auf die gesamte Ansatzgröße bezogen. Alle angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte von mindestens drei durchgeführten Katalyseansätzen.

Ausbeutebestimmungsmethode C (ABM C)

Die Ausbeute der entsprechenden Photoredoxkatalyse wurde über eine Analyse per Gaschromatographie bestimmt. Dazu wurde bevor die Katalyselösung vermessen wurde eine Konzentrationsreihe erstellt. Dazu wurde das Katalyseprodukt auf herkömmlichem Syntheseweg hergestellt und entsprechend dosiert, um eine Serie auf fünf verschiedenen Konzentrationen an Produkt zu erhalten. Dazu wurden jeweils 175,4 µl einer 50 mM 2-Bromtoluol Stammlösung gegeben und das Gemisch gaschromatographisch analysiert. Aus den Verhältnissen der Signalintensitäten in den Chromatogrammen wurde eine Kalibrierfunktion berechnet, die durch Gleichung 7 ausgedrückt wird.

$$\frac{c(A)}{c(IS)} = R_f \cdot \frac{I(A)}{I(IS)}$$

Gleichung 7: Kalibriergerade zur gaschromatographischen Ausbeutebestimmung.

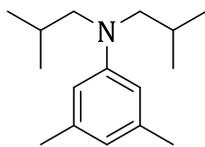
c(A) =	Konzentration des Analyten
c(IS) =	Konzentration des internen Standards
R _f =	Empfindlichkeit des Geräteaufbaus speziell für diese Analyt/Standard-Kombination
I(A) =	Signalintensität des Analyten
I(IS) =	Signalintensität des internen Standards

Durch die Messung einer Konzentrationsreihe kann die Steigung R_f dieser Geradengleichung bestimmt werden. Sie beschreibt die Empfindlichkeit des verwendeten Geräteaufbaus speziell für diese Kombination aus Analyt und internem Standard. Bei bekannter Empfindlichkeit und Menge an internem Standard können so unbekannte Analytkonzentrationen in verschiedenen Proben bestimmt werden.

Nach der Belichtung einer entsprechenden Photoredoxkatalyse wurden 100 µl der Reaktionslösung entnommen und sie zusammen mit 150 µl einer 50 mM 2-Bromtoluol Stammlösung in 750 µl Essigsäureethylester gegeben. Das Gemisch wurde per Spritzenfilter von Niederschlägen getrennt und gaschromatographisch analysiert. Entsprechend Gleichung 7 wurde die Konzentration an Produkt in der Lösung bestimmt und auf die gesamte Ansatzgröße bezogen. Alle angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte von mindestens drei durchgeführten Katalyseansätzen.

Synthesen der Photoredoxkatalysatoren

N,N-Diisobutyl-3,5-dimethylanilin – **17**



17

C₁₆H₂₇N

233,21 g/mol

1,50 ml 3,5-Dimethylanilin (1,45 g, 12,0 mmol, 1,00 Äq.) wurde in 24 ml Ethanol gelöst. Es wurden 6 ml Wasser, 1,53 g Natriumcarbonat (14,4 mmol, 1,20 Äq.) und 3,11 ml Isobutylbromid (3,95 g, 28,8 mmol, 2,40 Äq.) hinzugegeben und die Mischung für 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Großteil an Ethanol unter vermindertem Druck entfernt und 60 ml Wasser hinzugegeben. Das Gemisch wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica, $R_f = 0,81$ (Hexan 2:1 DCM)). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 548 mg (2,35 mmol, 20 %) erhalten.^[95]

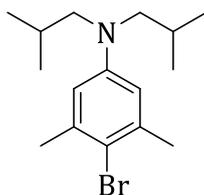
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 6.31 (s, 1H, arom.), 6.29 (s, 2H, arom.), 3.13 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, 2x R-CH₂-NR), 2.28 (s, 6H, 2x R-CH₃), 2.17 – 2.02 (m, 2H, 2x R-CH-R), 0.91 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, 4x R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 148.56, 138.59, 117.41, 110.53, 60.61, 26.54, 22.07, 20.60.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 233.2144[M⁺]; m/z (gefunden) = 234.2214[MH⁺].

4-Bromo-*N,N*-diisobutyl-3,5-dimethylanilin – 14



14

$C_{16}H_{26}BrN$
311,12 g/mol

574 mg *N,N*-Diisobutyl-3,5-dimethylanilin **17** (2,46 mmol, 1,00 Äq.) wurden in 11,5 ml DCM gelöst und auf -20 °C abgekühlt. Unter Kühlung wurde langsam eine Lösung aus 438 mg *N*-Bromsuccinimid (2,46 mmol, 1,00 Äq.) in 15 ml DCM zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei -20 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in 100 ml gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der flüssige Rückstand über Nacht im Gefrierfach gelagert. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 736 mg (2,37 mmol, 96 %) erhalten.^[96]

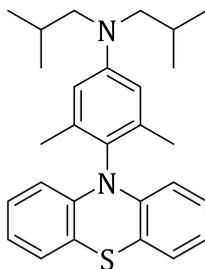
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 6.41 (s, 2H, arom.), 3.12 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H, 2x R-CH₂-NR), 2.38 (s, 6H, 2x R-CH₃), 2.16 – 2.00 (m, 2H, 2x R-CH-R), 0.91 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H, 4x R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 147.00, 138.32, 113.01, 112.71, 60.48, 26.47, 24.54, 20.52.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 311.1249[M⁺]; *m/z* (gefunden) = 312.1318[MH⁺].

N,N-Diisobutyl-3,5-dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin – **12**



12

$C_{28}H_{34}N_2S$
430,24 g/mol

In einem ausgeheizten Headspace Crimp Vial wurden 129 mg Phenothiazin (0,64 mmol, 1,00 Äq.), 301 mg 4-Bromo-*N,N*-diisobutyl-3,5-dimethylanilin **14** (0,97 mmol, 1,50 Äq.), 30 mg $Pd_2(dba)_3$ (0,03 mmol, 0,05 Äq.), 155 mg NaOtBu (1,61 mmol, 2,50 Äq.) und 20 mg Tricyclohexylphosphin (0,045 mmol, 0,07 Äq.) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Es wurden 3,2 ml trockenes Toluol hinzugegeben und die Lösung für 65 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 20:1 DCM, Silica, $R_f = 0,33$ (Hexan 2:1 DCM)). Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 70 mg (0,16 mmol, 25 %) erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 6.85 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, arom.), 6.77 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, arom.), 6.68 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, arom.), 6.45 (s, 2H, arom.), 5.99 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, arom.), 3.17 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, 2x R- CH_2 -NR), 2.19 – 2.14 (m, 2H, 2x R-CH-R), 2.12 (s, 6H, 2x R- CH_3), 0.95 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H, 4x R- CH_3).

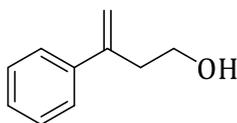
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 148.01, 142.36, 138.40, 127.26, 126.25, 125.64, 121.80, 118.39, 114.42, 112.76, 60.56, 26.63, 20.66, 18.73.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 430.2443[M^+]; m/z (gefunden) = 430.2433[M^+].

Synthesen der Katalyseprodukte

3-Phenylbut-3-en-1-ol – 22



22

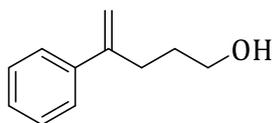
$C_{10}H_{12}O$
148,09 g/mol

1,48 g Phenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 760 μ l But-3-in-1-ol (701 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Silica, $R_f = 0,22$). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 755 mg (5,10 mmol, 51 %) erhalten.^[99]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.42 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, arom.), 7.34 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, arom.), 7.30 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, arom.), 5.42 (s, 1H, R=CH₂), 5.17 (s, 1H, R=CH₂), 3.73 (q, $J = 6.2$ Hz, 2H, R-CH₂-O), 2.80 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.42 (br. s, 1H, R-OH).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[215]

4-Phenylpent-4-en-1-ol – 23



23

$C_{11}H_{14}O$

162,10 g/mol

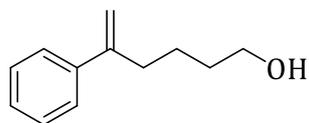
1,48 g Phenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 930 μ l Pent-4-en-1-ol (840 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Silica, $R_f = 0,24$). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 721 mg (4,45 mmol, 45 %) erhalten.^[99]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.41 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, arom.), 7.33 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, arom.), 7.28 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, arom.), 5.30 (s, 1H, R=CH₂), 5.10 (s, 1H, R=CH₂), 3.67 (q, $J = 6.1$ Hz, 2H, R-CH₂-O), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.73 (dt, $J = 13.8, 6.6$ Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.25 (br. s, 1H, R-OH).

2D-NMR ($CDCl_3$): COSY.

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[101]

5-Phenylhex-5-en-1-ol – 24



24

$C_{12}H_{16}O$

176,12 g/mol

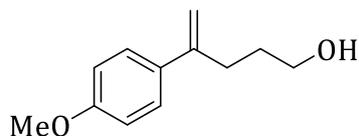
1,48 g Phenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 1,10 ml Hex-5-in-1-ol (981 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Silica, $R_f = 0,26$). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1,22 g (6,90 mmol, 69 %) erhalten.^[99]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.42 – 7.27 (m, 5H, arom.), 5.28 (s, 1H, R=CH₂), 5.07 (s, 1H, R=CH₂), 3.64 (q, $J = 6.3$ Hz, 2H, R-CH₂-O), 2.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.65 – 1.48 (m, 4H, 2x R-CH₂-R), 1.20 (br. s, 1H, R-OH).

2D -NMR ($CDCl_3$): COSY.

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[101]

4-(4-Methoxyphenyl)pent-4-en-1-ol – **30**



30

$C_{12}H_{16}O_2$

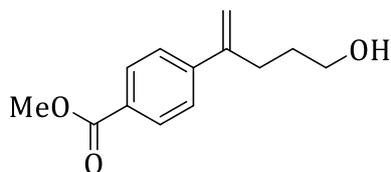
192,12 g/mol

1,82 g 4-Methoxyphenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 930 μ l Pent-4-in-1-ol (840 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1,19 g (6,20 mmol, 62 %) erhalten.^[99]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.36 (d, J = 8.7 Hz, 2H, arom.), 6.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H, arom.), 5.23 (d, J = 1.5 Hz, 1H, R=CH₂), 5.01 (d, J = 1.4 Hz, 1H, R=CH₂), 3.81 (s, 3H R-O-CH₃), 3.67 (t, J = 6.4 Hz, 2H, R-CH₂-O), 2.58 (t, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.80 – 1.67 (m, 2H, R-CH₂-R).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[99]

4-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)pent-4-en-1-ol – **31**



31

$C_{13}H_{16}O_3$
220,11 g/mol

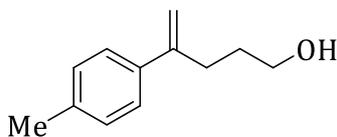
1,48 g 4-(Methoxycarbonyl)phenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 930 μ l Pent-4-en-1-ol (840 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 4:1 EE, Silica). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 810 mg (4,99 mmol, 50 %) erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.99 (d, J = 8.5 Hz, 2H, arom.), 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 2H, arom.), 5.39 (s, 1H, R=CH₂), 5.19 (s, 1H, R=CH₂), 3.91 (s, 3H, R-O₂CH₃), 3.67 (t, J = 6.2 Hz, 2H, R-CH₂-O), 2.62 (t, J = 7.9 Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.86 – 1.64 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.34 (br. s, 1H, R-OH).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 167.07, 147.34, 145.77, 129.83, 129.19, 126.22, 114.57, 62.42, 52.22, 31.49, 31.22.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 220.1099 [M^+]; m/z (gefunden) = 221.1168 [MH^+].

4-(4-Methylphenyl)pent-4-en-1-ol – **32**



32

$C_{12}H_{16}O$

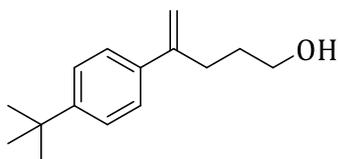
176,12 g/mol

1,63 g 4-Methylphenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 930 μ l Pent-4-in-1-ol (840 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1,44 g (8,21 mmol, 82 %) erhalten.^[99]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.31 (d, J = 8.2 Hz, 2H, arom.), 7.14 (d, J = 7.9 Hz, 2H, arom.), 5.27 (d, J = 1.5 Hz, 1H, R=CH₂), 5.05 (d, J = 1.4 Hz, 1H, R=CH₂), 3.72 – 3.61 (m, 2H, R-CH₂-O), 2.59 (t, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H, R-CH₂-R), 2.35 (s, 3H, R-CH₃), 1.79 – 1.66 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.30 (br. s, 1H, R-OH).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[99]

4-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)pent-4-en-1-ol – **33**



33

$C_{15}H_{22}O$

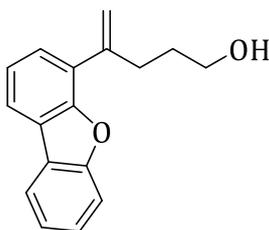
218,17 g/mol

1,63 g 4-*Tert*-butylphenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 930 μ l Pent-4-in-1-ol (840 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1,87 g (8,60 mmol, 86 %) erhalten.^[99]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.36 – 7.34 (m, 4H, arom.), 5.30 (d, J = 1.5 Hz, 1H, R=CH₂), 5.06 (d, J = 1.4 Hz, 1H, R=CH₂), 3.70 – 3.65 (m, 2H, R-CH₂-O), 2.60 (d, J = 7.5 Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.78 – 1.70 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.32 (s, 9H, 3x R-CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[99]

4-(Dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)pent-4-en-1-ol – 34



34

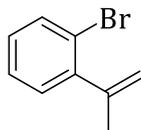
$C_{17}H_{16}O_2$
252,12 g/mol

2,54 g 4-(Dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)phenylboronsäure (12,0 mmol, 1,20 Äq.), 347 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,30 mmol, 0,03 Äq.), 30 ml trockenes 1,4-Dioxan, 930 μ l Pent-4-in-1-ol (840 mg, 10,0 mmol, 1,00 Äq.) und 110 μ l Essigsäure (120 mg, 2,00 mmol, 0,20 Äq.) wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift A verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2,00 g (8,00 mmol, 80 %) erhalten.^[99]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.96 (d, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H, arom.), 7.88 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H, arom.), 7.59 (d, J = 8.2 Hz, 1H, arom.), 7.46 (td, J = 8.4, 7.3, 1.4 Hz, 1H, arom.), 7.42 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H, arom.), 7.38 – 7.29 (m, 2H, arom.), 5.64 (d, J = 1.6 Hz, 1H, R=CH₂), 5.43 (d, J = 1.5 Hz, 1H, R=CH₂), 3.70 (t, J = 6.5 Hz, 2H, R-CH₂-O), 2.85 (t, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H, R-CH₂-R), 1.81 – 1.69 (m, 2H, R-CH₂-R).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[99]

1-Brom-2-isopropenylbenzol – 36



36

C₉H₉Br

195,99 g/mol

3,59 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (10,0 mmol, 2,00 Äq.) und 1,41 g Kalium*tert*butanolat (12,6 mmol, 2,50 Äq.) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Dazu wurden 15 ml trockenes THF gegeben und die Lösung für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. In einem weiteren Schlenkkolben wurden 678 µl 2'-Bromacetophenon **35** (1,00 g, 5,00 mmol, 1,00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 5 ml trockenem THF gelöst. Diese Lösung wurde langsam zur Lösung des Wittig-Reagenzes in erstgenanntem Schlenkkolben zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 15 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica, *R_f* = 0,70). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 811 mg (4,14 mmol, 82 %) erhalten.^[100, 216]

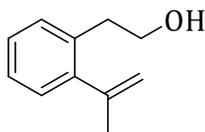
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.55 (dd, *J* = 1.1, 8.0 Hz, 1H, arom.), 7.29 – 7.23 (m, 1H, arom.), 7.19 (dd, *J* = 1.8, 7.6 Hz, 1H, arom.), 7.14 – 7.08 (m, 1H, arom.), 5.23 (s, 1H, R=CH₂), 4.94 (s, 1H, R=CH₂), 2.10 (s, 3H, R-CH₃).

²D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC.

HR-FAB-MS: *m/z* (berechnet) = 195,9882 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 195,9880 [M⁺].

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[100]

2-(2-isopropenylphenyl)ethan-1-ol – 37



37

$C_{11}H_{14}O$

162,10 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurde eine Lösung aus 800 mg 1-Brom-2-isopropenylbenzol **36** (4,08 mmol, 1,00 Äq.) in 15 ml trockenem THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 1,80 ml einer 2,5 M Lösung aus *n*-BuLi in THF (4,49 mmol, 1,10 Äq.) wurden langsam zugetropft und die Lösung für 1,5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 2,45 ml einer 2,5 M Lösung aus Oxiran in THF (6,12 mmol, 1,50 Äq.) zugetropft und die Lösung weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur gebracht wurde, wurde gesättigte NH_4Cl -Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 4:1 EE, Silica, $R_f = 0,36$). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 354 mg (2,18 mmol, 54 %) erhalten.^[101]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.25 – 7.12 (m, 4H, arom.), 5.21 (s, 1H, R= CH_2), 4.86 (s, 1H, R= CH_2), 3.83 (q, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.93 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-R}$), 2.06 (s, 3H, R- CH_3), 1.37 (t, $J = 5.6\text{ Hz}$, 1H, R-OH).

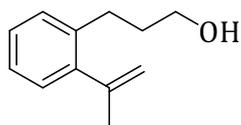
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 145.61, 144.50, 134.83, 129.82, 128.57, 127.16, 126.47, 115.40, 63.95, 36.36, 25.49.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 162,1045 [M^+]; m/z (gefunden) = 163,1116 [MH^+].

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[101]

3-(2-isopropenylphenyl)propan-1-ol – 38



38

$C_{12}H_{16}O$

176,12 g/mol

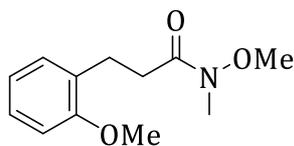
Unter Argon-Atmosphäre wurde eine Lösung aus 3,49 g 1-Brom-2-isopropenylbenzol **36** (20,0 mmol, 1,00 Äq.) in 56 ml trockenem THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. 14,0 ml einer 1,6 M Lösung aus *n*-BuLi in Hexan (22,0 mmol, 1,00 Äq.) wurde langsam zugetropft und die Lösung für 1,5 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 1,68 ml Oxetan (30,0 mmol, 1,50 Äq.) zugetropft und die Lösung weitere 30 min bei -78 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur gebracht wurde, wurde gesättigte NH_4Cl -Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 4:1 EE, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1,53 g (8,69 mmol, 43 %) erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.24 – 7.04 (m, 2H, arom.), 5.19 (s, 1H, R= CH_2), 4.85 (s, 1H, R= CH_2), 3.67 (q, J = 6.1 Hz, 2H, R- CH_2 -O), 2.76 – 2.67 (m, 2H, R- CH_2 -R), 2.05 (s, 3H, R- CH_3), 1.92 – 1.80 (m, 2H, R- CH_2 -R), 1.30 (t, J = 5.5 Hz, 1H, R-OH).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 146.00, 143.87, 138.43, 129.23, 128.38, 127.14, 125.90, 115.03, 62.71, 34.69, 29.21, 25.39.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 176,1201 [M^+]; m/z (gefunden) = 159.1166 [M^+ -OH].

N-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-*N*-methylpropanamid – **41**



41

$C_{12}H_{17}NO_3$
223,12 g/mol

Zu einer Lösung aus 1,00 g 3-(2-Methoxyphenyl)propionsäure (5,55 mmol, 1,00 Äq.) in 25 ml DCM wurden 530 μ l Chlorameisensäureethylester (600 mg, 5,55 mmol, 1,00 Äq.) und 2,31 ml Triethylamin (1,68 g, 16,6 mmol, 3,00 Äq.) gegeben. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und für 1 h gerührt. Anschließend wurden 540 mg Methoxymethylamin-Hydrochlorid (5,55 mmol, 1,00 Äq.) zugegeben und die Mischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 10 ml Wasser zugegeben und das Gemisch dreimal mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1,14 g (5,11 mmol, 92 %) erhalten.^[103]

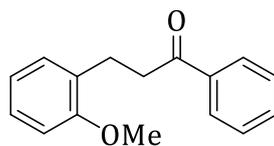
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.22-7.17 (m, 2H, arom.), 6.88 (td, J = 1.0 Hz; 7.4 Hz, 1H, arom.), 6.85 (d, J = 8.0 Hz, 1H, arom.), 3.83 (s, 3H, R-OCH₃), 3.18 (s, 3H, R-N-OCH₃), 2.97-2.91 (m, 2H, R-CH₂), 2.76-2.67 (m, 2H, R-CH₂).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 174.48, 157.66, 130.25, 129.74, 127.56, 120.59, 110.32, 61.28, 55.32, 32.32, 32.17, 26.00.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 223.1208 [M^+]; m/z (gefunden) = 224.1280 [MH^+].

3-(2-Methoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-on- **44**



44

$C_{16}H_{16}O_2$
240,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 160 mg aktivierte Magnesiumspäne (6,60 mmol, 1,10 Äq.), deren Oberfläche zuvor mit 10 %iger Salzsäure gereinigt wurde, in 1,5 ml trockenem THF suspendiert. Eine Lösung aus 628 μ l Brombenzol (924 mg, 6,00 mmol, 1,00 Äq.) in 1,0 ml trockenem THF wurde zugetropft. Die Lösung wurde für 10 min auf 50 °C erwärmt, um die Bildung des Phenylmagnesiumbromids zu initiieren. Danach wurde für 1,5 h bei 70 °C gerührt, um eine typisch gräuliche Lösung zu erhalten. In einem zweiten Schlenkkolben wurden 1,12 g *N*-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-*N*-methylpropanamid **41** (5,00 mmol, 1,00 Äq.) in 25 ml trockenem THF unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde zuvor hergestellte Lösung mit Phenylmagnesiumbromid langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Nach der Reaktion wurde gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugegeben und die Mischung dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 9:1 EE, Silica, $R_f = 0,48$). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 859 mg (3,58 mmol, 72 %) erhalten.^[104]

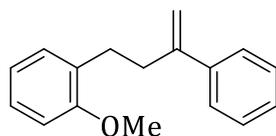
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.98 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, arom.), 7.55 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, arom.), 7.45 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, arom.), 7.24-7.18 (m, 2H, arom.), 6.95-6.83 (m, 2H, arom.), 3.83 (s, 3H, R- OCH_3), 3.27 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H, R- CH_2), 3.05 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H, R- CH_2).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 200.12, 157.67, 137.14, 133.02, 130.31, 129.69, 128.66, 128.26, 127.64, 120.67, 110.38, 55.34, 39.08, 25.88.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 240.1150 [M^+]; m/z (gefunden) = 241.1222 [MH^+].

1-Methoxy-2-(3-phenylbut-3-en-1-yl)benzol – 45



45

$C_{17}H_{18}O$

238,14 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurde eine Lösung aus 2,55 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (7,14 mmol, 2,00 Äq.) und 1,00 g Kalium*tert*butanolat (8,92 mmol, 2,50 Äq.) in 5,0 ml trockenem THF vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und für 30 min gerührt. Dazu wurde eine Lösung aus 859 mg 3-(2-Methoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-on **44** (3,58 mmol, 1,00 Äq.) in 5,0 ml trockenem THF langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 10 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugegeben und die Mischung dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 20:1 EE, Silica, $R_f = 0,80$). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 757 mg (3,18 mmol, 89 %) erhalten.^[104]

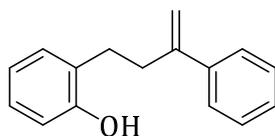
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.50 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, arom.), 7.35 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, arom.), 7.29 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, arom.), 7.20 (t, $J = 8.6$ Hz, 1H, arom.), 7.12 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, arom.), 6.92 – 6.84 (m, 2H, arom.), 5.33 (s, 1H, R=CH₂), 5.10 (s, 1H, R=CH₂), 3.84 (s, 3H, R-OCH₃), 2.79 (s, 4H, 2x R-CH₂).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 157.63, 148.41, 141.30, 130.55, 130.01, 128.38, 127.45, 127.26, 126.27, 120.48, 112.37, 110.34, 55.35, 35.60, 29.87.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 238.1358 [M^+]; m/z (gefunden) = 239.1427 [MH^+].

2-(3-Phenylbut-3-en-1-yl)phenol- **46**



46

C₁₆H₁₆O

224,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 677 mg Natriumthioethanolat (8,05 mmol, 2,50 Äq.) in 9,0 ml trockenem DMF vorgelegt. Eine Lösung aus 767 mg 1-Methoxy-2-(3-phenylbut-3-en-1-yl)benzol **45** (3,22 mmol, 1,00 Äq.) in 1,5 ml trockenem DMF wurde hinzugegeben und die Mischung für 3 h auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugegeben und die Mischung dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 10:1 EE, Silica, R_f = 0,40). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 624 mg (2,78 mmol, 86 %) erhalten.^[145]

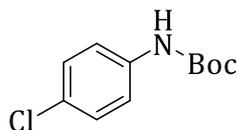
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.50 – 7.46 (m, 2H, arom.), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 7.31 – 7.28 (m, 1H, arom.), 7.12 – 7.07 (m, 2H, arom.), 6.87 (td, *J* = 1.1, 7.4 Hz, 1H, arom.), 6.76 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, arom.), 5.33 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, R=CH₂), 5.10 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, R=CH₂), 4.73 (s, 1H, R-OH), 2.85 – 2.81 (m, 2H, R-CH₂), 2.80 – 2.75 (m, 2H, R-CH₂).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 153.62, 148.05, 141.05, 130.42, 128.52, 128.05, 127.61, 127.42, 126.27, 120.97, 115.39, 112.84, 35.56, 29.43.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 224.1201 [M⁺]; m/z (gefunden) = 225.1270 [MH⁺].

Tert-butyl-(4-chlorophenyl)carbammat – 53



53

C₁₁H₁₄ClNO₂

227,07 g/mol

Zu einer Lösung von 1,00 g 4-Chloranilin (7,84 mmol, 1,00 Äq.) und 1,20 ml Triethylamin (0,87 g, 8,62 mmol, 1,20 Äq.) in 65 ml trockenem THF wurde bei 0 °C 1,88 g Di-*tert*-butyldicarbonat (8,62 mmol, 1,10 Äq.) portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 300 ml Essigsäureethylester hinzugegeben. Die Lösung wurde zweimal mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 1,78 g (7,84 mmol, quantitativ) erhalten. ^[105]

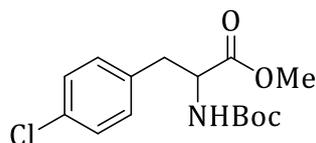
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.31 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, arom.), 7.24 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, arom.), 6.44 (br. s, 1H, R₂-NH), 1.51 (s, 9H, 3x R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 152.69, 137.09, 129.10, 128.11, 119.84, 81.02, 28.46.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 227.0713 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 228.0783 [MH⁺].

Methyl-2-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-3-(4-chlorphenyl)propanoat – 55



55

C₁₅H₂₀ClNO₄

313,11 g/mol

Zu einer Lösung von 500 mg 4-Chlorphenylalaninmethylester-Hydrochlorid (2,00 mmol, 1,00 Äq.) und 0,56 ml Triethylamin (404 mg, 4,00 mmol, 2,00 Äq.) in 20 ml trockenem THF wurde bei 0 °C 480 mg Di-*tert*-butyldicarbonat (2,20 mmol, 1,10 Äq.) portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Es wurden 80 ml Essigsäureethylester hinzugegeben und die Lösung zweimal mit 25 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und zweimal mit 25 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 2:1 EE, Silica, $R_f = 0,7$ (angefärbt mit Ninhydrin-Lösung)). Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 626 mg (2,00 mmol, quantitativ) erhalten.

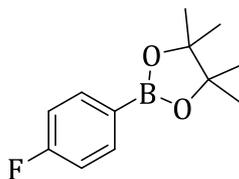
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, arom.), 7.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, arom.), 4.97 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, R₂-NH), 4.57 (q, $J = 6.1$ Hz, 1H, R-CH(-NHR)-R), 3.71 (s, 3H, R-OCH₃), 3.14 – 2.97 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.42 (s, 9H, 3x R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 172.23, 134.70, 133.10, 130.79, 128.82, 80.22, 54.43, 52.46, 37.92, 28.42.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 313.1089[M⁺]; m/z (gefunden) = 314.1150[MH⁺].

2-(4-Fluorphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan- 57



57

$C_{12}H_{16}BF_2O_2$
222,12 g/mol

In einem Rundkolben wurden 441 mg 4-Fluorphenylboronsäure (3,15 mmol, 1,00 Äq.) in 5 ml THF vorgelegt. Dazu wurden 447 mg Pinakol (3,78 mmol, 1,20 Äq.) und 1,68 g Natriumsulfat (9,45 mmol, 3,00 Äq.) gegeben. Das Gemisch wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan 30:1 EE, Silica, $R_f = 0,31$). Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 426 mg (1,93 mmol, 61 %) erhalten.^[108]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.79 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, arom.), 7.04 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, arom.), 1.34 (s, 12H, 4x R- CH_3).

^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = -108.34 (s, 1F).

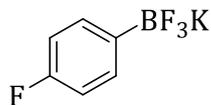
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 165.25 (d), 137.12 (d), 114.98 (d), 84.05, 25.01.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 222.1227 [M^+]; m/z (gefunden) = 223.1298 [MH^+].

Zweite Vorschrift zur photoredoxkatalytischen Synthese dieser Verbindung: siehe S.184 (photoredoxkatalytische Borylierung, ausgehend von 4-Fluorchlorbenzol).

Kalium(4-fluorphenyl)trifluorborat – **58**



58

$C_6H_4BF_4K$
202,00 g/mol

In einem Rundkolben wurden 397 mg 4-Fluorphenylboronsäure (2,48 mmol, 1,00 Äq.) in 6 ml Methanol und 0,3 ml Wasser suspendiert. Es wurden 639 mg KHF_2 (8,18 mmol, 3,30 Äq.) hinzugegeben und die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung trübte. Nach der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff in Aceton gelöst. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 417 mg (2,06 mmol, 83 %) erhalten.^[106-107]

1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ (ppm) = 7.30 (t, J = 7.6 Hz, 2H, arom.), 6.85 (t, J = 8.2 Hz, 2H, arom.).

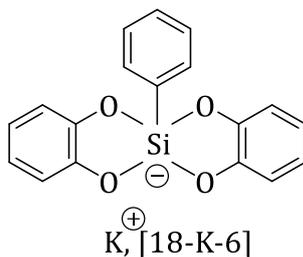
^{19}F NMR (376 MHz, $DMSO-d_6$) δ (ppm) = -118.69 (s, 1F), -138.78 (br. s, 3F).

^{13}C NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$) δ (ppm) = 132.80 (d), 112.62 (d).

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 163.0348 $[M^-]$; m/z (gefunden) = 163.0336 $[M^-]$.

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[107]

Kalium-[18-Krone-6]-bis(catecholato)-phenylsilikat – 61



61

$C_{35}H_{52}O_{10}KSi$
699,30 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 563 μ l 18-Krone-6 (661 mg, 2,50 mmol, 1,00 Äq.) in eine Lösung aus 551 mg Catechol **60** (5,00 mmol, 2,00 Äq.) in 10 ml trockenem Methanol gegeben. Nachdem sich der Kronenether gelöst hatte, wurden 700 μ l einer Lösung von Kaliummethanolat in Methanol (175 mg, 2,50 mmol, 1,00 Äq. in 700 μ l trockenem Methanol) und Trimethoxyphenylsilan **59** zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Aceton gelöst und Diethylether hinzugegeben, bis eine trübe Lösung erhalten wurde. Die Kristallbildung wurde durch Kratzen an der Kolbenwand unterstützt. Die Suspension wurde über Nacht bei -20 °C gelagert und am nächsten Tag filtriert. Der abgetrennte Feststoff wurde mit kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde als feine, weiße Nadeln in einer Ausbeute von 1,07 g (1,53 mmol, 69 %) erhalten.^[109]

1H NMR (400 MHz, MeOD) δ (ppm) = 7.56 – 7.52 (m, 2H, arom.), 7.16 – 7.08 (m, 3H, arom.), 6.77 – 6.70 (m, 4H, arom.), 6.63 – 6.55 (m, 4H, arom.), 3.61 (s, 24H, 12x R-CH₂-OR (18-K-6)).

^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ (ppm) = 151.05, 135.76, 135.49, 129.44, 127.90, 119.54, 111.61, 71.32.

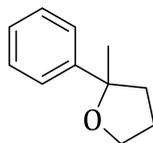
HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 321.0583[M⁻]; m/z (gefunden) = 321.0588[M⁻].

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[217]

Photoredoxkatalytische Alkoxycyclisierungen

Exo-Cyclisierungen

2-Methyl-2-phenyloxolan – **98**



98

C₁₁H₁₄O
162,10 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 20,0 mg 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** (123 µmol, 1,00 Äq.), 4,95 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,3 µmol, 10 mol %) und 750 µl Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch voraufgereinigt (Hexan→ DCM→ EE, Silica). Die erhaltene Hexan Fraktion wurde abgetrennt und nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 9:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 15,0 mg (92,3 µmol, 75 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

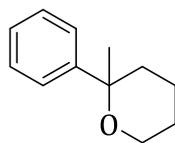
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.42 – 7.39 (m, 2H, arom.), 7.35 – 7.30 (m, 2H, arom.), 7.24-7.20 (m, 1H, arom.), 4.05 – 3.99 (m, 1H, O-CH₂-R), 3.95 – 3.89 (m, 1H, O-CH₂-R), 2.25 – 2.16 (m, 1H, R-CH₂-R), 2.06 – 1.94 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.85 – 1.76 (m, 1H, R-CH₂-R), 1.53 (s, 3H, R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 148.30, 128.23, 126.45, 124.83, 84.39, 67.68, 39.62, 29.85, 25.90.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

GC-MS (Methode A): t_R = 5,520 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 147,0 [M⁺ - CH₃].

2-Methyl-2-phenyloxan – **108**



108

$C_{12}H_{16}O$

176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 21,7 mg 5-Phenylhex-5-en-1-ol **24** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 4,95 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,3 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch voraufgereinigt (Hexan \rightarrow DCM \rightarrow EE, Silica). Die erhaltene Hexan Fraktion wurde abgetrennt und nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 9:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 10,1 mg (57,6 μ mol, 51 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

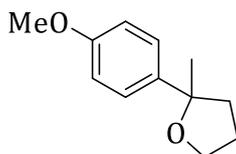
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.42 (dd, J = 1.3, 8.4 Hz, 2H, arom.), 7.39 – 7.34 (m, 2H, arom.), 7.24 (t, J = 7.3 Hz, 1H, arom.), 3.74 (d, J = 11.4 Hz, 1H O- CH_2 -R), 3.49 (td, J = 3.0, 11.7 Hz, 1H, O- CH_2 -R), 2.31 (dt, J = 3.7, 11.3 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 1.81 – 1.40 (m, 5H, R- CH_2 -R), 1.39 (s, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 145.50, 128.57, 126.57, 126.12, 76.11, 62.93, 34.72, 32.90, 26.11, 20.23.

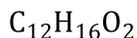
2D-NMR ($CDCl_3$): COSY, HSQC, HMBC.

GC-MS (Methode A): t_R = 6,443 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 161,1 [M^+ - CH_3].

2-(4-Methoxyphenyl)-2-methyloxolan – **114**



114



192,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 24,0 mg 4-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)pent-4-en-1-ol **30** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 5,02 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,5 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 24,0 mg (125 μ mol, quantitativ) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

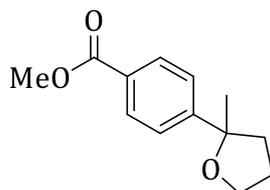
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.33 (dt, $J = 2.0, 8.7$ Hz, 2H, arom.), 6.87 (dt, $J = 2.2, 8.6$ Hz, 2H, arom.), 4.04 – 3.97 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.94 – 3.87 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.80 (s, 3H, R-O- CH_3), 2.23 – 2.15 (m, 1H, R- CH_2 -R), 2.04 – 1.94 (m, 2H, R- CH_2 -R), 1.87 – 1.76 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.52 (s, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 158.20, 140.38, 125.92, 113.52, 84.08, 67.53, 55.32, 39.54, 29.85, 25.87.

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

GC-MS (Methode A): $t_R = 7,790$ min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 177,0 [$M^+ - CH_3$].

2-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)-2-methyloxolan – **115**



115

$C_{13}H_{16}O_3$
220,11 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,5 mg 4-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)pent-4-en-1-ol **31** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 5,02 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,5 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan \rightarrow Hexan 10:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 18,7 mg (85,0 μ mol, 68 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

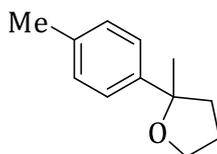
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.99 (dt, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H, arom.), 7.46 (dt, J = 8.7, 1.8 Hz, 2H, arom.), 4.06 – 3.99 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.94 – 3.91 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.90 (s, 3H, R-O- CH_3), 2.22 – 2.13 (m, 1H, R- CH_2 -R), 2.09 – 1.95 (m, 2H, R- CH_2 -R), 1.83 – 1.75 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.52 (s, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 167.19, 153.70, 129.68, 128.47, 124.92, 84.35, 67.84, 52.14, 39.65, 29.55, 25.89.

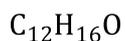
2D-NMR ($CDCl_3$): COSY, HSQC, HMBC.

GC-MS (Methode A): t_R = 9,436 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 205,0 [M^+ - CH_3].

2-(4-Methylphenyl)-2-methyloxolan – **116**



116



176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 22,0 mg 4-(4-Methylphenyl)pent-4-en-1-ol **32** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 5,02 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,5 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 18,3 mg (104 μ mol, 83 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

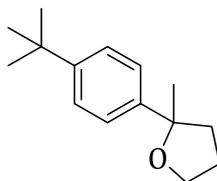
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.29 (d, J = 8.1 Hz, 2H, arom.), 7.14 (d, J = 8.0 Hz, 2H, arom.), 4.05 – 3.97 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.91 (td, J = 5.4, 8.2 Hz, 1H, O- CH_2 -R), 2.34 (s, 3H, R- CH_3), 2.24 – 2.16 (m, 1H, R- CH_2 -R), 2.04 – 1.93 (m, 2H, R- CH_2 -R), 1.86 – 1.77 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.52 (s, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 145.34, 135.96, 128.92, 124.78, 84.31, 67.61, 39.59, 29.91, 25.90, 21.10.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 6,448 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 161,0 [M^+ - CH_3].

2-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-2-methyloxolan - **117**



117

C₁₅H₂₂O

218,17 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,3 mg 4-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)pent-4-en-1-ol **33** (125 µmol, 1,00 Äq.), 5,02 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,5 µmol, 10 mol %) und 750 µl Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 23,7 mg (109 µmol, 87 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

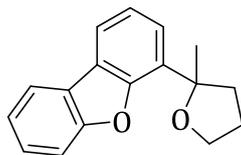
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.37 – 7.29 (m, 4H, arom.), 4.04 – 3.98 (m, 1H, O-CH₂-R), 3.94 – 3.87 (m, 1H, O-CH₂-R), 2.24 – 2.16 (m, 1H, R-CH₂-R), 2.07 – 1.91 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.87 – 1.78 (m, 1H, R-CH₂-R), 1.52 (s, 3H, R-CH₃), 1.32 (s, 9H, 3x R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 149.17, 145.23, 125.08, 124.51, 84.27, 67.66, 39.57, 31.55, 29.86, 25.97, 22.80.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

GC-MS (Methode A): t_R = 8,262 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 203,1 [M⁺ - CH₃].

2-Dibenzo[*b,d*]furanyl-2-methyloxolan – **118**



118

$C_{17}H_{16}O_2$
252,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 31,5 mg 4-(dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)pent-4-en-1-ol **34** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 5,02 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,5 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 31,5 mg (125 μ mol, quantitativ) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

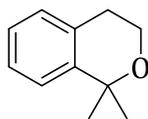
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.96 (d, J = 8.3 Hz, 1H, arom.), 7.85 (dd, J = 1.3, 7.7 Hz, 1H, arom.), 7.65 (dd, J = 1.2, 7.6 Hz, 1H, arom.), 7.61 (d, J = 8.2 Hz, 1H, arom.), 7.47 (td, J = 1.3, 7.3 Hz, 1H, arom.), 7.38 – 7.31 (m, 2H, arom.), 4.15 – 4.09 (m, 1H, O- CH_2 -R), 4.04 (td, J = 5.7, 8.0 Hz, 1H, O- CH_2 -R), 2.62 (ddd, J = 5.1, 7.8, 12.6 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 2.30 (dt, J = 8.1, 12.5 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 2.10 – 1.99 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.88 – 1.81 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.80 (s, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 156.03, 152.28, 132.39, 127.03, 124.64, 124.38, 123.76, 122.77, 122.74, 120.67, 119.19, 111.77, 82.93, 67.84, 38.63, 27.81, 26.09.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 13,706 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 237,1 [M^+ - CH_3].

1,1-Dimethylisochroman – 123



123

$C_{11}H_{14}O$

162,10 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 20,0 mg 2-(2-isopropenylphenyl)ethan-1-ol **37** (123 μmol , 1,00 Äq.), 4,95 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,3 μmol , 10 mol %) und 750 μl Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 9:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 6,98 mg (43,1 μmol , 35 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

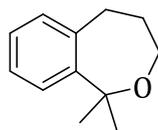
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.20 – 7.06 (m, 4H, arom.); 3.95 (t, J = 5.5 Hz, 2H, O- CH_2 -R); 2.83 (t, J = 5.5 Hz, 2H, R- CH_2 -R); 1.53 (s, 6H, 2x R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 143.16, 133.12, 128.96, 126.28, 126.06, 125.56, 74.65, 59.75, 29.96, 29.78.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 5,454 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 147,0 [M^+ - CH_3].

1,1-Dimethylhomoisochroman – **125**



125

$C_{12}H_{16}O$
176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 22,0 mg 3-(2-isopropenylphenyl)propan-1-ol **38** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 5,02 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,5 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 10,6 mg (60,0 μ mol, 48 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

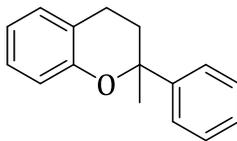
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.18 – 7.06 (m, 4H, arom.), 3.69 (t, J = 6.6 Hz, 2H, O- CH_2 -R), 2.97 (t, J = 6.5 Hz, 2H, R- CH_2 -R), 1.87 (p, J = 6.6 Hz, 2H, R- CH_2 -R), 1.56 (s, 6H, 2x R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 145.54, 137.94, 130.55, 127.11, 126.80, 126.78, 81.53, 61.30, 31.01, 29.71, 28.36.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 6,306 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 160,9 [M^+ - CH_3].

2-Methyl-2-phenylchroman – 127



127

$C_{16}H_{16}O$
224,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,6 mg 2-(3-Phenylbut-3-en-1-yl)phenol **46** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 4,95 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,3 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 19,8 mg (88,6 μ mol, 72 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.38 (d, J = 8.0 Hz, 2H, arom.), 7.29 (t, J = 7.7 Hz, 2H, arom.), 7.21 (t, J = 7.2 Hz, 1H, arom.), 7.14 (t, J = 7.3 Hz, 1H, arom.), 7.00 (d, J = 8.2 Hz, 1H, arom.), 6.95 (d, J = 7.5 Hz, 1H, arom.), 6.81 (t, J = 7.4 Hz, 1H, arom.), 2.65 (dt, J = 4.9, 16.2 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 2.51 – 2.33 (m, 2H, R- CH_2 -R), 2.13 – 2.05 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.65 (s, 3H, R- CH_3).

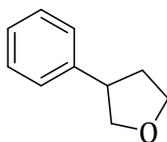
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 154.25, 145.76, 129.49, 128.47, 127.48, 126.80, 125.00, 121.72, 120.05, 117.04, 78.42, 33.09, 30.26, 22.72.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 10,183 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 224,2 [M^+ - CH_3].

Endo-Cyclisierungen

3-Phenyloxolan – **107**



107

$C_{10}H_{12}O$

148,09 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 18,2 mg 3-Phenylbut-3-en-1-ol **22** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 48 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan \rightarrow Hexan 10:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 2,91 mg (19,7 μ mol, 16 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

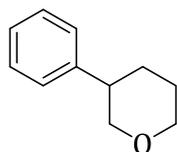
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.33 – 7.29 (m, 2H, arom.), 7.27 – 7.20 (m, 3H, arom.), 4.19 – 4.12 (m, 1H, O- CH_2 -R), 4.11 – 4.04 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.96 – 3.89 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.73 (t, J = 7.9 Hz, 1H, O- CH_2 -R), 3.45 – 3.36 (m, 1H, Ph-CH-R), 2.42 – 2.33 (m, 1H, R- CH_2 -R), 2.05 – 1.97 (m, 1H, R- CH_2 -R).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 142.80, 128.73, 127.41, 126.65, 74.83, 68.69, 45.15, 34.80.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 5,797 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 147,7 [M^+].

3-Phenyloxan – 103



103

$C_{11}H_{14}O$

162,10 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 19,9 mg 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 48 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 17,5 mg (108 μ mol, 88 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

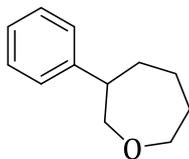
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.25 – 7.20 (m, 2H, arom.), 7.16 – 7.11 (m, 3H, arom.), 3.95 – 3.87 (m, 2H, O- CH_2 -R), 3.41 – 3.27 (m, 2H, O- CH_2 -R), 2.83 – 2.73 (m, 1H, Ph-CH-R), 2.00 – 1.91 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.75 – 1.59 (m, 3H, R- CH_2 -R).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 142.74, 128.59, 127.46, 126.70, 73.93, 68.30, 43.08, 30.49, 26.30.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 6,632 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 161,8 [M^+].

3-Phenyloxepan – 109



109

$C_{12}H_{16}O$

176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 21,7 mg 5-Phenylhex-5-en-1-ol **24** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 48 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch voraufgereinigt (Hexan \rightarrow Hexan 10:1 DCM \rightarrow DCM, Silica). Die erhaltene Hexan Fraktion wurde abgetrennt und nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 9,32 mg (52,9 μ mol, 43 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

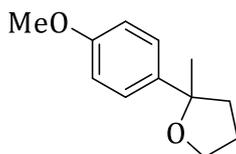
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.26 – 7.19 (m, 3H, arom.), 7.14 (d, J = 6.6 Hz, 2H, arom.), 3.89 – 3.84 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.78 – 3.72 (m, 2H, O- CH_2 -R), 3.59 – 3.51 (m, 1H, O- CH_2 -R), 2.90 (tt, J = 4.5, 9.5 Hz, 1H, Ph-CH-R), 1.99 – 1.92 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.88 – 1.81 (m, 2H, R- CH_2 -R), 1.78 – 1.70 (m, 2H, R- CH_2 -R), 1.65 – 1.56 (m, 1H, R- CH_2 -R).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 144.55, 128.61, 127.49, 126.41, 76.18, 70.77, 48.64, 35.16, 30.86, 25.58.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 7,630 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 176,8 [M^+].

2-(4-Methoxyphenyl)-2-methyloxolan – **114**



114

$C_{12}H_{16}O_2$
192,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 24,0 mg 4-(4-(Methoxy)phenyl)pent-4-en-1-ol **30** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 72 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 24,0 mg (125 μ mol, quantitativ) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

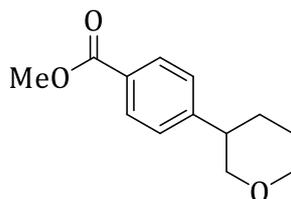
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.33 (dt, J = 2.0, 8.7 Hz, 2H, arom.), 6.87 (dt, J = 2.2, 8.6 Hz, 2H, arom.), 4.04 – 3.97 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.94 – 3.87 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.80 (s, 3H, R-O- CH_3), 2.23 – 2.15 (m, 1H, R- CH_2 -R), 2.04 – 1.94 (m, 2H, R- CH_2 -R), 1.87 – 1.76 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.52 (s, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 158.20, 140.38, 125.92, 113.52, 84.08, 67.53, 55.32, 39.54, 29.85, 25.87.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 7,790 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 177,0 [M^+ - CH_3].

3-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)oxan – 119



119

$C_{13}H_{16}O_3$
220,11 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,5 mg 4-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)pent-4-en-1-ol **31** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 72 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 16,8 mg (76,3 μ mol, 61 %) erhalten.

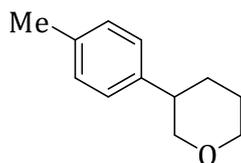
Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 2H, arom.), 7.22 (d, J = 8.3 Hz, 2H, arom.), 4.11 – 3.86 (m, 2H, O- CH_2 -R), 3.83 (s, 3H, ROC-O- CH_3), 3.46 – 3.19 (m, 2H, O- CH_2 -R), 3.01 – 2.77 (m, 1H, Ph-CH-R), 2.09 – 1.92 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.80 – 1.59 (m, 3H, R- CH_2 -R).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 167.12, 148.12, 129.96, 128.70, 127.56, 73.45, 68.35, 52.19, 43.15, 30.36, 26.05.

GC-MS (Methode A): t_R = 10,565 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 221,0 [M^+].

3-(4-Methylphenyl)oxan – **120**



120

$C_{12}H_{16}O$

176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 22,0 mg 4-(4-(Methylphenyl)pent-4-en-1-ol **32** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 72 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 9,91 mg (56,3 μ mol, 45 %) erhalten.

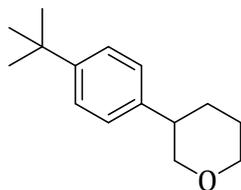
Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.12 (s, 4H, arom.), 4.08 – 3.84 (m, 2H, O- CH_2 -R), 3.55 – 3.22 (m, 2H, O- CH_2 -R), 2.96 – 2.72 (m, 1H, Ph-CH-R), 2.32 (s, 3H, R- CH_3), 2.09 – 1.91 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.89 – 1.67 (m, 3H, R- CH_2 -R).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 136.30, 129.32, 128.93, 128.82, 127.37, 74.10, 68.34, 42.71, 30.62, 26.40.

GC-MS (Methode A): t_R = 7,518 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 175,8 [M^+].

3-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)oxan – **121**



121

C₁₅H₂₂O
218,17 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,3 mg 4-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)pent-4-en-1-ol **33** (125 µmol, 1,00 Äq.), 1,51 µl Thiophenol (1,63 mg, 14,8 µmol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 µmol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 72 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 16,9 mg (77,5 µmol, 62 %) erhalten.

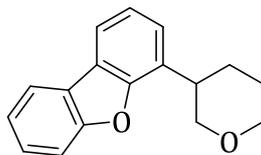
Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.26 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, arom.), 7.07 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, arom.), 3.98 – 3.88 (m, 2H, O-CH₂-R), 3.43 – 3.25 (m, 2H, O-CH₂-R), 2.81 – 2.71 (m, 1H, Ph-CH-R), 2.03 – 1.93 (m, 1H, R-CH₂-R), 1.73 – 1.59 (m, 3H, R-CH₂-R), 1.23 (s, 9H, 3x R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 149.53, 139.69, 127.12, 125.49, 74.07, 68.33, 42.57, 34.54, 31.50, 30.53, 26.41.

GC-MS (Methode A): *t*_R = 9,307 min (EE); EI-MS: *m/z* (gefunden) = 218,0 [M⁺].

3-Dibenzo[*b,d*]furanyloxan – 122



122

$C_{17}H_{16}O_2$
252,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 31,5 mg 4-(dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)pent-4-en-1-ol **34** (125 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 72 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 10,6 mg (85,0 μ mol, 68 %) erhalten.

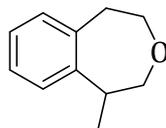
Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.94 (d, J = 7.6 Hz, 1H, arom.), 7.82 (dd, J = 6.8, 2.1 Hz, 1H, arom.), 7.59 (d, J = 8.2 Hz, 1H, arom.), 7.46 (t, J = 8.1 Hz, 1H, arom.), 7.39 – 7.27 (m, 3H, arom.), 4.23 – 4.13 (m, 1H, O- CH_2 -R), 4.11 – 4.03 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.66 (t, J = 10.7 Hz, 1H, Ph-CH-R), 3.62 – 3.48 (m, 2H, O- CH_2 -R), 2.20 – 2.13 (m, 1H, R- CH_2 -R), 2.11 – 1.99 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.97 – 1.85 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.84 – 1.75 (m, 1H, R- CH_2 -R).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 156.07, 127.82, 127.24, 126.87, 125.33, 124.55, 124.24, 123.04, 122.80, 120.79, 118.93, 111.86, 72.42, 68.51, 37.84, 29.26, 26.37.

GC-MS (Methode A): t_R = 15,847 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 252,0 [M^+].

1-Methyl-3-benzoxepan – 124



124

$C_{11}H_{14}O$

162,10 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 19,9 mg 2-(2-isopropenylphenyl)ethan-1-ol **37** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 48 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 12,6 mg (77,5 μ mol, 63 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

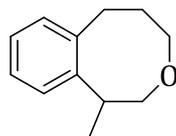
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.23 – 7.08 (m, 4H, arom.), 3.93 (ddd, J = 2.2, 6.6, 11.9 Hz, 1H, O- CH_2 -R), 3.80 – 3.74 (m, 2H, O- CH_2 -R), 3.74 – 3.69 (m, 1H, R- CH_2 -R), 3.22 (ddd, J = 2.2, 9.0, 15.6 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 3.09 (qdd, J = 2.1, 5.0, 7.4 Hz, 1H, Me-CH-R), 2.94 (ddd, J = 1.6, 6.6, 15.6 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 1.40 (d, J = 7.4 Hz, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 145.29, 140.49, 130.13, 127.87, 126.54, 126.28, 75.48, 70.50, 43.25, 39.59, 17.06.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 6,329 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 161,8 [M^+].

1-Methy-3-benzoxocan – 126



126

$C_{12}H_{16}O$

176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 19,9 mg 3-(2-isopropenylphenyl)propan-1-ol **38** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %) 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 72 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silica). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 4,77 mg (27,1 μ mol, 22 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

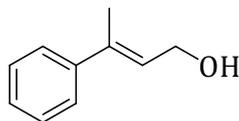
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.23 (dd, J = 1.8, 4.5 Hz, 2H, arom.), 7.20 – 7.10 (m, 2H, arom.), 3.80 (dd, J = 4.2, 11.4 Hz, 1H, O- CH_2 -R), 3.65 – 3.52 (m, 2H, O- CH_2 -R), 3.46 – 3.33 (m, 1H, O- CH_2 -R), 3.20 (t, J = 11.2 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 3.00 (td, J = 3.4, 13.3 Hz, 1H, Me-CH-R), 2.74 (dt, J = 4.0, 13.6 Hz, 1H, R- CH_2 -R), 2.02 – 1.92 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.75 – 1.62 (m, 1H, R- CH_2 -R), 1.26 (d, J = 6.9 Hz, 3H, R- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 142.82, 141.70, 129.35, 126.77, 126.61, 124.48, 79.32, 70.38, 35.19, 33.71, 31.89, 15.44.

GC-MS (Methode A): t_R = 7,391 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 175,8 [M^+].

Charakterisierte Nebenprodukte im Rahmen photoredoxkatalysierter Alkoxycyclisierungen

3-Phenylbut-2-en-1-ol – **110**



110

C₁₀H₁₂O

148,09 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 18,2 mg 3-Phenylbut-3-en-1-ol **22** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 4,95 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,3 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch voraufgereinigt (Hexan \rightarrow Hexan 9:1 DCM \rightarrow DCM, Silica). Die erhaltene DCM Fraktion wurde abgetrennt und nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 8:1 DCM \rightarrow Hexan 2:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 1,82 mg (12,3 μ mol, 10 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

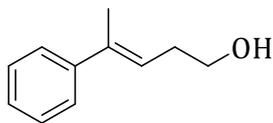
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.36 – 7.30 (m, 2H, arom.), 7.29 – 7.24 (m, 2H, arom.), 7.19 – 7.14 (m, 1H, arom.), 5.70 (td, J = 1.3, 5.8 Hz, 1H, R=CH-R), 4.05 (d, J = 6.3 Hz, 2H, R-CH₂-R), 2.08 (s, 3H, R-CH₃), 1.79 (br. s, 1H, R-OH).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 140.88, 140.09, 128.21, 127.84, 127.23, 126.26, 60.27, 25.40.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

GC-MS (Methode A): t_R = 5,855 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 147,9 [M⁺].

4-Phenylpent-3-en-1-ol – 99



99

$C_{11}H_{14}O$
162,10 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 20,0 mg 4-Phenylpent-4-en-1-ol **23** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 4,95 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,3 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch voraufgereinigt (Hexan \rightarrow Hexan 9:1 DCM \rightarrow DCM, Silica). Die erhaltene DCM Fraktion wurde abgetrennt und nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 8:1 DCM \rightarrow Hexan 2:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 4,98 mg (30,8 μ mol, 25 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

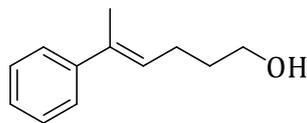
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.38 – 7.33 (m, 2H, arom.), 7.28 – 7.24 (m, 1H, arom.), 7.23 – 7.19 (m, 2H, arom.), 5.50 (td, J = 1.4, 7.4 Hz, 1H, R=CH-R), 3.62 (t, J = 6.5 Hz, 2H R- CH_2 -R), 2.28 (q, J = 6.5 Hz, 2H R- CH_2 -R), 2.08 (s, 3H, R- CH_3), 1.45 (br. s, 1H, R-OH).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 141.86, 139.61, 128.28, 128.01, 126.79, 123.20, 62.82, 32.72, 25.91.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 6,546 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 161,9 [M^+].

5-Phenylhex-4-en-1-ol – 111



111

$C_{12}H_{16}O$

176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 21,7 mg 5-Phenylhex-5-en-1-ol **24** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 4,95 mg des Photoredoxkatalysators **2** (12,3 μ mol, 10 mol %) und 750 μ l Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift A verwendet und 65 h mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch voraufgereinigt (Hexan \rightarrow Hexan 9:1 DCM \rightarrow DCM, Silica). Die erhaltene DCM Fraktion wurde abgetrennt und nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 8:1 DCM \rightarrow Hexan 2:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 8,67 mg (49,2 μ mol, 40 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

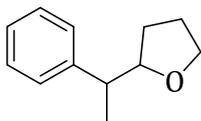
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.33 (t, J = 7.5 Hz, 2H, arom.), 7.27 – 7.22 (m, 1H, arom.), 7.19 – 7.17 (m, 2H, arom.), 5.47 (td, J = 1.4, 5.9 Hz, 1H, R=CH-R), 3.57 (t, J = 6.5 Hz, 2H, O-CH₂-R), 2.08 – 2.04 (m, 2H, R-CH₂-R), 2.03 (s, 3H, R-CH₃), 1.63 – 1.57 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.17 (br. s, 1H, R-OH).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 142.12, 137.18, 128.29, 128.02, 126.88, 126.70, 62.63, 33.09, 25.77, 25.41.

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

GC-MS (Methode A): t_R = 7,304 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 175,9 [M^+].

2-(1-phenylethyl)oxolan – **112**



112

$C_{12}H_{16}O$
176,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 21,7 mg 5-Phenylhex-5-en-1-ol **24** (123 μ mol, 1,00 Äq.), 1,51 μ l Thiophenol (1,63 mg, 14,8 μ mol, 12 mol %), 1,87 mg des Photoredoxkatalysators **3** (2,46 μ mol, 2 mol %) und 2,00 ml Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift B verwendet und 48 h mit einer Wellenlänge von 525 nm bestrahlt. Es wurden mehrere Katalyseansätze vereinigt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 10:1 DCM, Silica). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 11,3 mg (64,0 μ mol, 52 %) erhalten.

Die Ausbeute wurde nach ABM A aus den einzelnen Rohlösungen per NMR-Spektroskopie bestimmt.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.33 – 7.24 (m, 3H, arom.), 7.20 (t, J = 7.0 Hz, 2H, arom.), 4.00 – 3.94 (m, 1H, O-CH-R), 3.83 – 3.76 (m, 1H, O-CH₂-R), 3.72 – 3.66 (m, 1H, O-CH₂-R), 2.85 – 2.77 (m, 1H, Ph-CH-R), 1.98 – 1.92 (m, 1H, R-CH₂-R), 1.84 – 1.77 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.61 – 1.57 (m, 1H, R-CH₂-R), 1.27 (d, J = 7.1 Hz, 3H, R-CH₃).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 144.80, 128.39, 127.93, 126.36, 83.83, 68.28, 44.95, 29.65, 25.98, 18.28.

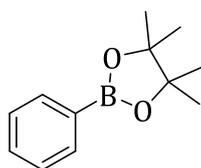
2D-NMR ($CDCl_3$): COSY, HSQC, HMBC.

GC-MS (Methode A): t_R = 6,705 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 176,8 [M^+].

Photoredoxkatalytische Aktivierung von Arylchloriden

Die Produkte aus der photoredoxkatalytischen Aktivierung von Arylchloriden wurden sowohl aus den entsprechenden Katalysen und in einigen Fällen zusätzlich aus herkömmlichen organischen Synthesen erhalten. Letztere wurden durchgeführt, um Konzentrationsreihen für eine gaschromatographische Ausbeutebestimmung der Katalysen erstellen zu können.

Phenylboronsäurepinakolester - **130**



130

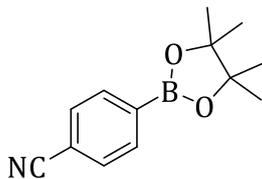
$C_{12}H_{17}BO_2$
204,13 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 20,2 μ l Chlorbenzol (22,4 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 34,7 mg (0,17 mmol, 87 %) nachgewiesen.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.80 (dd, J = 7.1, 2.5 Hz, 2H, arom.), 7.45 (t, J = 7.4 Hz, 1H, arom.), 7.36 (t, J = 7.8 Hz, 2H, arom.), 1.34 (s, 12H, 4x R- CH_3).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

4-Cyanophenylboronsäurepinakolester - **145**



145

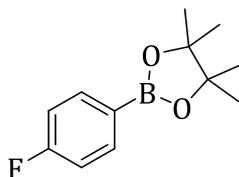
$C_{13}H_{16}BO_2$
229,09 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,5 mg 4-Chlorbenzonnitrill (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 45,8 mg (0,20 mmol, quantitativ) nachgewiesen.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.87(d, J = 8.1 Hz, 2H, arom.), 7.62 (d, J = 8.1 Hz, 2H, arom.), 1.34 (s, 12H, 4x R- CH_3).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

4-Fluorphenylboronsäurepinakolester - 57



57

$C_{12}H_{16}BF_2O_2$

222,07 g/mol

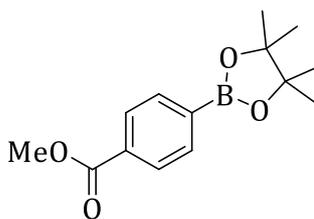
Unter Argon-Atmosphäre wurden 16,9 μ l 4-Fluorchlorbenzol (20,7 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 39,5 mg (0,18 mmol, 89 %) nachgewiesen.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.83-7.76 (m, 2H, arom.), 7.06-7.00 (m, 2H, arom.), 1.33 (s, 12H, 4x R-CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

Zweite Vorschrift zur Synthese dieser Verbindung: siehe S.155 (Pinakolveresterung von 4-Fluorphenylboronsäure).

4-Methoxycarbonylphenylboronsäurepinakolester - **146**



146

$C_{14}H_{19}BO_4$

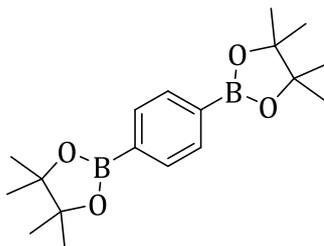
226,11 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 34,0 mg 4-Methoxycarbonylchlorbenzol (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 39,3 mg (0,17 mmol, 87 %) nachgewiesen.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 8.01 (d, J = 8.2 Hz, 2H, arom.), 7.87 (d, J = 8.1 Hz, 2H, arom.), 3.91 (s, 3H, O- CH_3), 1.35 (s, 12H, 4x R- CH_3).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

1,4-Phenyl-diboronsäurepinakolester - **147**



147

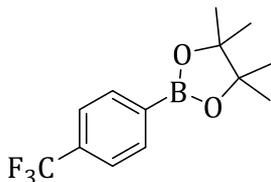
$C_{18}H_{28}B_2O_4$
330,22 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 29,4 mg 1,4-Dichlorbenzol (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 37,0 mg (0,11 mmol, 56 %) nachgewiesen.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.80 (s, 4H, arom.), 1.34 (s, 24H, 8x R-CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

4-Trifluormethylphenylboronsäurepinakolester - **148**



148

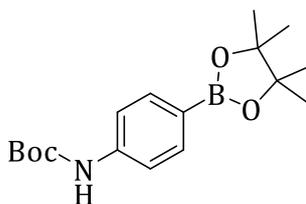
$C_{13}H_{16}BF_3O_2$
272,12 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 26,7 μ l 4-Chlorbenzotrifluorid (36,1 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 15,2 mg (0,06 mmol, 28 %) nachgewiesen.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.55 (d, J = 8.3 Hz, 2H, arom.), 7.47 (d, J = 8.3 Hz, 2H, arom.), 1.34 (s, 12H, 4x R- CH_3).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

4-*Tert*-butoxycarbonylaminophenylboronsäurepinakolester - **149**



149

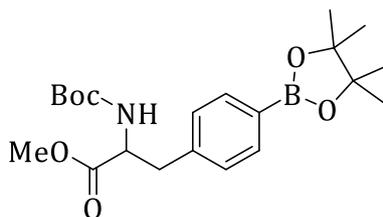
$C_{17}H_{26}BNO_4$
319,20 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 45,4 mg *Tert*-butyl-(4-chlorphenyl)carbammat **53** (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 63,8 mg (0,20 mmol, quantitativ) nachgewiesen.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.71 (d, J = 8.2 Hz, 2H, arom.), 7.39 (d, J = 8.0 Hz, 2H, arom.), 7.20 (s, 1H, NH), 1.50 (s, 9H, 3x R- CH_3), 1.32 (s, 12H, 4x R- CH_3).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[218]

Methyl-2-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-3-(4-(pinakoly)phenyl)propanoate – **150**



150

C₂₁H₃₂BNO₆
405,23 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 62,6 mg Methyl-2-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-3-(4-chlorphenyl)propanoat **55** (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 81,0 mg (0,20 mmol, quantitativ) nachgewiesen.

Das Rohprodukt aus der Katalyse wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 2:1 DCM → Hexan 1:2 DCM, Silica).

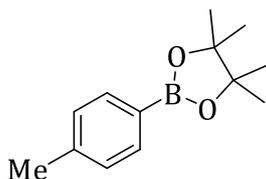
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.73 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, arom.), 7.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, arom.), 4.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, R-NH), 4.57 (q, *J* = 6.0 Hz, 1H, N-CH-R₂), 3.69 (s, 3H, O-CH₃), 3.16 – 3.03 (m, 2H, R-CH₂-R), 1.41 (s, 9H, 3x R-CH₃), 1.33 (s, 12H, 4x R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 172.33, 155.16, 139.33, 135.12, 129.40, 128.81, 83.88, 80.03, 54.45, 52.31, 38.51, 28.40.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 405.2323 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 406.2393 [MH⁺].

4-Methylphenylboronsäurepinakolester - **151**



151

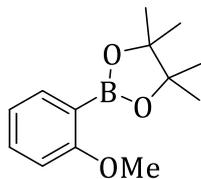
$C_{13}H_{19}BO_2$
218,15 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 23,6 μ l 4-Chlortoluol (25,2 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 31,0 mg (0,14 mmol, 71 %) nachgewiesen.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.70 (d, J = 7.6 Hz, 2H, arom.), 7.18 (d, J = 7.7 Hz, 2H, arom.), 2.36 (s, 3H, R- CH_3), 1.34 (s, 12H, 4x R- CH_3).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

2-Methoxyphenylboronsäurepinakolester - **152**



152

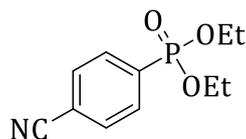
$C_{13}H_{19}BO_3$
234,14 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 25,4 μ l 4-Fluorchlorbenzol (28,5 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 152 mg Bis(pinacolato)diboron (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift C verwendet. In der kernresonanzspektroskopischen Analyse wurde nach ABM B eine Ausbeute von 13,6 mg (0,06 mmol, 29 %) nachgewiesen.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.65 (dd, J = 7.3, 1.9 Hz 1H, arom.), 7.37 (m, 1H, arom.), 6.90 (m, 1H, arom.), 6.87 (d, J = 1.4 Hz, 1H, arom.), 3.79 (s, 3H, O-CH₃), 1.34 (s, 12H, 4x R-CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[156, 169]

Diethyl-(4-cyanophenyl)-phosphonat – **66**



66

$C_{11}H_{14}NO_3P$
239,07 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 23,6 mg 4-Chlorbenzonnitril (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 104 μ l $P(OEt)_3$ (99,7 mg, 0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift D verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 μ l und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 80 % nachgewiesen.

Unter Argon-Atmosphäre wurden 728 mg 4-Brombenzonnitril (4,00 mmol, 1,00 Äq.), 567 μ l Diethylphosphonat (608 mg, 4,40 mmol, 1,10 Äq.), 231 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,20 mmol, 0,05 Äq.), 610 μ l Triethylamin (445 mg, 4,40 mmol, 1,10 Äq.) und 4 ml Toluol gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift B verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM \rightarrow EE, Silica, $R_f = 0,1$ (DCM)). Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 897 mg (3,75 mmol, 94 %) erhalten.^[181]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.92 (dd, $J = 13.1, 8.3$ Hz, 2H, arom.), 7.75 (dd, $J = 8.3, 3.6$ Hz, 2H, arom.), 4.23 – 4.06 (m, 4H, 2x R- CH_2 -O), 1.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, 2x R- CH_3).

^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 15,34.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 135.03, 133.17, 132.40 (d, $J = 9.8$ Hz), 132.14 (d, $J = 14.9$ Hz), 128.63 (d, $J = 12.0$ Hz), 117.99 (d, $J = 1.8$ Hz), 116.15 (d, $J = 3.3$ Hz), 62.83 (d, $J = 5.8$ Hz), 16.46 (d, $J = 6.5$ Hz).

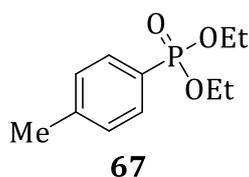
2D-NMR ($CDCl_3$): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 239.0711 [M^+]; m/z (gefunden) = 240.0778 [MH^+].

GC (Methode A): $t_R = 8.8098$ min (EE); $R_f = 0.79584 \pm 0.00259$.

GC-MS (Methode A): $t_R = 9.614$ min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 239.9 [MH^+].

Diethyl-(4-tolyl)-phosphonat – 67



$C_{11}H_{17}O_3P$
228,09 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 23,6 μ l 4-Chlortoluol (25,3 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 104 μ l $P(OEt)_3$ (99,7 mg, 0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift D verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 μ l und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 41 % nachgewiesen.

Unter Argon-Atmosphäre wurden 492 μ l 4-Bromtoluol (684 mg, 4,00 mmol, 1,00 Äq.), 567 μ l Diethylphosphonat (608 mg, 4,40 mmol, 1,10 Äq.), 231 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,20 mmol, 0,05 Äq.), 610 μ l Triethylamin (445 mg, 4,40 mmol, 1,10 Äq.) und 1 ml Toluol gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift B verwendet. Das Rohprodukt wurde destilliert (135 °C / 0,5 mbar). Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 458 mg (2,01 mmol, 50 %) erhalten.^[181]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.69 (dd, J = 13.1, 8.1 Hz, 2H, arom.), 7.29 – 7.24 (m, 2H, arom.), 4.18 – 4.00 (m, 4H, 2x R- CH_2 -O), 2.40 (s, 3H, R- CH_3), 1.31 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2x R- CH_3).

^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 19.55.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 143.06 (d, J = 3.3 Hz), 131.97 (d, J = 10.2 Hz), 129.34 (d, J = 15.6 Hz), 126.12, 124.22, 62.10 (d, J = 5.4 Hz), 21.79 (d, J = 1.8 Hz), 16.46 (d, J = 6.5 Hz).

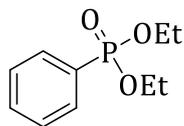
2D-NMR ($CDCl_3$): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 228.0915 [M^+]; m/z (gefunden) = 229.0984 [MH^+].

GC (Methode A): t_R = 7.7446 min (EE); R_f = 0.63958 \pm 0.0364.

GC-MS (Methode A): t_R = 8.565 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 229.0 [MH^+].

Diethyl-phenyl-phosphonat – **156**



156

$C_{10}H_{15}O_3P$

214,08 g/mol

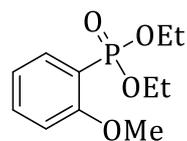
Unter Argon-Atmosphäre wurden 20,2 μ l Chlorbenzol (22,4 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 104 μ l $P(OEt)_3$ (99,7 mg, 0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift D verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 μ l und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 67 % nachgewiesen.

Zur Erstellung einer Konzentrationsreihe für die gaschromatographische Ausbeutebestimmung wurde **156** auch kommerziell erworben. Dieses und das aus der Katalyse erhaltene Produkt wiesen in den entsprechenden Gaschromatogrammen dieselbe Retentionszeit auf.

GC (Methode A): $t_R = 6.8576$ min (EE); $R_f = 0.72901 \pm 0.00482$.

GC-MS (Methode A): $t_R = 7.630$ min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 214.8 [MH^+].

Diethyl-(2-Methoxyphenyl)-phosphonat – **68**



68

$C_{11}H_{17}O_4P$
244,09 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 25,4 μ l 2-Chloranisol (28,5 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 104 μ l $P(OEt)_3$ (99,7 mg, 0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift D verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 μ l und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 20 % nachgewiesen.

Unter Argon-Atmosphäre wurden 499 μ l 2-Bromanisol (748 mg, 4,00 mmol, 1,00 Äq.), 567 μ l Diethylphosphonat (608 mg, 4,40 mmol, 1,10 Äq.), 231 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0,20 mmol, 0,05 Äq.), 610 μ l Triethylamin (445 mg, 4,40 mmol, 1,10 Äq.) und 4 ml Toluol gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift B verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM \rightarrow DCM 10:1 MeOH). Das Produkt wurde als gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 350 mg (1,43 mmol, 36 %) erhalten.^[181]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.81 (ddd, J = 14.9, 7.6, 1.9 Hz, 1H, arom.), 7.54 – 7.42 (m, 1H, arom.), 7.00 (td, J = 7.4, 3.4 Hz, 1H, arom.), 6.94 (t, J = 7.7 Hz, 1H, arom.), 4.21 – 4.07 (m, 4H, 2x R- CH_2 -O), 3.89 (s, 3H, R- CH_3), 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2x R- CH_3).

^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 17.16.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 161.40 (d, J = 2.9 Hz), 135.18 (d, J = 6.9 Hz), 134.37 (d, J = 2.2 Hz), 120.48 (d, J = 14.5 Hz), 116.73 (d, J = 187.5 Hz), 111.29 (d, J = 9.4 Hz), 62.22 (d, J = 5.8 Hz), 55.90, 16.49 (d, J = 6.5 Hz).

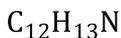
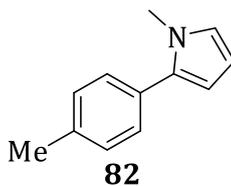
2D-NMR ($CDCl_3$): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 244.0864 [M^+]; m/z (gefunden) = 245.0931 [MH^+].

GC (Methode A): t_R = 8.4862 min (EE); R_f = 0.91952 \pm 0.00237.

GC-MS (Methode A): t_R = 9.252 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 245.0 [MH^+].

1-Methyl-2-(4-methyl)-1*H*-pyrrol – **82**



171,10 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 23,6 μ l 4-Chlortoluol (25,3 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 178 μ l *N*-Methylpyrrol (162 mg, 2,00 mmol, 10,0 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift E verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 μ l und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 8 % nachgewiesen.

In einem Headspace-Crimp-Vial wurden unter Argon-Atmosphäre 250 μ l 4-Bromtoluol (342 mg, 2,00 mmol, 1,00 Äq.), 890 μ l *N*-Methylpyrrol (811 mg, 10,0 mmol, 5,00 Äq.), 23,0 mg Palladiumacetat (0,10 mmol, 0,05 Äq.), 71,0 mg CyJohnPhos (0,20 mmol, 0,10 Äq.) und 849 mg Kaliumtriphosphat (4,00 mmol, 2,00 Äq.) in 3 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst. Die Reaktionsmischung für 24 h bei 125 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 20:1 EE \rightarrow Hexan 5:1 EE, Silica, R_f = 0,12 (Hexan 5:1 EE)). Das Produkt in einer Ausbeute von 34,2 mg (0,20 mmol, 10 %) erhalten.^[112]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, arom.), 7.21 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, arom.), 6.71 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H, arom.), 6.20 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H, arom.), 3.66 (s, 3H, R-CH₃), 2.39 (s, 3H, R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 136.65, 134.78, 130.62, 129.19, 128.76, 123.45, 108.43, 107.78, 35.13, 21.31.

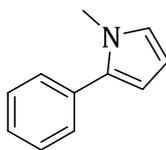
2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 171.1048 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 172.1110 [MH⁺].

GC (Methode A): *t_R* = 6.9456 min (EE); R_f = 0,85214 \pm 0.01729.

GC-MS (Methode A): *t_R* = 7.768 min (EE); EI-MS: *m/z* (gefunden) = 171.0 [M⁺].

1-Methyl-2-phenyl-1*H*-pyrrol – 83



83

C₁₁H₁₁N

157,09 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 20,2 µl Chlorbenzol (22,4 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 178 µl *N*-Methylpyrrol (162 mg, 2,00 mmol, 10,0 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift E verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 µl und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 20 % nachgewiesen.

In einem Headspace-Crimp-Vial wurden unter Argon-Atmosphäre 101 µl Chlorbenzol (113 mg, 1,00 mmol, 1,00 Äq.), 445 µl *N*-Methylpyrrol (406 mg, 5,00 mmol, 5,00 Äq.), 11,4 mg Palladiumacetat (0,05 mmol, 0,05 Äq.), 35,1 mg CyJohnPhos (0,10 mmol, 0,10 Äq.) und 425 mg Kaliumtriphosphat (2,00 mmol, 2,00 Äq.) in 2 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst. Die Reaktionsmischung für 24 h bei 125 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan 20:1 EE, Silica, R_f = 0,3). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 3,6 mg (0,02 mmol, 2 %) erhalten.^[112]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.44 – 7.40 (m, 4H, arom.), 7.34 – 7.29 (m, 1H, arom.), 6.75 – 6.73 (m, 1H, arom.), 6.26 – 6.24 (m, 1H, arom.), 6.24 – 6.22 (m, 1H, arom.), 3.68 (s, 3H, R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 134.76, 133.50, 128.80, 128.48, 126.87, 123.77, 108.78, 107.90, 35.19.

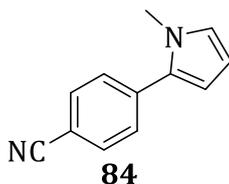
2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

GC (Methode A): t_R = 8.9936 min (EE); R_f = 0.57904 ± 0.01543.

GC-MS (Methode A): t_R = 6.844 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 156.9 [M⁺].

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[112]

4-(1-Methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)benzonnitril – **84**



182,08 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,5 mg 4-Chlorbenzonnitril (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 178 µl *N*-Methylpyrrol (162 mg, 2,00 mmol, 10,0 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift E verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 µl und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 66 % nachgewiesen.

In einem Headspace-Crimp-Vial wurden unter Argon-Atmosphäre 229 mg 4-Iodobenzonnitril (1,00 mmol, 1,00 Äq.) und 798 µl *N*-Methylpyrrol (730 mg, 9,00 mmol, 9,00 Äq.) vorgelegt. Dazu wurden 1,25 ml einer Lösung von Lithium-*tert*-butoxid in DMF (2,00 mmol, 2,00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 145 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 20:1 EE → Hexan 10:1 EE, Silica, R_f = 0,4 (Hexan 4:1 EE)). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 59 mg (0,32 mmol, 32 %) erhalten.^[113]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.67 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, arom.), 7.51 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, arom.), 6.81 – 6.78 (m, 1H, arom.), 6.36 (dd, *J* = 3.8, 1.9 Hz, 1H, arom.), 6.24 (dd, *J* = 3.8, 2.6 Hz, 1H, arom.), 3.72 (s, 3H, R-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 137.73, 132.62, 132.28, 128.28, 125.93, 119.09, 110.80, 109.65, 108.62, 35.50.

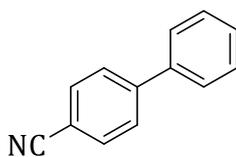
2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 182.0844 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 183.0912 [MH⁺].

GC (Methode A): *t_R* = 6.0842 min (EE); R_f = 0.70689 ± 0.01447.

GC-MS (Methode A): *t_R* = 9.869 min (EE); EI-MS: *m/z* (gefunden) = 182.0 [M⁺]

4-Cyano-biphenyl – 75



75

$C_{13}H_9N$

179,07 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,5 mg 4-Chlorbenzonnitril (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 178 μ l Benzol (156 mg, 2,00 mmol, 10,0 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift E verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 μ l und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 22 % nachgewiesen.

In einem Schlenkkolben wurden unter Argon-Atmosphäre 639 mg 4-Iodobenzonnitril (2,79 mmol, 1,00 Äq.), 357 mg Phenylboronsäure (2,93 mmol, 1,05 Äq.), 20,0 mg $PdCl_2(PPh_3)_2$ (28,0 μ mol, 0,01 Äq.) und 592 mg Na_2CO_3 (5,58 mmol, 2,00 Äq.) sowie eine entgaste Mischung von 5 ml THF 1:1 H_2O wurden entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift C verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 20:1 EE, Silica, $R_f = 0,3$). Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 482 mg (2,69 mmol, 96 %) erhalten.^[111]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.75 – 7.67 (m, 4H, arom.), 7.59 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, arom.), 7.49 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, arom.), 7.45 – 7.40 (m, 1H, arom.).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 145.84, 139.34, 132.75, 129.26, 128.81, 127.89, 127.38, 119.09, 111.07.

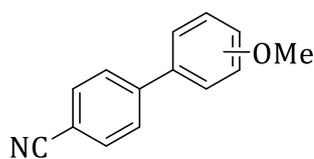
2D-NMR ($CDCl_3$): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 179.0735 [M^+]; m/z (gefunden) = 180.0808 [MH^+].

GC (Methode A): $t_R = 8.7302$ min (EE); $R_f = 0.58769 \pm 0.00429$.

GC-MS (Methode A): $t_R = 9.661$ min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 179.0 [M^+].

4-Cyano-methoxy-biphenyl – **76** und **79**



76 und **79**

$C_{14}H_{11}NO$

209,08 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,5 mg 4-Chlorbenzonnitril (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 218 µl Anisol (216 mg, 2,00 mmol, 10,0 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift E verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 µl und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 38 % nachgewiesen (Regioisomerengemisch).

In einem Headspace-Crimp-Vial wurden unter Argon-Atmosphäre 321 mg 4-Iodobenzonnitril (1,40 mmol, 1,00 Äq.), 223 mg 4-Methoxyphenylboronsäure (1,47 mmol, 1,05 Äq.), 10,0 mg $PdCl_2(PPh_3)_2$ (14,0 µmol, 0,01 Äq.) und 296 mg Na_2CO_3 (2,79 mmol, 2,00 Äq.) sowie eine entgaste Mischung von 5 ml THF 1:1 H_2O entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift C verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 10:1 EE, Silica, $R_f = 0,4$). Das *para*-Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 239 mg (1,14 mmol, 81 %) erhalten.^[111]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.71 – 7.62 (m, 4H, arom.), 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, arom.), 7.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, arom.), 3.87 (s, 3H, O- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 160.36, 145.39, 132.73, 131.68, 128.52, 127.28, 119.25, 114.71, 110.28, 55.56.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 209.0841 [M^+]; m/z (gefunden) = 210.0903 [MH^+].

GC (Methode A): $t_R = 12.2788$ min (EE); $R_f = 0.54394 \pm 0.00308$.

GC-MS (Methode A): $t_R = 12.800$ min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 209.0 [M^+].

Das *ortho*-Produkt wurde analog aus 2-Methoxyphenylboronsäure synthetisiert und als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 290 mg (1,39 mmol, 99 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.71 – 7.62 (m, 4H, arom.), 7.41 – 7.36 (m, 1H, arom.), 7.30 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H, arom.), 7.06 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H, arom.), 7.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, arom.), 3.83 (s, 3H, O-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 156.49, 143.55, 131.91, 130.77, 130.38, 130.07, 128.81, 121.21, 119.32, 111.52, 110.59, 55.69.

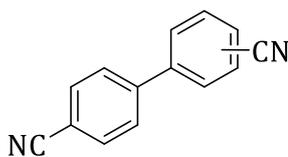
2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 209.0841 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 210.0900 [MH⁺].

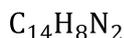
GC (Methode A): *t_R* = 10.5332 min (EE); *R_f* = 0.59066 ± 0.01091.

GC-MS (Methode A): *t_R* = 11.214 min (EE); EI-MS: *m/z* (gefunden) = 209.0 [M⁺].

4-Cyano-cyano-biphenyl – **77** und **80**



77 und **80**



204,07 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 27,5 mg 4-Chlorbenzonnitril (0,20 mmol, 1,00 Äq.), 204 µl Benzonnitril (206 mg, 2,00 mmol, 10,0 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg NaCHO₂ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs₂CO₃ (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift E verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 µl und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 30 % nachgewiesen (Regioisomerengemisch).

In einem Headspace-Crimp-Vial wurden unter Argon-Atmosphäre 321 mg 4-Iodobzonnitril (1,40 mmol, 1,00 Äq.), 216 mg 4-Cyanophenylboronsäure (1,47 mmol, 1,05 Äq.), 10,0 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (14,0 µmol, 0,01 Äq.) und 296 mg Na₂CO₃ (2,79 mmol, 2,00 Äq.) sowie eine entgaste Mischung von 5 ml THF 1:1 H₂O entsprechend der allgemeinen Synthesvorschrift C verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 5:1 EE, Silica, R_f = 0,28). Das *para*-Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 128 mg (0,63 mmol, 45 %) erhalten.^[111]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.78 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, arom.), 7.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, arom.).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 143.68, 133.05, 128.09, 118.55, 112.61.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 204.0687 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 205.0750 [MH⁺].

GC (Methode A): *t_R* = 13.5812 min (EE); R_f = 0.53065 ± 0.00187.

GC-MS (Methode A): *t_R* = 14.205 min (EE); EI-MS: *m/z* (gefunden) = 204.0 [M⁺].

Das *ortho*-Produkt wurde analog aus 2-Cyanophenylboronsäure synthetisiert und als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 240 mg (1,18 mmol, 84 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.84 – 7.78 (m, 3H, arom.), 7.74 – 7.65 (m, 3H, arom.), 7.56 – 7.50 (m, 2H, arom.).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 143.50, 142.66, 134.14, 133.31, 132.70, 130.07, 129.73, 128.92, 118.53, 118.15, 112.86, 111.44.

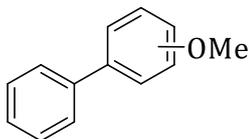
2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 204.0687 [M⁺]; m/z (gefunden) = 205.0749 [MH⁺].

GC (Methode A): t_R = 12.0022 min (EE); R_f = 0.59871 ± 0.00311.

GC-MS (Methode A): t_R = 12.475 min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 204.0 [M⁺].

Methoxy-biphenyl – 74 und 78



74 und 78
 $C_{13}H_{12}O$
184,09 g/mol

Unter Argon-Atmosphäre wurden 20,2 μ l Chlorbenzol (22,4 mg, 0,20 mmol, 1,00 Äq.), 218 μ l Anisol (216 mg, 2,00 mmol, 10,0 Äq.) und 8,1 mg des Photoredoxkatalysators **2** (0,02 mmol, 10 mol%) sowie 40,8 mg $NaCHO_2$ (0,60 mmol, 3,00 Äq.), 195 mg Cs_2CO_3 (0,60 mmol, 3,00 Äq.) und 1 ml trockenes Acetonitril gemäß der allgemeinen Katalysevorschrift E verwendet. Zur gaschromatographischen Analyse wurden 100 μ l und entsprechend ABM C untersucht. In der gaschromatographischen Analyse wurde eine Ausbeute von 5 % nachgewiesen (Regioisomergemisch).

In einem Headspace-Crimp-Vial wurden unter Argon-Atmosphäre 160 μ l Iodbenzol (286 mg, 1,40 mmol, 1,00 Äq.), 216 mg 4-Methoxyphenylboronsäure (1,47 mmol, 1,05 Äq.), 10,0 mg $PdCl_2(PPh_3)_2$ (14,0 μ mol, 0,01 Äq.) und 296 mg Na_2CO_3 (2,79 mmol, 2,00 Äq.) sowie eine entgaste Mischung von 5 ml THF 1:1 H_2O entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift C verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan, Silica, $R_f = 0,2$). Das *para*-Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 235 mg (1,28 mmol, 91 %) erhalten.^[111]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.57 – 7.51 (m, 4H, arom.), 7.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, arom.), 7.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, arom.), 6.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, arom.), 3.86 (s, 3H, O- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 159.29, 140.98, 133.94, 128.86, 128.31, 126.89, 126.80, 114.35, 55.50.

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

HR-ESI-MS: m/z (berechnet) = 184.0888 [M^+]; m/z (gefunden) = 185.0953 [MH^+].

GC (Methode A): $t_R = 8.1498$ min (EE); $R_f = 0.57635 \pm 0.00239$.

GC-MS (Methode A): $t_R = 9.084$ min (EE); EI-MS: m/z (gefunden) = 183.9 [M^+].

Das *ortho*-Produkt wurde analog aus 2-Methoxyphenylboronsäure synthetisiert und als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 240 mg (1,18 mmol, 84 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.64 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, arom.), 7.48 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, arom.), 7.43 – 7.34 (m, 3H, arom.), 7.10 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, arom.), 7.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, arom.), 3.80 (s, 3H, O-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 156.48, 138.60, 130.88, 130.72, 129.57, 128.63, 127.99, 126.91, 120.85, 111.26, 55.42.

2D-NMR (CDCl₃): COSY, HSQC, HMBC.

HR-ESI-MS: *m/z* (berechnet) = 184.0888 [M⁺]; *m/z* (gefunden) = 185.0950 [MH⁺].

GC (Methode A): *t_R* = 7.3684 min (EE); *R_f* = 0.6519 ± 0.0074.

GC-MS (Methode A): *t_R* = 8.192 min (EE); EI-MS: *m/z* (gefunden) = 183.9 [M⁺].

10. Bildquellenverzeichnis

Abbildung 1

Aufnahme der Sonne, Autor: NASA/SDO(AIA), *Wikimedia Commons*

Am 19.08.2010 fotografiert vom *Atmospheric Imaging Assembly (AIA)* der *Solar Dynamics Observatory* Sonde (SDO) der *National Aeronautics and Space Administration (NASA)*

Lizenziert unter Creative Commons-Lizenz CC0 (*public domain*, öffentliche Domäne)

https://sdo.gsfc.nasa.gov/assets/img/browse/2010/08/19/20100819_003221_4096_0304.jpg

11. Literaturverzeichnis

- [1] B. W. Carroll, D. A. Ostlie, *An introduction to modern astrophysics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, MA (u.a.), **1996**.
- [2] C. Stott, R. Dinwiddie, D. Hughes, G. Sparrow, *Space - Das Weltall*, Dorling Kindersley Verlag, München, **2011**.
- [3] A. Stirbet, D. Lazár, Y. Guo, G. Govindjee, *Ann. Bot.* **2020**, *126*, 511-537.
- [4] T. D. Sharkey, *Photosynth. Res.* **2019**, *140*, 235-252.
- [5] V. Hartmann, *Die Photosynthese als erneuerbare Energie*, Springer Spektrum Verlag, Wiesbaden, **2015**.
- [6] I. Fleming, *Nature* **1967**, *216*, 151-152.
- [7] B. König, *Chemical Photocatalysis*, De Gruyter, Berlin, **2013**.
- [8] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry - Theory and Practice*, Oxford University Press Inc., New York, **2000**.
- [9] Web of Science, <https://www.webofscience.com>, aufgerufen am: 28.10.2022.
- [10] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785-9789.
- [11] I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8544-8549.
- [12] 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.
- [13] H. Kruszyna, R. Kruszyna, J. Hurst, R. P. Smith, *J. Toxicol. Environ. Health* **1980**, *6*, 757-773.
- [14] V. Brabec, O. Nováková, *Drug Resist. Update* **2006**, *9*, 111-122.
- [15] D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688-6699.
- [16] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52-59.
- [17] F. Seyfert, M. Mitha, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 773-776.
- [18] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2955-2961.
- [19] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 300-303.
- [20] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- [21] H. E. Zimmermann, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183-184.
- [22] H. E. Zimmermann, D. Armesto, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3065-3112.
- [23] F. Schneider, K. Samarin, S. Zanella, T. Gaich, *Science* **2020**, *367*, 676-681.
- [24] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley-VCH, Chichester, **2009**.

- [25] T. Hecht, *Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie*, Springer Spektrum Verlag, Wiesbaden, **2019**.
- [26] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press Inc., New York, **2005**.
- [27] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [28] V. Balzani, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [29] A. Wallraff, *Physik IV - Einführung in die Quantenmechanik*, ETH Zürich, Zürich, **2012**,
<https://qudev.phys.ethz.ch/static/content/science/BuchPhysikIV/PhysikIVch15.html>, 26.09.2022.
- [30] J. Franck, E. G. Dymond, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1926**, *21*, 536-542.
- [31] E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182-1201.
- [32] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839-840.
- [33] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [34] M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1390-1391.
- [35] P. C. Johnson, H. W. Offen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 336-338.
- [36] T. Itoh, *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 3691-3695.
- [37] J. A. Mondal, H. N. Ghosh, T. Mukherjee, D. K. Palit, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6836-3846.
- [38] B. Jana, N. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7836-7841.
- [39] G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc.* **1852**, *142*, 463-562.
- [40] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834-2838.
- [41] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie - Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [42] R. Berera, R. van Grondelle, J. M. Kennis, *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 105-118.
- [43] J. H. Lambert, *Photometrie*, Wilhelm Engelmann Verlag, Leipzig, **1892**.
- [44] M. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78-88.
- [45] A. Goulet-Hanssens, F. Eisenreich, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905966.
- [46] R. Marc, R. Pfeiffer, B. Jones, *ACS Chem. Neurosci.* **2014**, *5*, 895-901.
- [47] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55-75.
- [48] C. Holzhauser, B. S., F. Menacher, M. Breunig, A. Göpferich, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 1239-1248.
- [49] L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, S. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1462-1473.

- [50] Q. Zhao, F. Huo, J. Hang, Y. Zhang, C. Yin, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 4903-4908.
- [51] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- [52] A. Monguzzi, R. Tubino, F. Meinardi, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155122.
- [53] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-721.
- [54] A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1982**, *133*, 93-98.
- [55] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.
- [56] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 979-989.
- [57] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172.
- [58] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [59] G. Grampp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724-726.
- [60] W. Ostwald, *Prinzipien der Chemie: Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher*, Akadem. Verlagsges., Leipzig, **1907**.
- [61] E. Speckmeier, T. G. Fischer, K. Zeitler, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15353-15365.
- [62] M. Leibelng, D. B. Werz, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 1063-1067.
- [63] J.-R. Chen, X.-Q. Hu, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2044-2056.
- [64] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898-6926.
- [65] J. Hu, J. Wang, T. H. Nguyen, N. Zheng, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977-2001.
- [66] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77-80.
- [67] D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875-10877.
- [68] H.-W. Shih, M. N. Van der Wal, R. L. Grange, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13600-13603.
- [69] E. R. Welin, A. A. Warkentin, J. C. Conrad, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9668-9672.
- [70] J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0052.
- [71] B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505-5508.
- [72] H. P. Caldora, S. Govaerts, S. U. Dighe, O. J. Turner, D. Leonori, *Synthesis* **2021**, *53*, 4272-4278.
- [73] L. J. Rono, H. G. Yayla, D. Y. Wang, M. F. Armstrong, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735-17738.
- [74] K. T. Tarantino, P. Liu, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022-10025.
- [75] R. Maidan, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1080-1082.

- [76] N. Holmberg-Douglas, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1925-2016.
- [77] H. G. Roth, N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Synlett* **2016**, *27*, 714-723.
- [78] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [79] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617-1622.
- [80] I. Ghosh, L. Marzo, A. Das, R. Shaikh, B. König, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566-1577.
- [81] H. Li, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202110491.
- [82] T.-Y. Shang, L.-H. Lu, Z. Cao, Y. Liu, W.-M. He, B. Yu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5408-5419.
- [83] P. P. Singh, V. Srivastava, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 313-321.
- [84] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725-728.
- [85] N. G. W. Cowper, C. P. Chernowsky, O. P. Williams, Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2093-2099.
- [86] N. J. Venditto, Y. S. Liang, R. K. El Mokadem, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11888-11896.
- [87] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, H. Zhang, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16054-16064.
- [88] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3647-3650.
- [89] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600-1601.
- [90] 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.
- [91] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [92] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [93] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [94] Y.-H. Seo, W.-H. Lee, J.-H. Park, C. Bae, J.-W. Park, I.-N. Kang, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2012**, *50*, 649-658.
- [95] T. A. Lutz, P. Spanner, K. T. Wanner, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 1579-1589.
- [96] D. Wang, M. R. Talipov, M. V. Ivanov, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16337-16344.
- [97] P. L. DeBenneville, J. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3073-3075.
- [98] C. H. Oh, H. H. Jung, K. S. Kim, N. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 805-808.
- [99] C. Rösner, U. Hennecke, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3226-3229.
- [100] G. Chen, J. Gui, L. Li, J. Liao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7681-7685.
- [101] Y. Kita, T. Yata, Y. Nishimoto, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 740-753.

- [102] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815-3818.
- [103] J. R. Greenwood, G. C. Harriman, G. Borg, C. E. Masse, *US Patent WO2014/182950, Nimbus Apollo Inc., A1*, **2014**.
- [104] Y. Lu, H. Nakatsuji, Y. Okumura, L. Yao, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6039-6043.
- [105] A. J. Moreno-Ortega, F. J. Martínez-Sanz, R. Lajarín-Cuesta, C. de los Rios, M. F. Cano-Abad, *Neuropharmacology* **2015**, *95*, 503-510.
- [106] E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020-3027.
- [107] L. Demonti, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, N. Nebra, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15396-15405.
- [108] A. F. Asachenko, K. R. Sorochkina, P. B. Dzhevakov, M. A. Topchiy, M. S. Nechaev, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3553-3557.
- [109] E. Levernier, K. Jaouadi, H.-R. Zhang, V. Corcé, A. Bernard, G. Gontard, C. Troufflard, L. Grimaud, E. Derat, C. Ollivier, L. Fensterbank, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8782-8790.
- [110] T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Synthesis* **1981**, *1*, 56-57.
- [111] Y. Wang, A. V. Gulevich, V. Gevorgyan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15836-15840.
- [112] E. T. Nadres, A. Lazareva, O. Daugulis, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 471-483.
- [113] O. Vakuliuk, B. Koszarna, D. T. Gryko, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 925-930.
- [114] M. D. Delost, D. T. Smith, B. J. Anderson, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 10996-11020.
- [115] K.-S. Lee, G. Li, S. H. Kim, C.-S. Lee, M.-H. Woo, S.-H. Lee, Y.-D. Jhang, J.-K. Son, *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1707-1708.
- [116] E. Alvarez, M.-L. Candenas, R. Perez, J. L. Ravelo, M. Delgado, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1953-1980.
- [117] M. Brichacek, L. A. Batory, J. T. Njardarson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1648-1651.
- [118] G. W. Burton, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 194-201.
- [119] K. Pietrzik, I. Golly, D. Loew, *Handbuch Vitamine: Für Prophylaxe, Therapie und Beratung*, Urban & Fischer Verlag, München - Jena, **2008**.
- [120] P. Karrer, H. Salomon, *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20*, 424-436.
- [121] D. C. Liebler, *Crit. Rev. Toxicol.* **1993**, *23*, 147-169.
- [122] R. Hänsel, O. Sticher, *Pharmakognosie Phytopharmazie*, Springer Medizin Verlag, Heidelberg, **2009**.
- [123] P. Mladenka, L. Zatloukalová, T. Filipický, R. Hrdina, *Free Radic. Biol. Med.* **2010**, *49*, 963-975.

- [124] P. Imming, C. Sinning, A. Meyer, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2006**, *5*, 821-834.
- [125] T. P. Majhi, B. Achari, P. Chattopadhyay, *Heterocycles* **2007**, *71*, 1011-1052.
- [126] A. R. Khan, J. C. Parrish, M. E. Fraser, W. W. Smith, P. A. Bartlett, M. N. G. James, *Biochemistry* **1998**, *37*, 16839-16845.
- [127] R. A. Bauer, T. A. Wenderski, D. S. Tan, *Nat. Chem. Biol.* **2013**, *9*, 21-30.
- [128] D. F. Veber, S. R. Johnson, H.-Y. Cheng, B. R. Smith, K. W. Ward, K. D. Kopple, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 2615-2623.
- [129] T. Rezai, B. Yu, G. L. Millhauser, M. P. Jacobson, R. S. Lokey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2510-2511.
- [130] Y.-U. Kwon, T. Kodadek, *Chem. Biol.* **2007**, *14*, 671-677.
- [131] J. T. Njardarson, *Top Pharmaceuticals Poster*, University of Arizona, Tucson, **2020**, <https://njardarson.lab.arizona.edu/content/top-pharmaceuticals-poster>, 04.08.2022.
- [132] N. A. McGrath, M. Brichacek, J. T. Njardarson, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1348-1349.
- [133] A. Makker, I. Tandon, M. M. Goel, M. Singh, M. M. Singh, *Fertil. Steril.* **2009**, *91*, 2298-2307.
- [134] J. Agustian, A. H. Kamaruddin, S. Bhatia, *Process Biochem.* **2010**, *45*, 1587-1604.
- [135] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum Verlag, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [136] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.
- [137] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley-VCH, Hoboken, **2010**.
- [138] L. Tenud, S. Farooq, J. Seibl, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 2059-2069.
- [139] K. Gilmore, I. V. Alabugin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6513-6556.
- [140] I. V. Alabugin, K. Gilmore, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11246-11250.
- [141] K. Gilmore, R. K. Mohamed, I. V. Alabugin, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 487-514.
- [142] C. R. Noller, *Org. Synth.* **1949**, *29*, 92-93.
- [143] V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, H. T. Hanson, J. A. Valicenti, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 123-129.
- [144] T. M. F. Alves, M. O. Costa, B. A. D. Bispo, F. L. Pedrosa, M. A. B. Ferreira, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3334-3338.
- [145] A. F. Ward, Y. Xu, J. P. Wolfe, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 609-611.
- [146] N. Hu, K. Li, Z. Wang, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5044-5048.

- [147] M. Weiser, S. Hermann, A. Penner, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 568-575.
- [148] A. Saytzeff, *Liebigs Ann. Chem.* **1875**, *179*, 296-301.
- [149] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [150] D. Sack, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 6400-6407.
- [151] F. Weick, D. Steuernagel, A. Belov, H.-A. Wagenknecht, *Synlett* **2022**, *33*, 1199-1203.
- [152] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- [153] H. Langhals, S. Demming, H. Huber, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1988**, *44*, 1189-1193.
- [154] D. Görl, X. Zhang, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6328-6348.
- [155] C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297-5310.
- [156] J. Xu, J. Cao, X. Wu, H. Wang, X. Yang, X. Tang, R. W. Toh, R. Zhou, E. K. L. Yeow, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13266-13273.
- [157] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803-5820.
- [158] M. Tobisu, T. Furukawa, N. Chatani, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1203-1205.
- [159] S. Wang, H. Wang, B. König, *Chem.* **2021**, *7*, 1653-1665.
- [160] L. Candish, M. Freitag, T. Gensch, F. Glorius, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3618-3622.
- [161] L. Huang, L. K. G. Ackerman, K. Kang, A. M. Parsons, D. J. Weix, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10978-10983.
- [162] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255-263.
- [163] R. S. Shaikh, S. J. S. Düsel, B. König, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8410-8414.
- [164] S. O. Poelma, G. L. Burnett, E. H. Discekici, K. M. Mattson, N. J. Treat, Y. Luo, Z. M. Hudson, S. L. Shankel, P. G. Clark, J. W. Kramer, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7155-7160.
- [165] A. U. Meyer, T. Slanina, A. Heckel, B. König, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7900-7904.
- [166] A. J. Boyington, C. P. Seath, A. M. Zearfoss, Z. Xu, N. T. Jui, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4147-4153.
- [167] Y.-M. Tian, X.-N. Guo, I. Krummenacher, Z. Wu, J. Nitsch, H. Braunschweig, U. Radius, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18231-18242.
- [168] S. Jin, H. T. Dang, G. C. Haug, R. He, V. D. Nguyen, V. T. Nguyen, H. D. Arman, K. S. Schanze, O. V. Larionov, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1603-1613.
- [169] A. F. Chmiel, O. P. Williams, C. P. Chernowsky, C. S. Yeung, Z. A. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10882-10889.

- [170] D. Lai, S. Ghosh, A. Hajra, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 4397-4428.
- [171] A. Kethe, A. F. Tracy, D. A. Klumpp, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4545-4549.
- [172] A. Michaelis, R. Kaehne, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 1048-1055.
- [173] A. E. Arbusov, *J. Russ. Phys. Chem.* **1906**, *38*, 687.
- [174] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 64-67.
- [175] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499-2505.
- [176] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733-1738.
- [177] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *Org. Synth.* **1965**, *45*, 44.
- [178] Z. Zuo, R. S. Kim, D. A. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1328-1333.
- [179] A. J. Kendall, C. A. Salazar, P. F. Martino, D. R. Tyler, *Organometallics* **2014**, *33*, 6171-6178.
- [180] C. S. Demmer, N. Krosggaard-Larsen, L. Bunch, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7981-8006.
- [181] T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Synthesis* **1981**, *1*, 56-57.
- [182] J. B. Plumb, R. Obrycki, C. E. Griffin, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2455-2458.
- [183] R. Obrycki, C. E. Griffin, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 632-636.
- [184] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- [185] C. Hansch, A. Leo, W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [186] F. Ullmann, J. Bielecki, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2174-2185.
- [187] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *96*, 364-375.
- [188] E.-i. Negishi, T. Takahashi, S. Baba, D. E. Van Horn, N. Okukado, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393-2401.
- [189] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [190] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [191] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.
- [192] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Synthesis* **2022**, *54*, A-L.
- [193] E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315-8359.
- [194] M. Inoue, Y. Sumii, N. Shibata, *ACS Omega* **2020**, *5*, 10633-10640.
- [195] C. Zhang, K. Yan, C. Fu, H. Peng, C. J. Hawker, A. K. Whittaker, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 167-208.
- [196] T. Fujiwara, D. O'Hagan, *J. Fluor. Chem.* **2014**, *167*, 16-29.
- [197] P. Gautam, C. P. Yu, G. Zhang, V. E. Hillier, J. M. W. Chan, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11008-11020.

- [198] P. Kirsch, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *177*, 29-36.
- [199] C. Alonso, E. Martínez de Marigorta, G. Rubiales, F. Palacios, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1847-1935.
- [200] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3064-3072.
- [201] P. R. Savoie, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130-1190.
- [202] S. Altomonte, M. Zanda, *J. Fluor. Chem.* **2012**, *143*, 57-93.
- [203] T. Umemoto, L. M. Garrick, N. Saito, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 461-471.
- [204] C. R. Pitts, D. Bornemann, P. Liebing, N. Santschi, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1950-1954.
- [205] L. Wang, S. Ni, J. Cornella, *Synthesis* **2021**, *53*, 4308-4312.
- [206] D. Rombach, B. Birenheide, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8088-8093.
- [207] F. Lima, U. K. Sharma, L. Grunenberg, D. Saha, S. Johannsen, J. Sedelmeier, E. V. Van der Eycken, S. V. Ley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15136-15140.
- [208] Y. Iwata, Y. Tanaka, S. Kubosaki, T. Morita, Y. Yoshimi, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1257-1260.
- [209] R. Li, X. Chen, S. Wei, K. Sun, K. Fan, Y. Liu, L. Qu, Y. Zhao, B. Yu, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4807-4813.
- [210] H. N. Ghosh, A. V. Sapre, D. K. Palit, J. P. Mittal, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2315-2320.
- [211] Q.-X. Guo, Z.-X. Liang, B. Liu, S.-D. Yao, Y.-C. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *93*, 27-31.
- [212] J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5290-5299.
- [213] 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.
- [214] C. P. Rosenau, B. J. Jelier, A. D. Gossert, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9528-9533.
- [215] J. Li, J. Li, R. He, J. Liu, Y. Liu, L. Chen, Y. Huang, Y. Li, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1620-1625.
- [216] Y. Li, K. Kou, C. Ye, X. Zhang, G. Yang, W. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 285-288.
- [217] V. Corcé, L.-M. Chamoreau, E. Derat, J.-P. Goddard, C. Ollivier, L. Fensterbank, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11414-11418.
- [218] A. Nitelet, D. Thevenet, B. Schiavi, C. Hardouin, J. Fournier, R. Tamion, X. Pannecouque, P. Jubault, T. Poisson, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3262-3266.

12. Appendix

12.1 Publikationen

„Complementary Photocatalytic Toolbox: Control of Intramolecular endo- versus exo-trig Cyclizations of α -Phenyl Olefins to Oxaheterocyclic Products”

F. Weick, D. Steuernagel, A. Belov, H.-A. Wagenknecht, *Synlett* **2022**, 33, 1199-1203.

DOI: 10.1055/s-0040-1719871

“Entropy Changes upon Double Layer Charging at a (111)-Textured Au Film in Pure 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide Ionic Liquid”

J. Lindner, F. Weick, F. Endres, R. Schuster, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 693-700.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09871

12.2 Konferenzen und Vorträge

Tag der Organische Chemie an der Universität Stuttgart (TOCUS)

14.10.2022, Stuttgart (Vortrag)

„Photoredoxcatalysis with strongly reducing N-arylphenothiazine catalysts“

Organic Photoredox Catalysis in Synthesis – presented by Synlett (Webinar)

28.09.2022, online (Vortrag)

„Phenothiazines and perylene bisimides as extremely reducing and oxidizing organophotoredox catalysts“

ACS Fall Meeting 2022 – Sustainability in a Changing World

21.08.2022 – 25.09.2022, Chicago (IL, USA) (Poster-Präsentation)

„Using Arylphenothiazines as highly reducing photocatalysts for pentafluorosulfanylation, alkoxylation and alkoxycyclization“

ChemPhotoChem-EurJOC Joint Virtual Symposium on Photoredox Catalysis

09.12.2021, online (Teilnahme)

Leopoldina Symposium – Exploratory Photochemistry: Light Creates Structure

07.09.2021 – 08.09.2021, Halle an der Saale (Poster-Präsentation)

„Complementary photocatalytic toolbox: Control of intramolecular endo- vs. exo-trig cyclizations“

VIII Ciamician Photochemistry School

10.06.2019 – 14.06.2019, Bologna (Italien) (Teilnahme)

12.3 Lehre

April 2022	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie
März 2022	Betreuung einer Vertieferarbeit im Rahmen des Masterstudiums Chemie
Januar 2022	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie
Januar 2022	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie
September 2021	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie
Juni 2021	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie
März 2021	Betreuung einer Bachelorarbeit
November 2020	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie
September 2020	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie
Juni 2020	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikums für Studierende der Chemie

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 KIT beim Institut gesichert ist.

Karlsruhe, den 02.11.2022

Fabian Weick