

Photoredoxkatalytische Alkoxylierungen mittels elektronenarmer Perylenbisimide

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. Desirée Nadine Steuernagel

Karlsruhe, 2023

1. Referent: Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht

2. Referent: Prof. Dr. Burkard Luy

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2023



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1. Einleitung.....	1
2. Zielsetzung.....	3
3. Theoretischer Hintergrund.....	5
3.1 Photophysikalische Grundlagen und Photochemie	5
3.2 Photokatalyse.....	9
3.2.1 Photoredoxkatalyse.....	11
3.2.2 Wichtige Kenngrößen in der Photoredoxkatalyse	13
3.2.3 Nukleophile Addition von Alkoholen an Olefine	15
3.3 Perylenbisimide.....	17
4. Synthese und Charakterisierung.....	21
4.1 Elektronenarme PBIs als Photokatalysatoren	21
5. Photokatalytische Alkoxylierungen	25
5.1 Cyclische Alkoxylierungen von Styrolen.....	25
5.1.1 Grundlagen zu Oxaheterocyclen.....	25
5.1.2 Ergebnisse zur photokatalytischen Darstellung von Oxaheterocyclen ^[64]	27
5.2 Alkoxylierung von Doppelbindungen	37
5.3 Acetalisierung von Aldehyden und deren Silylenolethern.....	43
5.3.1 Grundlagen zu Acetalen und Silylenolethern.....	43
5.3.2 Ergebnisse photokatalytischer Acetalisierung von Carbonylen und Silylenolethern ^[110]	45
5.4 Photokatalytische Synthese von <i>N,O</i> -Acetalen.....	55
5.4.1 Grundlagen zur photokatalytischen Acetalisierung von Enamiden	55
5.4.2 Photokatalytische Acetalisierung von Enamiden	57
6. Zusammenfassung.....	67
7. Experimentalteil.....	71
7.1 Arbeitstechniken	71

7.2	Analytische und spektroskopische Methoden	73
7.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	75
7.3.1	Synthese von Olefinen mittels Wittig-Reaktion	75
7.3.2	Synthese von Silylenolethern von Aldehyden	75
7.3.3	Synthese von Silylenolethern von Ketonen	75
7.3.4	Photokatalytische <i>Endo</i> -Cyclisierungen.....	76
7.3.5	Photokatalytische Umsetzung von Silylenolethern und Aldehyden	76
7.3.6	Photokatalytische Umsetzung von Silylenolethern mit verschiedenen Alkoholen	76
7.3.7	Photokatalytische Umsetzung von Enamiden und Dehydroaminosäurederivaten	76
7.3.8	Photokatalytische Umsetzung von Enamiden mit verschiedenen Alkoholen	77
7.4	Synthesen	79
8.	Literaturverzeichnis	143
9.	Appendix	147
10.	Ehrenwörtliche Erklärung	149

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung
abs.	absolut
Äq.	Äquivalente
bzw.	beziehungsweise
Boc	<i>tert</i> -Butylcarbonyl
ca.	circa
cm	Zentimeter
d	Dublett
DBH	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dq	Dublett vom Quartett
dt	Dublett vom Triplet
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alia</i>)
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
FC	Flash-Chromatographie
FRET	Förster-Resonanz-Energie-Transfer
g	Gramm
h	Stunde
hν	Licht
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
Hz	Hertz

I	Intensität
IC	<i>Internal Conversion</i>
ISC	<i>Inter System Crossing</i>
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	Molarität
m	Multipllett
mbar	Millibar
MeCN	Acetonitril
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mM	Millimolar
mmol	Millimol
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
μ L	Mikroliter
μ M	Mikromolar
μ m	Mikrometer
nm	Nanometer
NMR	Kernsprinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
norm.	normiert
OH	Hydroxid
p	Pentett
PBI	Perylenbisimid
PK	Photokatalysator
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
quant.	quantitativ
RT	Raumtemperatur
S	Substrat
S	Singulett-Zustand
s	Sekunde
s	Singulett

SCE	<i>saturated calomel electrode</i> , gesättigte Kalomelelektrode
SET	<i>Single Electron Transfer</i>
T	Triplett-Zustand
t	Zeit
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TIPS	Triisopropylsilyl
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
ü.N.	über Nacht
UV	Ultraviolett
Vis	visible, sichtbar
VR	<i>vibrational relaxation</i> , Schwingungsrelaxation
vs.	<i>versus</i> , gegen
z. B.	zum Beispiel

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

¹ *Chemical Abstracts*, Index Guide, 77.

² *IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry (CNO)* und *IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN)*, Tentative Rules for Carbohydrate Nomenclature, *Biochemistry* **1971**, 10, 3983–4004; *Eur. J. Biochem.* **1971**, 21, 455–477.

1. Einleitung

Der menschengemachte Klimawandel ist zu einer realen Bedrohung für unser Leben und das zukünftiger Generationen geworden. So liegt der weltweite Temperaturanstieg der letzten 40 Jahre bei 1,4 °C, wobei der Temperaturverlauf vor allem in den letzten Jahren einen exponentiellen Anstieg zeigt (Abbildung 1, links).^[1] Aufgrund der damit einhergehenden, drastischen Veränderung für Mensch und Umwelt sind alternative Energiequellen zur Eindämmung des Klimawandels und Einhaltung des auf der 21. UN-Klimakonferenz 2015 (COP 21) beschlossenen 1,5 °C-Ziels von unermesslichem Interesse. Besonders die Verwendung von Sonnenlicht steht dabei im Fokus, da dieses als eine unerschöpfliche Energiequelle zur Verfügung steht. So wird beispielsweise seit mehr als 2,3 Milliarden Jahren in Pflanzen durch Sonnenenergie der Prozess der Photosynthese katalysiert.^[2] Die Energie des Sonnenlichtes wird dabei über die Lichtreaktion der Photosynthese durch Anregung von Chlorophyllmolekülen in chemische Energie umgewandelt und anschließend in der Dunkelreaktion für chemische Reaktionen zur Bildung energiereicher organischer Verbindungen genutzt. Zunehmend macht sich der Mensch die Sonne zum Nutzen, um Energie zu gewinnen. So ist in den letzten Jahren ein exponentieller Anstieg der Verwendung von Solarenergie zu beobachten. Dabei lag die erzeugte Energie vor zehn Jahren noch bei etwa 130 TWh, dagegen wird heute mit rund 1300 TWh das Zehnfache an Solarenergie generiert (Abbildung 1, rechts).^[3]

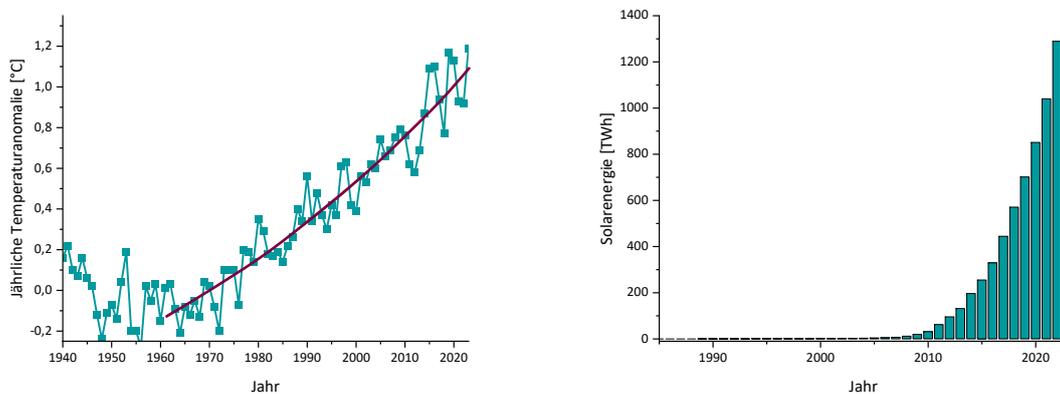


Abbildung 1 Links: Jährlicher weltweiter Temperaturanstieg, rechts: Jährlich erzeugte Solarenergie.^[1, 3]

Schon 1912 erkannte der Wissenschaftler und Chemiker GIACOMO L. CIAMICIAN die Endlichkeit fossiler Brennstoffe und berichtete über die Notwendigkeit der ökologischen Energiegewinnung basierend auf der Photochemie.^[4] Diese nutzt die lichtinduzierte Anregung von Molekülen für chemische Reaktionen. Neben der direkten Anregung von Substraten durch Sonnenlicht kann die photokatalytische Wirkung auch von Übergangsmetallkomplexen induziert werden. Solche Komplexe sind nach Anregung in der

Lage, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, woraus sich das Konzept der Photoredoxkatalyse entwickelte. Aufgrund der höheren Selektivität im Vergleich zur direkten Substratanregung rücken diese zunehmend in den Fokus der Wissenschaft. So kann durch Photoredoxkatalyse nicht nur auf thermische Energie verzichtet, sondern gleichzeitig auch von einer selektiveren Reaktionsführung durch mildere Bedingungen profitiert werden.^[5] Diese Art der Reaktionsführung ist nicht zuletzt aufgrund ihrer ökonomischen Vorteile sowie ihrer Selektivität auch in der Herstellung von Pharmazeutika von Interesse. Allerdings sind Übergangsmetallkomplexe, wie $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, einem der bekanntesten organometallischen Photokatalysatoren, aufgrund ihrer toxischen und umweltschädigenden Wirkung ungeeignet.^[6] Daher rücken zunehmend organische Farbstoffe wie Xantheme, Perylene oder Anthracene in den Mittelpunkt aktueller Forschung.^[7] Organische Farbstoffe sind einerseits preiswerter als bisher eingesetzte Metallkomplexe und andererseits robuster gegenüber Wasser und Sauerstoff. Für die Wahl der Farbstoffe ist dabei vor allem deren Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes von besonderem Interesse, da das Maximum der Strahlungsleistung des Sonnenlichts größtenteils im sichtbaren Bereich zwischen 400 – 800 Nanometern (nm) liegt. Somit kann direktes Sonnenlicht als Energiequelle genutzt werden.^[8]

Ein Beispiel solcher Farbstoffe, die in der Photokatalyse Anwendung finden, sind Perylenbisimide (PBIe). Diese können beispielsweise die nukleophile Addition von Alkoholen an Styrolderivaten katalysieren.^[9] Dabei stellt die Addition von Nukleophilen an Doppelbindungen ein wichtiges Konzept für die Totalsynthese größerer Moleküle dar. Für eine breitere Anwendung der PBIe ist der Einsatz von weiteren Substraten essentiell. So werden etliche Struktur motive abgebildet, welche durch Modifikation von Doppelbindungen durch Alkoxylierung erzeugt werden könnten. Aus diesen Gründen soll sich diese Arbeit mit der photokatalytischen Synthese von cyclischen Ethern und Acetalen durch die Verwendung von sehr elektronenarmen PBIen beschäftigen.

2. Zielsetzung

In dieser Arbeit sollte das Spektrum der photoredoxkatalytischen Alkoxylierungen mit Perylenbisimidkatalysatoren erweitert werden. Hierzu sollte neben dem bereits etablierten PBI **1** ein weiteres, elektronenärmeres PBI **2** hergestellt werden. Somit sollten auch Substrate höheren Oxidationspotentials aktiviert werden können. Die beiden Farbstoffe sollten anschließend als Photoredoxkatalysatoren in verschiedenen Alkoxylierungen eingesetzt werden (Abbildung 2).

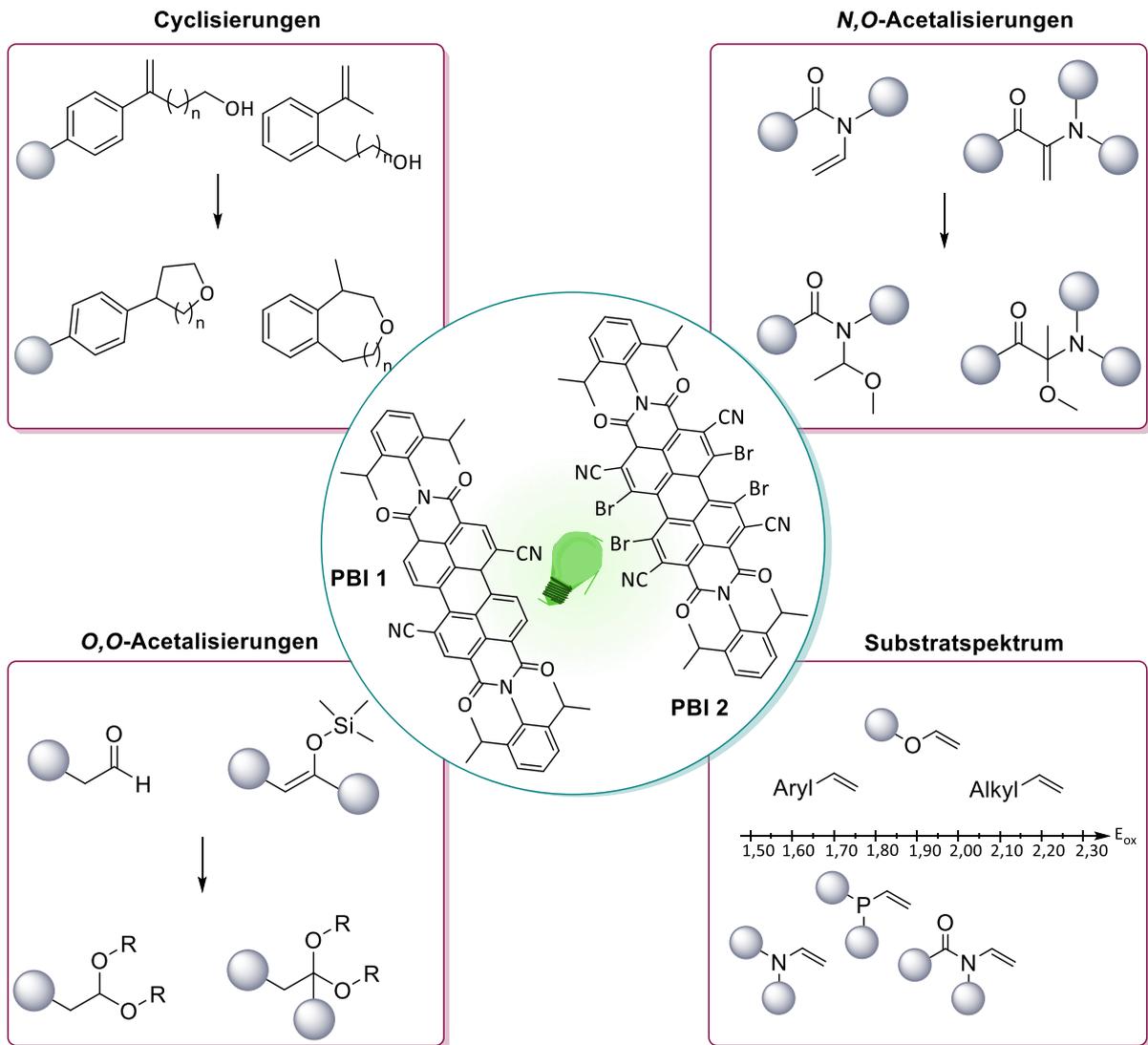


Abbildung 2 Übersicht über die in dieser Arbeit vorgestellten Projekte.

Mit dem PBI **1** sollte die bereits bekannte Alkoxylierung von Styrolen um intramolekulare Cyclisierungen erweitert werden. Hierzu sollten Hydroxyalkylstyrolerivate zunächst synthetisiert und nachfolgend photokatalytisch cyclisiert werden.

Zudem sollte das Substratspektrum der Alkoxylierungen auf weitere Struktur motive ausgedehnt werden. Hierbei sollten insbesondere isolierte Doppelbindungen sowie heteroatoms substituierte Olefine betrachtet werden.

Weiterhin sollten Aldehyde bzw. deren Silylenolether mittels photoredoxkatalytischer Alkoxylierung in deren Acetale überführt werden. Diese sind insbesondere in der Schutzgruppenchemie verbreitet, da sie einfach wieder abgespalten werden können. Unter anderem sollte dabei eine Möglichkeit erarbeitet werden, Ketone in ihre Ketale zu überführen.

Ebenso sollten Enamide in deren *N,O*-Acetale überführt werden. Diese nehmen vor allem in der Synthesechemie als Synthons für *N*-Acylimine eine wichtige Rolle ein, stellen selbst aber auch bedeutende Motive von bioaktiven Molekülen dar. Hierbei stand vor allem die Erweiterung auf Dehydroaminosäuren im Fokus, um auf diese Weise zu funktionalisierten Aminosäuren zu gelangen.

3. Theoretischer Hintergrund

3.1 Photophysikalische Grundlagen und Photochemie

Grundlage der Photochemie ist die Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung.^[10] Dabei ist die Art der Anregung von der Energie der Strahlung abhängig. So werden durch Strahlung im Mikrowellen- und Infrarotbereich Rotations- und Schwingungsübergänge bewirkt. Hochenergetische Röntgen- oder Gamma-Strahlung ist dagegen in der Lage, Moleküle zu ionisieren, indem Elektronen gänzlich aus dem Molekülsystem entfernt werden. Durch Bestrahlung mit Licht im UV-VIS-Bereich werden hingegen elektronische Übergänge induziert.^[11] Die photophysikalischen Prozesse, welche durch die Absorption von Licht ausgelöst werden, zeigt das JABLONSKI-Diagramm auf (Abbildung 3).^[12, 13]

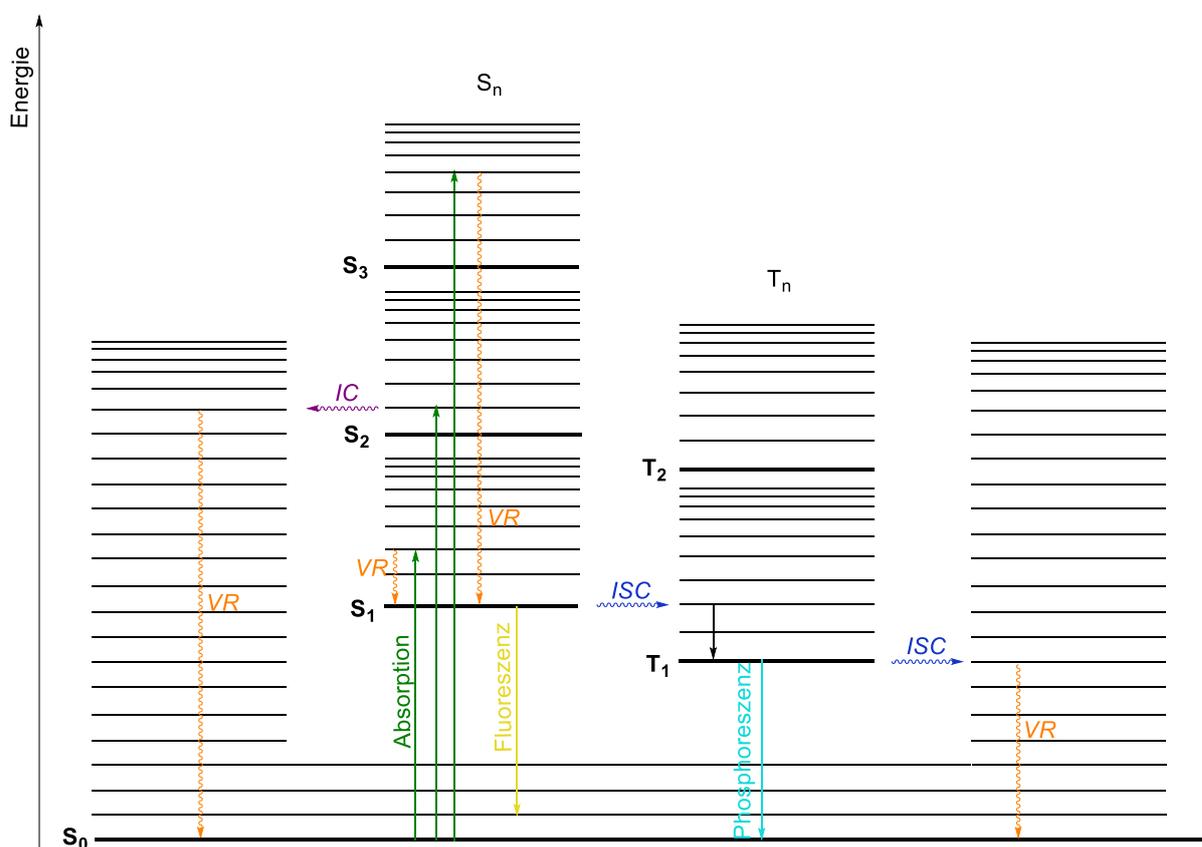


Abbildung 3 Schematische Darstellung des JABLONSKI-Diagramms zur Veranschaulichung der wichtigsten photophysikalischen Prozesse in einem Molekül. Aufgezeigt sind die nach Anregung aus dem Singulett-Grundzustand S₀ in einen angeregten Singulett-Zustand S_n (n>0) möglichen Prozesse der Relaxation: Fluoreszenz, Innere Konversion (IC), Interkombination (ISC), Phosphoreszenz, Vibronische Relaxation (VR).

Durch Aufnahme eines Photons gelangt das Molekül aus seinem energetischen Grundzustand S_0 , einem Singulett-Zustand, in einen angeregten Zustand S_n gleicher Multiplizität. Dabei muss die Energie des Photons einem Vielfachen von $h\nu$ entsprechen, da die Energie der Übergänge gequantelt ist. Abhängig von der Energie des absorbierten Photons werden nach dem Übergang schwingungsangeregte Zustände besetzt. Um welchen Zustand es sich hierbei handelt, wird durch das FRANCK-CONDON Prinzip bestimmt.^[14-17] Da die Absorption des Photons mit 10^{-15} s deutlich schneller ist als die Kernbewegung eines Moleküls mit 10^{-13} s, kann angenommen werden, dass während der Aufnahme keine Veränderung in der Kernkoordinate vorliegt. Daher wird jener Schwingungszustand besetzt, dessen Wellenfunktion das maximale Überlappungsintegral mit dem energetischen Grundzustand S_0 besitzt.^[18, 19]

Findet die elektronische Anregung in ein höheres Schwingungsniveau statt, so relaxiert das System strahlungsfrei in 10^{-13} - 10^{-12} s in den Schwingungsgrundzustand. Dieser Vorgang wird als vibronische Relaxation bezeichnet. Aus dem Schwingungsgrundzustand eines elektronisch angeregten Zustands kann die verbleibende Energie anschließend durch strahlungsfreie Desaktivierung oder strahlende Desaktivierung, bei der Photonen emittiert werden, wieder abgegeben werden.

Durch interne Konversion (*IC*, engl.: *internal conversion*) erfolgt innerhalb von 10^{-12} - 10^{-6} s ein isoenergetischer Übergang in einen schwingungsangeregten Zustand des energetischen Grundzustandes S_0 . Von diesem kann wiederum durch thermische Relaxation in den Grundzustand zurückgekehrt werden.^[19, 20]

Einen alternativen Desaktivierungsprozess stellt unter anderem die Fluoreszenz dar, welche die Emission des Photons unter Rückkehr des Moleküls in einen schwingungsangeregten Grundzustand S_0 beschreibt. Dieser Übergang findet unter Beibehaltung der Multiplizität und der Emission von Licht statt, weswegen er auch als strahlender Übergang bezeichnet wird. Nach der empirischen Regel von KASHA erfolgt dieser Prozesse ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes. Daher wird das jeweilige Molekül zunächst durch vibronische Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes relaxieren.^[19] Daher ist das Spektrum des emittierten Lichtes im Vergleich zum absorbierten Licht bathochrom verschoben. Dies wird auch als Stokes-Verschiebung bezeichnet und resultiert aus der Energiedifferenz zwischen dem schwingungsangeregten Zustand, in welchen das Molekül angeregt wird und dem entsprechenden Schwingungsgrundzustand, in welchen es durch vibronische Relaxation (VR) gelangt.

Neben der Fluoreszenz kann aus S_n eine Interkombination (*ISC*, engl.: *intersystem crossing*) stattfinden. Bei diesem Prozess geht das System aus einem angeregten Singulett-Zustand in einen angeregten Triplett-Zustand über. Dieser Übergang ist auf Grund einer auftretenden Spinumkehr verboten, jedoch bei Molekülen mit großer Spin-Bahn-Kopplung sowie durch Erniedrigung der Symmetrie dennoch

möglich. Aus diesen Gründen ist ein ISC mit 10^{-6} bis 10^{-3} s deutlich langsamer als die zuvor angesprochenen Übergänge.

Eine erhöhte Geschwindigkeit des ISC tritt dann auf, wenn mit dem Übergang eine Veränderung der Orbitalkonfiguration einhergeht (Abbildung 4). Nach der Regel von EL SAYED, verlaufen ISC-Übergänge beispielsweise aus $\pi\pi^*$ -Singulett-Zuständen in $\pi\pi^*$ -Triplet-Zustände etwa tausendfach schneller als Übergänge aus $n\pi^*$ -Singulett-Zuständen in $n\pi^*$ -Triplet-Zustände, was auf den Erhalt der Gesamtspinorientierung zurückzuführen ist.^[21]

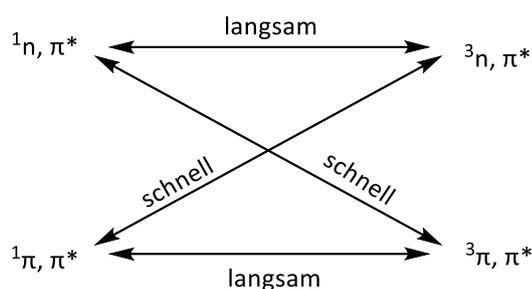


Abbildung 4 Darstellung der relativen Geschwindigkeiten von ISC Prozessen nach EL SAYED.

Vom schwingungsangeregten Triplet-Zustand relaxiert das Molekül zunächst wieder in den Schwingungsgrundzustand des jeweiligen Triplet-Zustandes und gelangt dann durch Emission eines Photons zurück in den Singulett-Grundzustand. Dieser Prozess wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Aufgrund des erneut spinverbotenen Wechsels in den Grundzustand besitzt der T_1 -Zustand eine längere Lebensdauer von 10^{-3} s bis zu 10 s, wohingegen Fluoreszenz bereits nach 10^{-9} s bis 10^{-7} s eintritt. Eine Übersicht über die Zeitskala der photophysikalischen Prozesse gibt Abbildung 5.

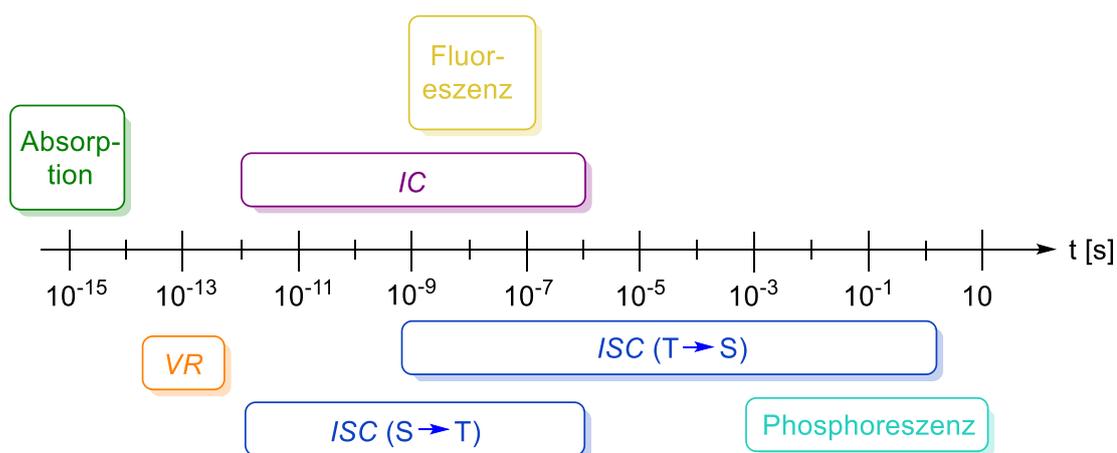


Abbildung 5 Zeitskala der photophysikalischen Prozesse: Absorption, Fluoreszenz, Innere Konversion (IC), Interkombination (ISC), Phosphoreszenz, vibronische Relaxation (VR).

Die längere Lebensdauer von Triplett-Zuständen stellt einen essentiellen Vorteil für photochemische Sekundärprozesse dar.^[17, 19] Dabei stehen photochemische Reaktionen in Konkurrenz zu den bisher beschriebenen Relaxationen.^[22] Daher ist es notwendig, dass Prozesse, die den Grundzustand wiederherstellen, langsamer ablaufen als die gewünschte Wechselwirkung mit dem angeregten Zustand. Aus diesem Grund finden photochemische Reaktionen oftmals aus dem langlebigeren Triplett-Zustand heraus statt.

3.2 Photokatalyse

In der klassischen Katalyse nach BERZELIUS und OSTWALD wird die Aktivierungsenergie kinetisch stark gehemmter Reaktionen durch Einsatz von Katalysatoren herabgesetzt.^[23] Dies bewirkt, dass weniger thermische Energie zugeführt werden muss und die Reaktionskinetiken steigen, sodass insgesamt mildere Bedingungen zum Einsatz kommen können. Weiterhin werden Reaktionen, die thermisch nicht ablaufen würden, auf diese Weise erst möglich gemacht. Dazu aktiviert der eingesetzte Katalysator die entsprechenden Reaktanten durch Komplexieren oder Binden, sodass reaktive Intermediate entstehen, die dann die entsprechende Reaktion über einen alternativen Reaktionspfad mit abgesenkter Aktivierungsenergie eingehen können. Anschließend wird der Katalysator in seiner ursprünglichen Form wieder frei gegeben. In der Regel verlaufen solche Reaktionen über den elektronischen Grundzustand der Verbindungen, wohingegen in der Photokatalyse elektronisch angeregte Zustände verwendet werden.

Bei photokatalytischen Prozessen kommt es zu inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen zwischen einem angeregten Molekül und einem sogenannten Löscher, wodurch das Molekül in seinen Grundzustand zurückgelangt.^[24-26] Diese kann sowohl mit dem kurzlebigeren Singulett- als auch mit dem langlebigeren Triplett-Zustand stattfinden. Dabei hat dieses Vorgehen gegenüber der direkten Anregung von Reaktanden, wie sie in der klassischen Photochemie zum Tragen kommt, den Vorteil einer selektiven Anregung und führt dadurch zu weniger Nebenreaktionen. Organische Moleküle absorbieren meist im hochenergetischen UV-Bereich. Während bei konjugierten π -Systemen durch Bestrahlung mit etwa 200 nm ein $\pi\pi^*$ -Übergang induziert werden kann, werden unter 200 nm bereits σ -Bindungen angeregt, was wiederum zu Bindungsbrüchen führen kann. Durch Photokatalyse kann hingegen der Absorptionsbereich weiter in das sichtbare Spektrum des Lichtes verschoben und auf die Verwendung von UV-Licht weitestgehend verzichtet werden.

Bei der Wechselwirkung zwischen einem Molekül und einem Löscher wird zwischen drei konkurrierenden Prozessen unterschieden: der Bildung eines Exciplexes, dem Transfer von Elektronen oder dem Transfer von Energie.^[27-29] Moleküle, die einen Energietransfer eingehen, werden als Photosensibilisatoren bezeichnet, wohingegen Moleküle, die einen Elektronentransfer eingehen, als Photokatalysatoren bezeichnet werden. Angeregte Photosensibilisatoren übertragen Energie, die der Differenz zwischen S_1 bzw. T_1 und S_0 entspricht, auf das Akzeptorsubstrat. Dabei gelangt der Photosensibilisator in den Grundzustand zurück, während das Akzeptormolekül anschließend in einem angeregten Zustand vorliegt. Für Prozesse des Energietransfers gibt es prinzipiell zwei mögliche Mechanismen, die durch DEXTER und FÖRSTER beschrieben wurden (Abbildung 6).^[30, 31]

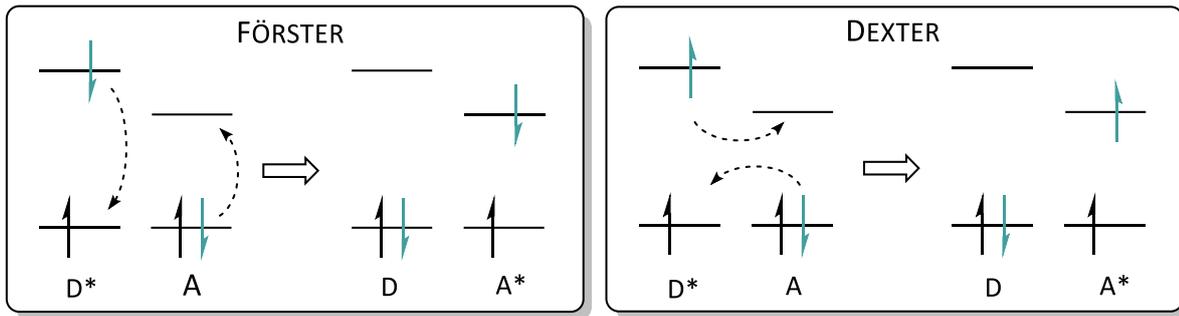


Abbildung 6 Konzepte des Energietransfers von Photosensibilisierungsprozessen eines angeregten Donors (D^*) auf einen Akzeptor (A). Links: Förster-Resonanzenergietransfer, rechts Dexter Energietransfer.

DEXTER beschreibt dabei einen Energietransfer durch Orbitalüberlappung beider Moleküle. Daher benötigen die Moleküle hier eine räumliche Nähe von maximal einem Nanometer (nm). Hierbei ist eine exponentielle Korrelation zwischen Abstand und Geschwindigkeit zu erkennen.^[32] Sowohl der Energietransfer zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen ist möglich, als auch der Triplett-Triplett-Übergang, der aufgrund seiner Langlebigkeit von besonderem Interesse ist. Im Falle der Photosensibilisatoren kommt es jedoch zum Energietransfer nach FÖRSTER. Dieser formuliert einen kontaktlosen und strahlungslosen Energietransfer, der über einen Abstand von bis zu zehn nm erfolgt.^[33] Dabei basiert der Energietransfer auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem angeregten Molekül und dem Akzeptor. Die elektronische Schwingung des angeregten Zustands induziert einen Dipol, welcher eine elektronische Schwingung des Grundzustands des Akzeptors erzeugt, sodass es zu einer Energieübertragung kommt. Die Energieübertragung nach FÖRSTER, auch FRET (Förster-Resonanzenergietransfer) genannt, verläuft dabei ausschließlich über kurzlebige Singulett-Zustände.

Der konkurrierende Prozess der Exciplexbildung beruht dagegen auf einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche des angeregten Photokatalysators.^[29] Hierbei wechselwirken das einfach besetzte und das höchste besetzte Molekülorbital (*HOMO*, engl.: *highest unoccupied molecular orbital*) des angeregten Moleküls bzw. Photokatalysators mit dem *HOMO* und niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*LUMO*, engl.: *lowest occupied molecular orbital*) des Substrates, sodass sich ein Komplex aus beiden Komponenten bildet. Dieser Komplex beschreibt das lokale Minimum der Potentialhyperfläche und ist somit stabiler als das angeregte, nicht komplexierte Molekül. Das angeregte Substrat kann anschließend aus diesem Zustand heraus zur Produktbildung führen.

Prozesse des Elektronentransfers zwischen einem Akzeptormolekül und dem angeregten Photokatalysator sind Grundlage der Photoredoxkatalyse und werden im folgenden Kapitel genauer betrachtet.

3.2.1 Photoredoxkatalyse

Werden Photokatalysatoren durch Licht in einen energetisch höherliegenden Zustand angeregt, weisen diese veränderte elektronische Eigenschaften als deren Grundzustände auf. So fungieren angeregte Photoredoxkatalysatoren als starke Oxidations- bzw. Reduktionsmittel und können daher gezielt entweder Elektronen auf ein Substrat übertragen oder selbst aufnehmen. Auf diese Weise entstehen äußerst reaktive Intermediate der jeweiligen Substrate und ermöglichen in einer Photoredoxkatalyse Reaktionen, die auf herkömmlichen Wegen nur schwer zugänglich bis gar nicht möglich sind.^[34]

Die Photoredoxkatalyse differenziert sich zwischen zwei verschiedenen Zyklen, der oxidativen und der reduktiven Löschung des Photokatalysators (Abbildung 7). Diese unterscheiden sich in der Richtung des Eielektronentransfers (*SET*, engl.: *single-electron-transfer*). Für die oxidative Löschung muss die Triplett-Energie des Photokatalysators der des *LUMOs* des Substrates entsprechen oder darüber liegen. Ist dies gegeben, kann ein *SET* vom Photokatalysator auf das Substrat erfolgen. In diesem Fall stellt dies sogar den wahrscheinlichsten Prozess dar, da hierbei die Multiplizität erhalten bleibt. Das Substrat liegt danach als Radikalanion und der Photokatalysator als Radikalkation vor. Durch die Bildung eines Radikals des Substrates wird dessen Reaktivität erhöht und es können Reaktionen ermöglicht werden, die unter thermischen Bedingungen nicht zugänglich sind oder nur unter sehr harschen Bedingungen erfolgen können.

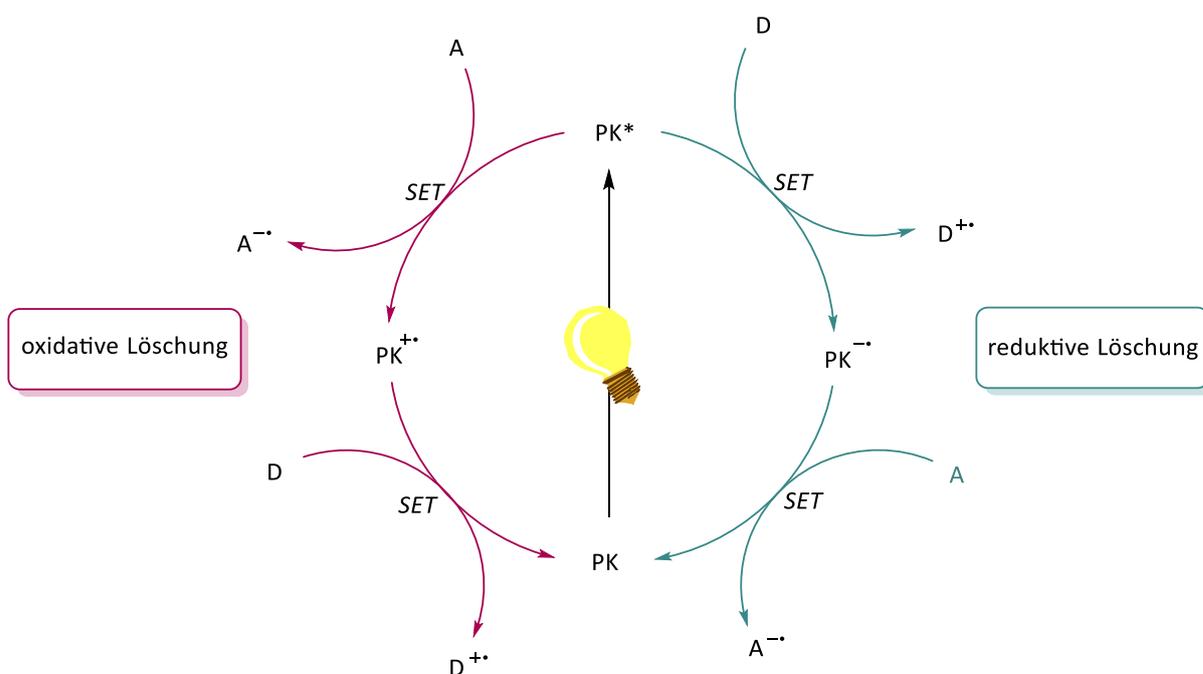


Abbildung 7 Darstellung eines Photoredoxzyklus über oxidative Löschung (links) bzw. über reduktive Löschung (rechts). A: Akzeptor, D: Donor, PK: Photoredoxkatalysator.

Bei der reduktiven Löschung nimmt der Photokatalysator dagegen ein Elektron des Substrates auf. Hierfür muss die Triplett-Energie des Katalysators etwa der des *HOMOs* des Substrates entsprechen. Das Substrat liegt nach der reduktiven Löschung folglich als Radikalkation vor, während der Katalysator als Radikalanion vorliegt. Ob nun eine reduktive oder oxidative Löschung eintritt, hängt maßgeblich vom jeweiligen Redoxpotential des Photokatalysators sowie des Substrates ab. Ist das Redoxpotential des Katalysators größer als das des Substrates, findet ein Elektronentransfer vom Substrat auf den Katalysator statt. Ist das Potential hingegen kleiner als jenes des Substrats, findet ein Elektronentransfer vom Katalysator auf das Substrat statt. Allerdings müssen die Redoxpotentiale von Substrat und Katalysator ähnlich sein, um einen Transfer zu ermöglichen. Idealerweise schließt sich an den *SET* ein Rückelektronentransfer von Substrat auf Katalysator oder eines zweiten Substrates auf den Katalysator an, wodurch sich der Katalysezyklus schließt. Tritt dies jedoch nicht ein, kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen der Radikale kommen und der Katalysezyklus wird unterbrochen.^[9]

^{35]} Tatsächlich werden zur Schließung des Zyklus häufig zusätzliche Reagenzien benötigt, die als Additive bezeichnet werden. Allerdings können auch diese Additive zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Üblicherweise werden vor allem tertiäre Amine als Elektronentransferreagenzien eingesetzt, da diese meist ein geringes Redoxpotential besitzen und aufgrund der Elektronegativität desamins das entstehende Radikalkation gut stabilisieren können.^[9]

Für jeden photokatalytischen Prozess muss zunächst ein geeignetes Katalysatormolekül gefunden werden, das durch seine chemischen und photophysikalischen Eigenschaften geeignet ist, einen solchen Katalysezyklus einzugehen. Geeignete Moleküle wurden hierfür lange Zeit hauptsächlich in metallorganischen Komplexen gefunden, die durch Ladungstransfer zwischen Metall zu Ligand, Ligand zu Metall oder Ligand zu Ligand langlebige Triplett-Zustände ermöglichen und somit prädestiniert für Elektronenübertragungen zwischen Substrat und Katalysatormolekül sind.^[36, 37] Einer der bekanntesten Vertreter ist der Ruthenium-Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$.^[6, 38] Aber auch Iridium-Komplexe werden immer häufiger als Photoredoxkatalysatoren eingesetzt.^[39] Zudem können durch Modifikation der Liganden ihre elektronischen und optischen Eigenschaften präzise variiert werden, sodass diese Absorptionsmaxima im sichtbaren oder nahe dem sichtbaren Bereich aufweisen. Auf diese Weise kann eine selektive Anregung der Katalysatoren gewährleistet werden, ohne die Substrate anzuregen. In den letzten Jahren traten vermehrt auch organische Moleküle in den Fokus, um diese als Photokatalysatoren einzusetzen. Hierbei haben sich vor allem organische Farbstoffe, wie Eosin-Y, Rylene oder Rhodamine etabliert.^[7] Diese Farbstoffe haben gegenüber metallorganischen Komplexen die Vorteile, dass sie eine geringere Toxizität aufweisen, präzisere Modifikation der photophysikalischen Eigenschaften zulassen und ein größeres Substratspektrum ermöglichen.

3.2.2 Wichtige Kenngrößen in der Photoredoxkatalyse

Zur Bewertung photoredoxkatalytischer Systeme stehen verschiedene Kenngrößen zur Verfügung. Zunächst sollte der Extinktionskoeffizient des Photokatalysators betrachtet werden.^[17, 40] Dieser beschreibt die Effizienz der Lichtaufnahme. Wird Licht durch ein Medium gestrahlt, nimmt dessen Intensität mit dem Weg durch das Medium exponentiell ab. Daher wird die Extinktion als dekadischer Logarithmus des Verhältnisses der Intensität der einfallenden Strahlung vor und nach Passieren des Mediums angegeben. Das Gesetz von BOURGUER-LAMBEERT-BEER beschreibt die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge des zu absorbierenden Lichtes sowie der Konzentration des Mediums (3.1). Der Extinktionskoeffizient ist weitergehend frequenzabhängig und kann empirisch durch Bestimmung der Extinktion einer Konzentrationsreihe ermittelt werden.^[41]

$$E_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.1)$$

E_{λ}	Extinktion bei spezifischer Wellenlänge
I_0	Intensität des einfallenden Lichts
I_1	Intensität des transmittierten Lichts
ε	Extinktionskoeffizient
c	Konzentration
d	Schichtdicke

Generell laufen chemische Reaktionen thermodynamisch spontan ab, sofern ihre GIBBSsche freie Enthalpie negativ ist, sprich der Reaktionsverlauf exergon ist. Im Allgemeinen lässt sich die freie Enthalpie wie folgt berechnen (3.2).^[42-44]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

ΔG	Freie Enthalpie
ΔH	Enthalpie
T	Temperatur
ΔS	Entropie

Dies ist auch für photokatalytische Reaktionen möglich. Hierbei bedient man sich der REHM-WELLER Gleichung (3.3).

$$\Delta G_{ET} = n \cdot e \cdot \left[E_{Ox} \left(\frac{D^+}{D} \right) - E_{Red} \left(\frac{A}{A^-} \right) \right] - E_{00} + C \quad (3.3)$$

ΔG_{ET}	Freie Enthalpie
n	Anzahl der übertragenden Elektronen
e	Elementarladung
$E_{Ox/Red}$	Redoxpotential der Oxidation des Donors bzw. der Reduktion des Akzeptors im Grundzustand
D	Donor
A	Akzeptor
E_{00}	Energiedifferenz zwischen <i>HOMO</i> und <i>LUMO</i>
C	Coulomb-Energie

Dabei steht E_{ox} für das Oxidationspotential des Donors und E_{red} für das Reduktionspotential des Akzeptors. Diese Werte beschreiben das Bestreben der jeweiligen Substanz Elektronen aufzunehmen oder abzugeben und lassen sich über Cyclovoltammetrie bestimmen. Bei hoher Elektronendichte besitzt eine Verbindung ein stark negatives Reduktionspotential. Mit abnehmender Elektronendichte hingegen steigt das Oxidationspotential. Das Redoxpotential eines Photoredoxkatalysators wird demzufolge durch elektronenziehende oder -schiebende Substituenten beeinflusst und kann durch den Austausch von Substituenten genau an ein System angepasst werden. E_{00} stellt dagegen die Energiedifferenz zwischen dem *HOMO* und *LUMO* des Katalysators dar. Diese lässt sich näherungsweise aus dem Schnittpunkt des Absorptions- und Emissionsspektrums bestimmen (3.4).

$$E_{00} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.4)$$

E_{00}	Energiedifferenz HOMO-LUMO
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
ν	Frequenz
c	Lichtgeschwindigkeit
λ	Wellenlänge

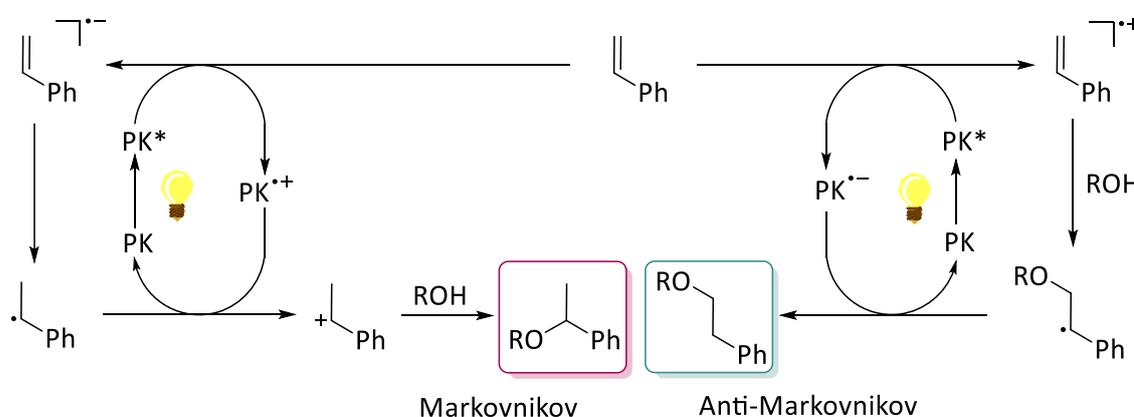
Die REHM-WELLER-Gleichung verbindet die elektrochemischen Eigenschaften mit den spektroskopischen Eigenschaften des Photoredoxkatalysators und bezieht dadurch die eingestrahlte Lichtenergie mit ein. Der Coulomb-Term beschreibt die Änderung des Coulomb-Potentials durch Annäherung des Ionenpaars und ist abhängig von Abstand, Ladung und der Feldkonstante. Zudem ist der Beitrag des Coulomb-Terms zur freien Enthalpieänderung abhängig von der

Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.^[45] Dieser wird für Elektronentransfer in polaren Lösungsmitteln üblicherweise auf 100 mV genähert und ist somit vernachlässigbar klein.

3.2.3 Nukleophile Addition von Alkoholen an Olefine

Organische Farbstoffe werden beispielsweise in der photokatalysierten, nukleophilen Addition von Alkoholen an Styrolerivate eingesetzt. Hierbei wurde durch WAGENKNECHT *et al.* gezeigt, dass diese sowohl durch elektronenarme PBIe als auch durch elektronenreiche Pyrene katalysiert werden können.^[46]

Anhand der nukleophilen Addition von Alkoholen an Styrole lässt sich die Auswirkung der beiden in Kapitel 3.2.1 angesprochenen unterschiedlichen Wege der oxidativen bzw. reduktiven Löschung zeigen (Schema 1). So induziert das elektronenarme PBI die reduktive Löschung, während das elektronenreiche *N,N*-Dimethylaminopyren (DMAP) über oxidative Löschung verläuft. Im Falle der Addition von Alkoholen an Styrole kann darüber die Regioselektivität der Produktbildung beeinflusst werden. Über reduktive Löschung kann das Anti-MARKOVNIKOV-Produkt erhalten werden, wohingegen die oxidative Löschung zum MARKOVNIKOV-Produkt führt. Die Bildung unterschiedlicher Regioisomere liegt in den beiden unterschiedlichen Mechanismen der Katalyse begründet. Im oxidativen Pfad wird das Radikalanion zunächst protoniert. Aus dem entstandenen Radikal entsteht durch Elektronenrücktransfer auf den Photokatalysator ein Carbokation, welches sich an der besser stabilisierten MARKOVNIKOV-Position ausbildet. Dieses wird dann durch den Alkohol nukleophil angegriffen. Im reduktiven Pfad entsteht zunächst ein Radikalkation, das im Folgenden direkt durch den Alkohol angegriffen wird. Der Angriff erfolgt dabei in Anti-MARKOVNIKOV-Position zu Gunsten des stabileren Radikals, das sich auf diese Weise ausbilden kann. Erst im Anschluss folgt die Protonierung des Radikals.



Schema 1 Reduktiver (rechts) bzw. oxidativer (links) Katalysezyklus der Addition von Alkoholen an Styrolerivaten mittels elektronenarmem PBI bzw. elektronenreichem DMAP.^[46]

Bei der reduktiven Löschung mittels PBIen wird Thiophenol, ein Wasserstoffatomtransferreagenz, als Additiv benötigt. Dieses kann sowohl zur Protonen- als auch zur Elektronenübertragung beitragen. In diesem Fall übernimmt es das zuvor vom PBI aufgenommene Elektron und überträgt dieses zurück auf das Substrat, an das in der Zwischenzeit bereits Methanol addiert wurde. Thiophenol als Additiv ist aufgrund der Möglichkeit, Disulfidbrücken auszubilden, besonders geeignet. Dabei liegt sowohl das Thiophenol als auch dessen Dimer im Redoxbereich des Substrates und des Photokatalysators. Hierdurch wird eine in den Katalysezyklus integrierte Oxidation mit anschließender Reduktion des Additivs ermöglicht.

Die nukleophile Addition von Alkoholen an Olefine, insbesondere an Styrole, stellt ein wichtiges Konzept zur Synthese von Strukturmerkmalen von Naturstoffen dar.^[47] Anhand dieses Beispiels lässt sich verdeutlichen, wieso die Photokatalyse eine wichtige Methode der organischen Synthese darstellt. Diese Reaktion kann auch ohne Licht mittels Metallkatalysatoren oder durch Säure- bzw. Basenkatalyse erfolgen. Allerdings müssen für metallkatalysatorfreie Additionen harsche Bedingungen angewandt werden. Die Säurekatalyse bedarf beispielsweise stark sauren Milieus und hoher Temperaturen.^[48] Dagegen steht die Basenkatalyse vor Herausforderungen wie der Polymerisation von Styrolen, die unter diesen Bedingungen stattfinden kann. Des Weiteren werden hochaktivierte Systeme, wie konjugierte Vinyl-*N*-Heterozyklen, benötigt, um die mangelnde Reaktivität von Styrolelektrophilen gegenüber Alkoxiden zu erhöhen.^[49] Alternativ können Metallkatalysatoren eingesetzt werden, um mildere Bedingungen zu erreichen. Zudem kann durch eine Metall-Katalyse ebenfalls die Regioselektivität gesteuert werden, indem durch die Wahl des Katalysators entweder ein Oxymetallierungsweg eingeschlagen wird, der zum MARKOVNIKOV-Produkt führt, oder ein Hydrometallierungsweg, der stattdessen zum Anti-MARKOVNIKOV-Produkt führt. Die photokatalysierte Reaktion weist einige Vorteile gegenüber den beschriebenen Möglichkeiten auf. Dazu gehören unter anderem die metallfreie Reaktionsführung, welche aus ökonomischen und ökologischen Aspekten immer bevorzugt werden sollte, sowie die einfache und hochselektive Steuerung der Regioselektivität der Reaktion durch die Wahl eines elektronenarmen oder elektronenreichen Photokatalysators.

3.3 Perylenbisimide

PBIs gehören zur Farbstoffklasse der Rylene, die zur Reihe der *peri*-kondensierten Naphthaline zählen (Abbildung 8). Wird das aromatische System mit weiteren kondensierten Naphthalinen erweitert, kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Absorbanz.^[50] Des Weiteren nimmt der Extinktionskoeffizient linear mit der Größe des aromatischen Systems zu. Allerdings nimmt auch die ohnehin schon geringe Löslichkeit mit zunehmendem Kondensationsgrad ab. Perylene selbst bestehen aus zwei kondensierten Naphthalinsystemen.

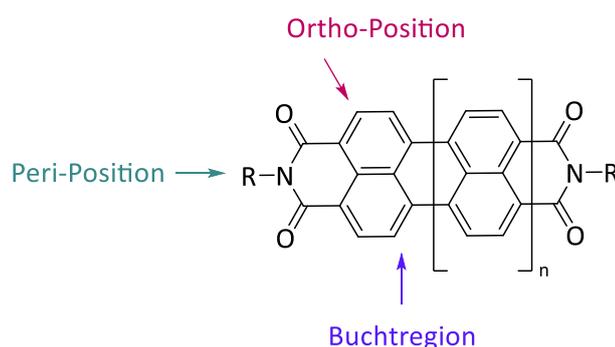


Abbildung 8 Allgemeine Struktur der Perylenbisimide und höher kondensierten Rylene. Dargestellt sind die verschiedenen modifizierbaren Positionen: Buchtregion, *ortho*-Position und *peri*-Position.

Im Allgemeinen zeichnen sich Rylene-Farbstoffe durch eine hohe Thermo- sowie Photostabilität, einem hohen Extinktionskoeffizienten, hohe Quantenausbeuten sowie eine große Farbvielfalt aus.^[51] Deswegen sind sie unter anderem interessant für den Einsatz in der Photochemie, aber auch im Aufbau supramolekularer Architekturen sowie als Werkstoffe in OLEDs oder organischen Solarzellen.^[52] Jedoch blieb das umfassende Potential der Farbstoffe lange Zeit auf Grund ihrer schlechten Löslichkeitseigenschaften unentdeckt. Zunächst wurden 1913 Perylene als Küpenfarbstoffe verwendet, wobei deren geringe Löslichkeit in Wasser beim Färben von Textilien von Vorteil war.^[53] Die geringe Löslichkeit beruht dabei maßgeblich auf der Neigung der Rylene zur Bildung von Aggregaten, die sich durch den planaren, aromatischen Charakter und der daraus resultierenden hydrophoben Eigenschaft herleitet. Die Aggregatbildung lässt sich jedoch durch bestimmte Faktoren, wie der Substitution des PBIs, der Temperatur, der Konzentration und der Wahl des Lösungsmittels beeinflussen. Prinzipiell wird zwischen zwei Typen, den H- und J-Aggregaten, unterschieden.^[54, 55] H-Aggregate sind sandwichartige Aggregate, die sich namensgebend durch eine hypsochrome Verschiebung der Absorbanz auszeichnen. J-Aggregate hingegen führen zur bathochromen Verschiebung und sind nach ihrem Entdecker EDWIN E. JELLEY benannt.^[56] Durch niedrige Temperaturen und hohe Konzentrationen des Farbstoffes können beispielsweise vermehrt J-Aggregate erhalten werden. Auch verzweigte Alkylsubstituenten in der *peri*-Position führen vermehrt zur Ausbildung

dieser Aggregate.^[57] Generell kann die Aggregatbildung durch Substitution in der Buchtregion vermindert werden, da hierdurch die Planarität des π -Systems des Perylengerüsts gestört wird.^[58] WÜRTHNER *et al.* konnten zeigen, dass im Perylengrundgerüst zwei isolierte Naphthalinsysteme vorliegen, welche je nach Art des Substituenten eine Verdrehung von 15 ° bis 25 ° aufweisen.^[59] Dies führt zu geringerer Aggregatbildung, sodass auf diese Weise die Löslichkeit der PBIe verbessert werden kann.^[60] Synthetisch lassen sich substituierte PBIe zunächst durch Halogenierung unter harschen Bedingungen erzeugen. Beispielhaft erfolgt die Bromierung hierbei in heißer Schwefelsäure durch Zugabe von Brom unter nahezu selektiver Bildung des 1,7-Regioisomers.^[61] Als Nebenprodukt entsteht in kleinen Mengen das 1,6-Regioisomer sowie eine tribromierte Spezies. Die anschließende Substitution der Halogenabgangsgruppen kann unterschiedlichste funktionelle Gruppen einführen.^[62] Dabei können beispielsweise Cyano-Gruppen, Alkoxy-Gruppen, Amino-Gruppen oder aromatische Substituenten eingeführt werden. PBIe, die in der Buchtregion unterschiedlich substituiert sind, zeigen eine große Farbvielfalt. Diese reicht von grün durch die Substitution mit Aminin bis hin zu rot bei zum Beispiel Cyanosubstituenten.^[63] In der Photochemie kann diese Vielfalt ausgenutzt werden, um sowohl durch die Auswahl der Farbe die Anregungsenergie zu beeinflussen als auch durch die Wahl von elektronenschiebenden oder elektronenziehenden Substituenten das Redoxpotential an den jeweiligen Katalysezyklus anzupassen. So werden zum Beispiel durch eingeführte Cyanogruppen elektronenarme PBIe mit stärkerem Reduktionspotential erhalten, während Amino-Substituenten für eine höhere Elektronendichte im Aromaten sorgen, sodass oxidative Prozesse begünstigt werden. Verschiedene Reste in der *peri*-Position haben im Gegensatz zu Substituenten in der Buchtregion keinen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der Farbstoffe. Dies wird klar, wenn die Grenzorbitale des Moleküls genauer betrachtet werden (Abbildung 9).^[52]

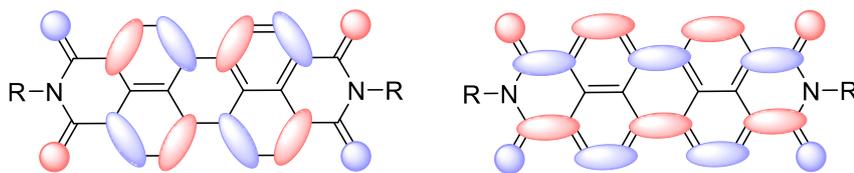


Abbildung 9 Darstellung des *HOMOs* bzw. *LUMOs* als Grenzorbitale eines PBI. ^{nach^[52]}

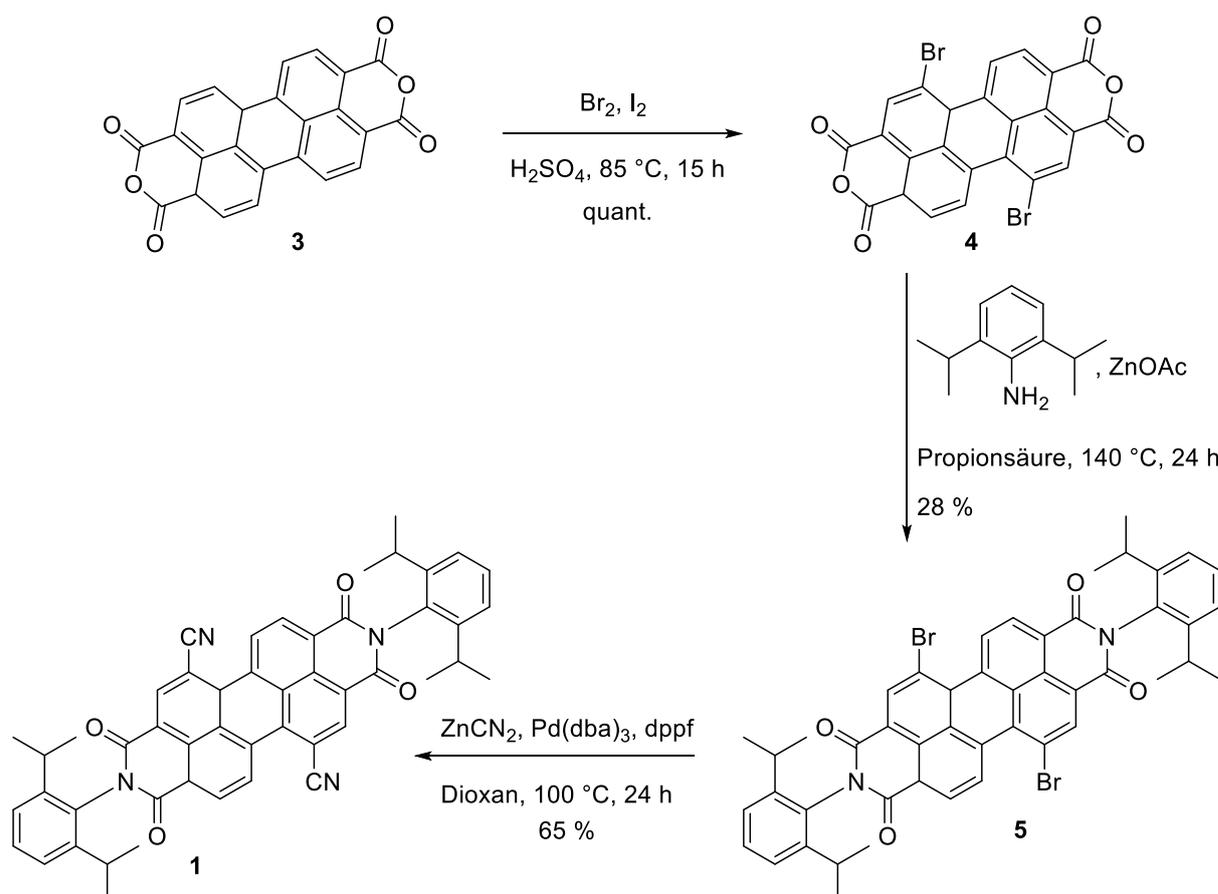
Es wird ersichtlich, dass jeweils an den *N*-Atomen der Imid-Funktionen eine Knotenebene lokalisiert ist. Dadurch ist an diesen Stellen das π -System unterbrochen und die anbindenden Reste haben keinen Einfluss mehr auf das Gesamtsystem. Daher können an dieser Position beliebige Reste eingeführt werden, um die Löslichkeit des Farbstoffes zu steigern, ohne die sonstigen Eigenschaften zu beeinflussen. Dabei führen besonders sterisch hindernde Reste dazu, dass Stapelwechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Farbstoffmoleküle, die zur Aggregatbildung führen, limitiert werden, was zu einer besseren Löslichkeit führt.^[64, 65] LANGHALS *et al.* stellten fest, dass vor allem aromatische

Reste sowie verzweigte und cyclische Alkyle die Löslichkeit stark verbessern. Solche Reste resultieren allerdings in einer verringerten Photostabilität sowie einer schlechteren Quantenausbeute.

4. Synthese und Charakterisierung

4.1 Elektronenarme PBIs als Photokatalysatoren

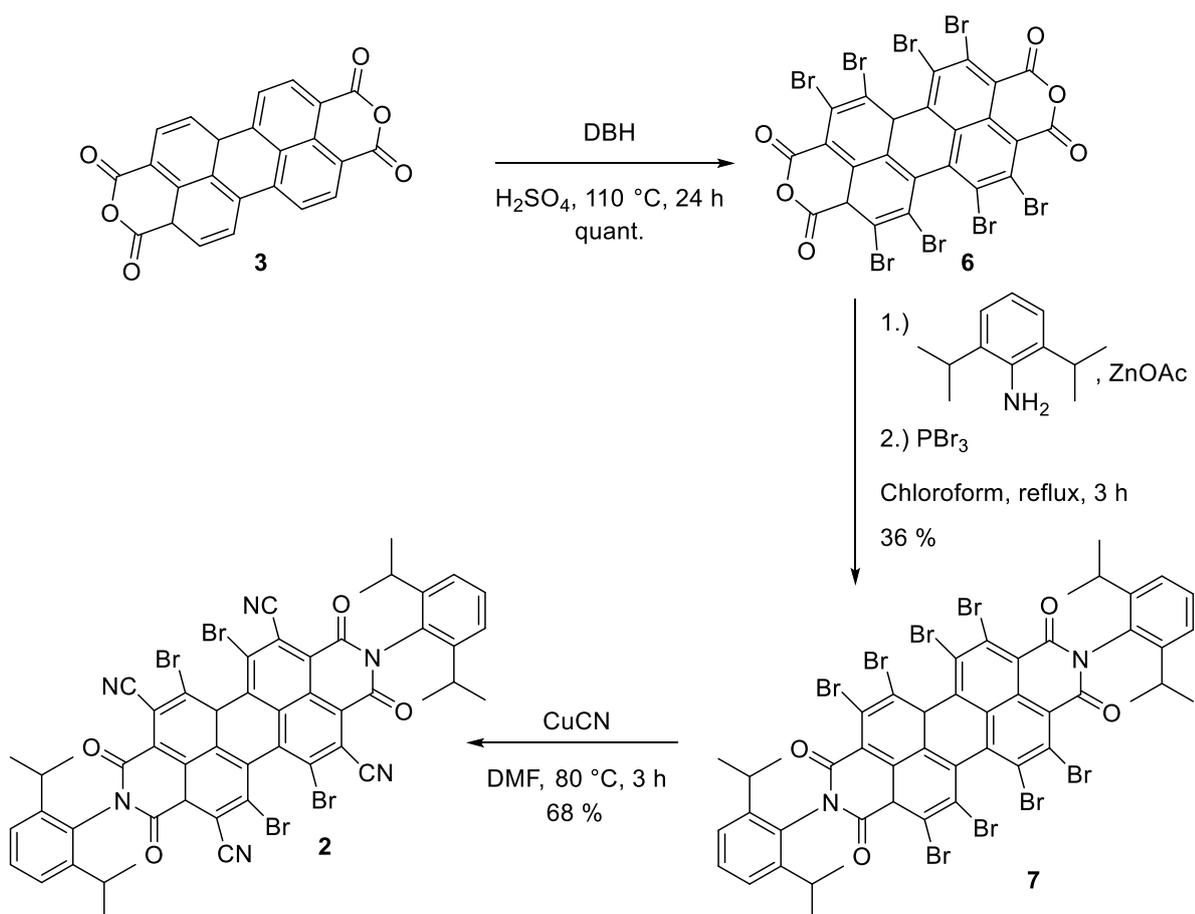
Die Synthese des PBIs **1** wurde analog der etablierten Vorschrift zur Darstellung dicyan-substituierter PBIs durchgeführt.^[66] Hierbei dient der Diisopropyl-Rest in *peri*-Position der besseren Löslichkeit des Farbstoffes.^[67] Eine Übersicht über den Syntheseweg liefert Schema 2. Als Ausgangsstoff dient 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid **3**, welches zunächst in heißer Schwefelsäure durch Zugabe von elementarem Brom zur Reaktion gebracht wird. Hierbei entsteht nahezu ausschließlich das gewünschte 1,7-Dibromtetracarbonsäureanhydridperylen **4**, das durch Zugabe von Diisopropylanilin und Zinkacetat als Additiv zum Bisimid **5** umgesetzt wird.^[61] Das erhaltene Dibrom-PBI **4** wird durch eine Rosenmund-von-Braun ähnliche, palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zu dem Dicyan-PBI **1** umgesetzt.^[68] Dabei konnte eine Ausbeute von 18 % über drei Schritte erzielt werden.



Schema 2 Syntheseweg des PBIs **1**. Zunächst erfolgt eine Bromierung der 1,7-Position von **3**. Anschließend wird durch Zugabe des entsprechenden Amins das Bisimid **5** gebildet. Zuletzt wird mittels Kreuzkupplung das Dicyan-PBI **1** gebildet.

Außerdem sollte zusätzlich ein PBI mit einem größeren Elektronendefizit hergestellt werden, um auf diese Weise elektrochemische Eigenschaften mit noch höherem Redoxpotential zu generieren. Hierfür

sollte das PBI **2** mit vier Bromsubstituenten in der Buchtregion und vier Cyansubstituenten in der *ortho*-Position synthetisiert werden. Dieses ist in der Literatur bereits mit einer Octylkette in *peri*-Position beschrieben.^[69] Um die Löslichkeit analog dem Dicyan-PBI **1** zu verbessern, sollte anstelle der Octylkette auch hier ein Diisopropylanilin-Rest eingeführt werden. Entsprechend dem Syntheseweg der Literatur wurde zunächst das Octabrom-PBI **6** durch Zugabe von 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBH) in heißer Schwefelsäure erzeugt (Schema 3). Das Produkt wurde in einem weiteren Schritt abweichend zur Literatur in Dichlorethan anstelle von DCM zusammen mit dem Amin erhitzt und anschließend durch PBr_3 die Imidbindung geschlossen. Dadurch war es möglich, auf höhere Temperaturen zu erhitzen, was zur Überwindung der Aktivierungsbarriere nötig ist. Das entsprechende PBI **7** konnte in einer Ausbeute von 36 % erhalten werden. Dabei bildet sich zunächst mit dem Amin ein Carbamoylderivat, das dann durch die Zugabe des PBr_3 zum entsprechenden Acylbromid reagiert und anschließend in dieser Form cyclisiert. Weiterführend wurden die Bromreste mittels Kupfercyanid durch Cyansubstituenten ausgetauscht. Hierbei werden selektiv die in *ortho*-Position befindlichen Bromsubstituenten ausgetauscht. Auf diese Weise konnte das angestrebte Produkt **2** in einer Ausbeute von 24 % über drei Schritte erhalten werden.



Schema 3 Syntheseweg des PBIs **2**. Zunächst erfolgt die Bromierung von **3** mittels DBH. Anschließend wird durch Zugabe des entsprechendenamins und PBr_3 das Bisimid **7** gebildet. Zuletzt wird mittels CuCN das Tetracyan-PBI **2** gebildet.

Nachdem beide Farbstoffe **1** und **2** isoliert werden konnten, sollten diese zunächst auf ihre spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Diese sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Charakterisierung der Farbstoffe PBI 1 und PBI 2 in MeCN.

Kenngröße	PBI 1	PBI 2
Extinktionskoeffizient [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	76600 (524 nm)	11300 (537 nm)
Absorptionsmaxima [nm]	524	537
Emissionsmaxima [nm]	541	583
Löslichkeit [mmol/L]	1,43	0,13
E_{ox} (PBI/PBI ⁻) [V]	-0,15	-0,01
E_{ox} (PBI ⁻ /PBI ²⁻) [V]	-0,45	-0,35
HOMO-LUMO-Lücke [eV]	2,22	2,33
E_{ox} (PBI*/PBI ⁻) [V]	2,15	2,20

Zunächst wurden Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Farbstoffe in MeCN aufgenommen (Abbildung 10). Hierbei zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von PBI 2 gegenüber PBI 1, die auf die geringere Elektronendichte bei PBI 2 zurückzuführen ist. Zudem unterscheiden sich die Spektren in ihrer Feinstruktur. So zeigt PBI 1 drei Absorptionsmaxima bei 524 nm, 488 nm sowie 460 nm, während PBI 2 Maxima bei 537 nm, 453 nm jeweils mit einer Schulter aufweist.

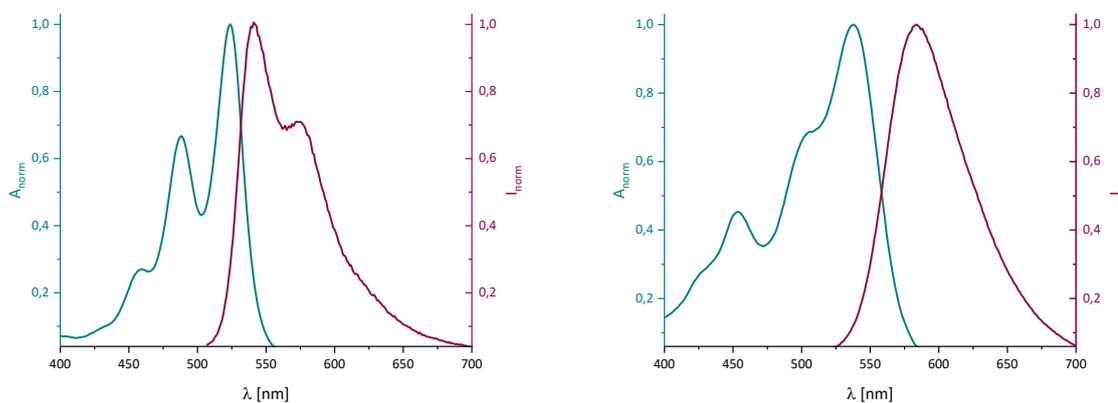


Abbildung 10 Dargestellt sind die normierten Absorptions- (grün) und Emissionsspektren (rot) der PBI 1 (links) und 2 (rechts). Bedingungen: MeCN, 25 μM , 22 $^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{Anregung}} = 480 \text{ nm}$ bzw. 450 nm.

Durch die Aufnahme von Absorptionsspektren unterschiedlicher Konzentrationen wurden die Extinktionskoeffizienten im Absorptionsmaximum (524 nm für PBI 1 bzw. 537 nm für PBI 2) nach LAMBERT-BEER für PBI 1 zu $76600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und für PBI 2 zu $11300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Gemeinsames Betrachten der Absorptions- und Emissionsspektren lässt eine Abschätzung der HOMO-LUMO-Lücke der beiden Farbstoffe zu. Hierbei zeigt PBI 1 eine Lücke von 2,33 eV während PBI 2 eine etwas kleinere von 2,22 eV aufweist.

Weiterhin sollten die Farbstoffe auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Hierzu wurden Cyclovoltammogramme der beiden PBIe aufgenommen (Abbildung 11). Die Bestimmung der Redoxpotentiale erfolgte referenziert auf das Potential des externen Standards Ferrocen. Die Umrechnung auf andere Referenzsysteme, wie z. B. die gesättigte Kalomelektrode (SCE), wurde gemäß PAVLISHCHUK *et al.* durchgeführt.^[70] Bei jeder cyclovoltametrischen Messung der PBIe treten zwei reversible Potentiale auf. Diese spiegeln die Reduktion des PBIs zum PBI-Radikalanion und die Reduktion des Radikalanions zum Dianion wieder. Für das Dicyano-PBI 1 lassen sich Werte von $E_{\text{ox}}(\text{PBI1}/\text{PBI1}^-) = -0,15 \text{ V}$ und $E_{\text{ox}}(\text{PBI1}^-/\text{PBI1}^{2-}) = -0,45 \text{ V}$ bestimmen, während PBI 2 Werte von $E_{\text{ox}}(\text{PBI2}/\text{PBI2}^-) = 0,01 \text{ V}$ und $E_{\text{ox}}(\text{PBI2}^-/\text{PBI2}^{2-}) = -0,35 \text{ V}$ aufzeigt.

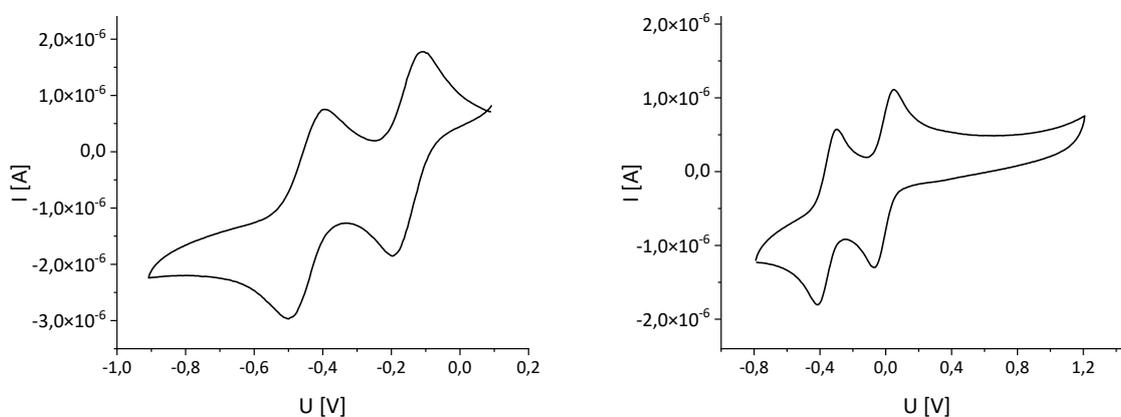


Abbildung 11 Dargestellt sind die Cyclovoltammogramme der PBIe 1 (links) und 2 (rechts). Bedingungen: MeCN, 0,05 M TBAPF₆, 0,1 M, Laufrate: 100 mV/s.

Aus der Summe der Anregungsenergie E_{00} und des Redoxpotentials des PBIs im Grundzustand E_{Red} lässt sich das Redoxpotential des angeregten Zustands E_{Red}^* berechnen. Dabei ergibt sich für PBI 1 ein Potential von $E_{\text{ox}}(\text{PBI1}^*/\text{PBI1}^-) = 2,15 \text{ V}$. Das elektronenärmere PBI 2 weist hingegen ein geringfügig höheres Potential von $E_{\text{ox}}(\text{PBI2}^*/\text{PBI2}^-) = 2,20 \text{ V}$ auf und ist somit in der Lage, Substrate höheren Potentials zu oxidieren. Allerdings ist hierbei anzumerken, dass die Abschätzung von E_{00} nur eine grobe Näherung ist, sodass das Potential von PBI 2 auch als höher eingeschätzt werden kann.

5. Photokatalytische Alkoxylierungen

5.1 Cyclische Alkoxylierungen von Styrolen

5.1.1 Grundlagen zu Oxaheterocyclen

Heterocyclische Verbindungen sind ein wichtiges Strukturmotiv der organischen Synthese. So finden sich diese in zahlreichen Pharmazeutika,^[71] Duft- und Aromastoffen, molekularen Schaltern,^[72] Katalysatoren^[73] oder chiralen Auxiliaren.^[74] Auch zahlreiche Naturstoffstoffe beinhalten Teilstrukturen mit einem heterocyclischen Strukturmotiv. Vor allem Tetrahydrofurane und Purane sind hierbei ein häufiges Motiv.^[75-78] Zu finden sind diese unter anderem in Zuckern oder Vitaminen.^[79-81] Dabei fällt auf, dass vor allem heterocyclische Fünf- und Sechsringe vertreten sind, weil sie thermodynamisch begünstigt sind. Die Tatsache, dass cyclische Ether in zahlreichen Naturstoffen vorhanden sind, zeigt, dass diese Molekülstrukturen eine hohe Bioaktivität aufweisen, was sie auch für die medizinische Anwendung interessant macht. Synthetische Arzneimittel haben ihren Ursprung sehr oft in Naturstoffmodellen, welche eine biologisch aktive Grundstruktur vorgeben. Um ausgehend von diesen zu noch aktiveren und selektiveren Verbindungen mit weniger Nebenwirkungen zu kommen, hat die aktuelle Heterocyclen-Forschung einen sehr starken Bezug zur Pharmaentwicklung.^[82] Dabei basieren rund 45 % der Pharmawirkstoffe auf Heterocyclen. Cyclische Strukturen sind dabei besonders nützlich, um die Wirkung von funktionellen Gruppen oder pharmakologisch bedeutsamen Teilstrukturen auf bestimmte biologische Ziele abzustimmen.^[83] So kommen cyclische Verbindungen in Form von Antiallergika, Virostatika oder Entzündungshemmer zum Einsatz. Besondere Bedeutung kommen dabei benzokondensierten Ringsystemen zu, welche eine oxaheterocyclische Teilstruktur aufweisen.

Um eine pharmakologische Anwendung zu erzielen, ist eine möglichst einfache und milde Synthesestrategie notwendig. Synthetisch lassen sich Oxaheterocyclen über intramolekulare Additionen sowie Substitutionen herstellen. Hauptsächlich wird dabei auf säure- bzw. basenkatalysierte Ringschlüsse über einen S_N2-Mechanismus gesetzt.^[84] Dabei ist ein direkter Syntheseweg aus leicht verfügbaren Diolen durch säurekatalysierte intramolekulare Cyclisierung möglich. Allerdings sind hierzu harsche Reaktionsbedingungen, wie starke Säuren und hohe Reaktionstemperaturen, erforderlich, um die wenig reaktiven, freien Hydroxygruppen als Abgangsgruppe zu aktivieren. Daher ist ein schrittweises Verfahren über die selektive Umwandlung einer Hydroxygruppe in eine gute Abgangsgruppe unter Verwendung feuchtigkeitsempfindlicher Reagenzien, wie z. B. Tosylchlorid oder Thionylchlorid, üblich. Anschließend wird durch intramolekulare nukleophile Substitution der anderen Hydroxylgruppe das Diol in den entsprechenden cyclischen Ether umgewandelt. Meistens sind die Ausbeuten auch bei diesem Reaktionsweg jedoch äußerst gering.

Eine andere Methode stellt die Cyclisierung ungesättigter Alkohole dar, was einen der einfachsten Wege zur Synthese cyclischer Ether darstellt.^[85] In der Regel wird die Reaktion durch ein Elektrophil, wie Iod oder durch Palladiumsalze begünstigt. Allerdings ist auch hier ein zweiter Schritt zur Entfernung des Elektrophils erforderlich.^[86] Alternativ kommen gold-, cobalt-, indium- oder palladiumkatalysierte Ringschlüsse zum Tragen, was aus ökonomischer Sicht und der Toxizität ungünstig ist.^[87-90] Zudem handelt es sich bei dieser Synthesevariante, anders als bei den zuvor genannten Möglichkeiten, um einen Additionsmechanismus. Im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen, bei denen eine Abgangsgruppe abstrahiert wird und sich die gebrochene Bindung daher immer außerhalb des neu gebildeten Rings befindet, können bei Additionsreaktionen prinzipiell zwei Produkte entstehen. Das *exo*- bzw. *endo*-Produkt entsteht, je nachdem, ob die während der Reaktion gebrochene Bindung außerhalb (*exo*) oder innerhalb (*endo*) des neu entstehenden Rings liegt. Eine große Herausforderung ist hierbei die Regioselektivität der Reaktion zu steuern. Zwar ist in den meisten Fällen eines der beiden Produkte begünstigt, jedoch sind die Reaktionen selten selektiv. Zur Steuerung werden häufig Katalysatorsysteme konstruiert. Allerdings hängt die Regioselektivität der Cyclisierung in den meisten Fällen stark von der Substratstruktur ab, was die Vielfalt der mit dieser Methode verfügbaren Produkte stark einschränkt.

Eine kinetische Beurteilung, welches Produkt überwiegend entsteht, lässt sich mit den BALDWIN-Regeln treffen.^[91] Eine Zusammenfassung der Reaktionsselektivität ist in Tabelle 2 aufgeführt. Allerdings wird hierbei die thermodynamische Betrachtung vernachlässigt. Die BALDWIN-Regeln stellen rein empirische Erfahrungen dar und beruhen auf der Betrachtung der Bindungswinkel und -längen. Sie sagen aus, dass Ringschlussbildungen, bei denen eine starke Verzerrung der Bindungswinkel und -länge nötig ist, kinetisch gehemmt sind. Daher wird das Reaktionszentrum nach seiner Geometrie beurteilt.^[92, 93] Eine Unterteilung findet dabei in *dig*, *trig* und *tet* statt. Das Suffix *dig* steht für ein diagonales sp -Zentrum, *trig* für ein trigonal-planares sp^2 -Zentrum und *tet* für ein tetraedrisches sp^3 -Zentrum. Auf diese Weise kann durch Betrachten der Bindungswinkel der beiden Angriffszentren abgewägt werden, ob vorwiegend das *endo*- oder *exo*-Produkt entsteht.

Tabelle 2 Baldwin-Regeln zur Voraussage der kinetischen bevorzugten Produktbildung von Cyclisierungen. Begünstigtes Produkt grün, gehemmtes Produkt rot.

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

Zur Abschätzung, welches Produkt gebildet wird, muss das System jedoch auch thermodynamisch analysiert werden. So sind Drei- und Vierringe eher ungünstig, da bei der Bildung ein hoch gespanntes System entsteht, während sich Ringe ab sechs Ringgliedern spannungslos bilden können.

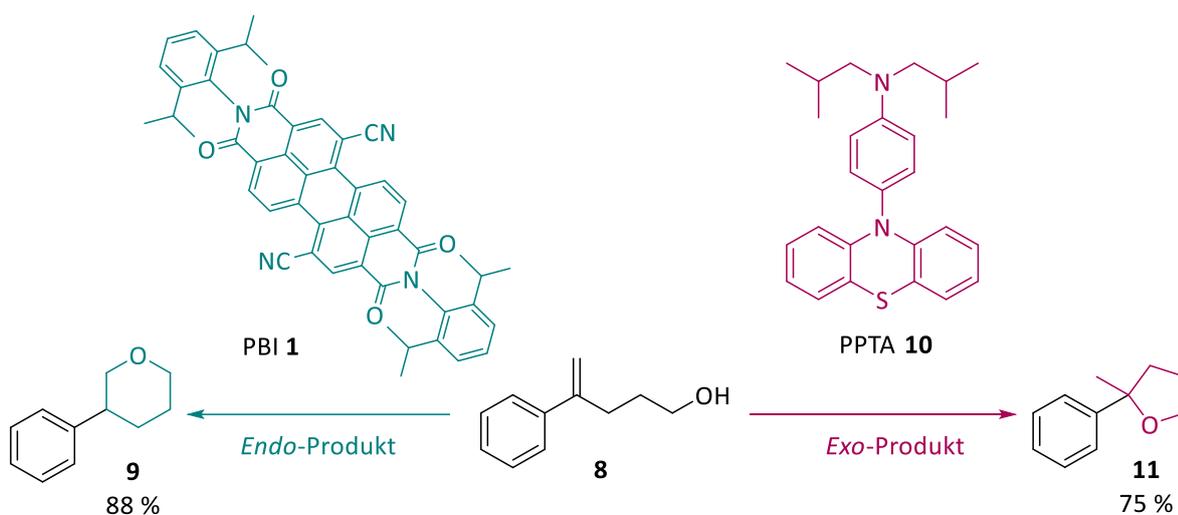
Zum anderen steigt die Aktivierungsbarriere mit steigender Ringgröße an. Das liegt daran, dass bei längerer Kettenlänge mehr Freiheitsgrade möglich sind, wobei nur eine Ausrichtung den cyclischen Übergangszustand bilden kann. Dies bedeutet eine mit der Ringgröße zunehmende Reaktionsträge bezüglich der Cyclisierung. So muss bei Dreiringen nur eine Bindung rotieren, um die räumliche Nähe der beiden Reaktionszentren herzustellen, während bei Vierringen bereits zwei Zentren zur Verfügung stehen, die entsprechend ausgerichtet sein müssen.

Um das Problem der Selektivität zu umgehen, wird in dieser Arbeit ein photokatalytisches Konzept vorgestellt, mit dem selektiv das *endo*- oder *exo*-Produkt – je nach Wahl des Katalysatorsystems – erhalten wird.

5.1.2 Ergebnisse zur photokatalytischen Darstellung von Oxaheterocyclen^[66]

Photoredoxkatalytische Alkoxylierungen von Styrolderivaten mittels ähnlichen PBlen, wie dem PBI **1**, sowie Katalysatoren aus der Klasse der Phenylphenothiazine sind bereits etabliert.^[9, 94-96] Dabei ist die Selektivität der Reaktion in Abhängigkeit des Photokatalysators bereits untersucht. So werden mit elektronenarmen PBlen Anti-MARKOVNIKOV-Produkte erhalten, während elektronenreiche Photokatalysatoren wie DMAP oder *N*-Phenylphenothiazin (PPTA) zu entsprechenden MARKOVNIKOV-Produkten führen. In dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Fabian Weick die Reaktion um intramolekulare Cyclisierungen erweitert.^[66]

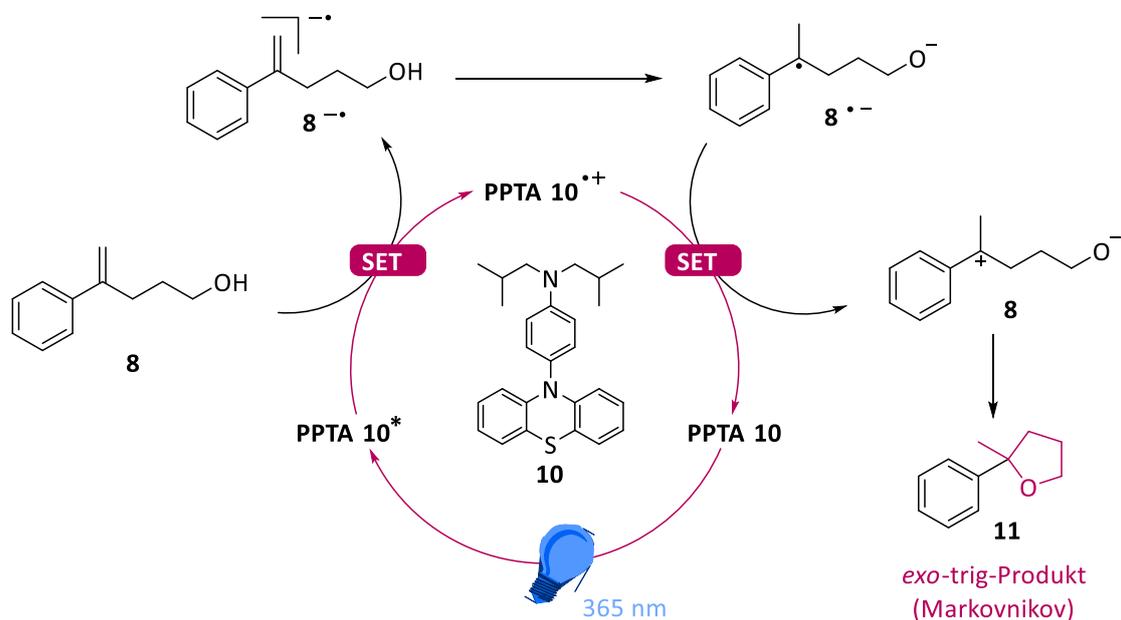
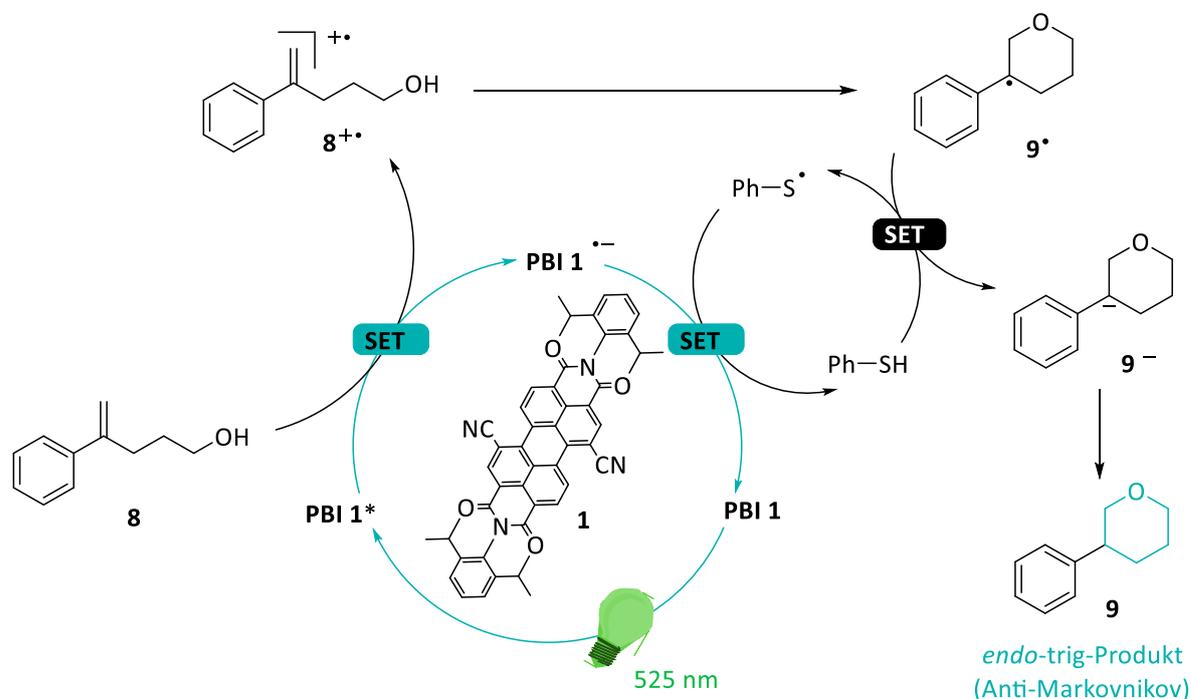
Als Modellreaktion diente die Cyclisierung von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**8**) zu 2-Phenylloxan (**9**) bzw. 2-Methyl-2-phenylloxolan (**11**) (Schema 4). Die Katalyse wurde zunächst mit PBI **1** analog zu den Bedingungen für acyclische Katalysen durchgeführt. Daher wurden alle Cyclisierungen mit dem PBI-Katalysator **1** 24 h bei 525 nm und mit Thiophenol als Additiv durchgeführt. Thiophenol wirkt hierbei als Wasserstoffatomtransferreagenz und wird zur Protonen- sowie Elektronenübertragung genutzt. Bei der Cyclisierung konnte dabei selektiv das *endo*-Produkt in einer Ausbeute von 88 % erhalten werden.



Schema 4 Dargestellt ist die Modellreaktion der regioselektiven photokatalytischen Cyclisierung von **9** mit PPTA **10** und PBI **1**.

Zusätzlich zu den Versuchsreihen mit Katalysator wurden Kontrollexperimente ohne Katalysator und ohne Bestrahlung durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnte in keiner der beiden Kontrollexperimente eine Umsetzung des Substrates beobachtet werden. Dies verdeutlicht, dass sowohl die Anwesenheit des Photoredoxkatalysators als auch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge für eine erfolgreiche Reaktion nötig sind. Gleichmaßen wurde die Katalyse mit dem Katalysator PPTA **10** von Dr. Fabian Weick durchgeführt. Hierbei konnte nach einer Bestrahlung von 24 h bei 365 nm das *exo*-Produkt **11** in einer Ausbeute von 75 % erhalten werden. Hieraus ist zu erkennen, dass sich auch bei der cyclischen Variante der nukleophilen Addition von Alkoholen an Styrole die bereits bekannte Anti-/MARKOVNIKOV-Regioselektivität wiederfinden lässt. Dabei entsprechen die Regioisomere den *exo*- bzw. *endo*-Produktvarianten. Diese selektive Produktbildung, je nach Wahl des Katalysatorsystems, ist auf Grund der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Sachverhalte von besonderem Interesse. So führt das PPTA **10** selektiv zu *exo*-cyclischen Verbindungen, während das PBI **1** zu *endo*-cyclischen Produkten führt. Werden die beiden Photokatalysatoren verglichen, so weist PBI **1** ein reduktives Verhalten auf, wie es bereits in Kapitel 3.2.3 beschrieben wurde. Das PPTA **10** dagegen besitzt ein Reduktionspotential des angeregten Zustandes von

$E_{\text{red}}(\text{PPTA10}^+/\text{PPTA10}^*) = -2,90 \text{ V}$. Damit ist klar, dass hier ein oxidativer Mechanismus vorliegt. Dies wirkt sich auf die Produktbildung der Katalysen aus und lässt sich an den unterschiedlichen Mechanismen der Reaktion erklären (Schema 5).



Schema 5 Postulierte Mechanismen der photokatalytischen Cyclisierung von Hydroxystyrolderivaten am Beispiel von **8** unter Verwendung des elektronenarmen PBIs **1** (oben) bzw. des elektronenreichen Phenothiazins **10** (unten).

Das durch Licht der Wellenlänge 525 nm angeregte PBI **1*** oxidiert zunächst über einen *SET* das Substrat **8** zum Radikalkation **8**⁺. Das PBI **1** liegt danach selbst als Radikalanion **1**⁻ vor. Das entstandene Radikalkation **8**⁺ des Substrates geht anschließend eine Cyclisierung ein. Um die Selektivität der Produktbildung zu verstehen, muss an dieser Stelle die Ladungsverteilung innerhalb des Radikalkations betrachtet werden. Das ungepaarte Elektron ist aufgrund der besseren Stabilisierung an der benzylichen Position lokalisiert, wohingegen sich die kationische Ladung, welche Zentrum für den nukleophilen Angriff bei der Cyclisierung ist, in terminaler Position befindet. Ein nukleophiler Angriff der Hydroxygruppe an der kationischen Position des Substrates, was demnach der terminalen Position der Doppelbindung entspricht, führt nach Deprotonierung zum *endo*-cyclischen Radikal **9**[•]. Das Additiv Thiophenol dient an dieser Stelle des Zyklus als Wasserstoffatomtransferreagenz und geht einen weiteren *SET* mit dem radikanionischen PBI **1**⁻ ein und gibt dieses wiederum über *SET* an das radikalische *endo*-Produkt **9**[•] weiter, sodass dieses nun als Anion **9**⁻ vorliegt. Auf diese Weise kann der Katalysezyklus geschlossen und das anionische Produkt protoniert werden, sodass letzten Endes das *endo*-cyclische Produkt **9** erhalten wird.

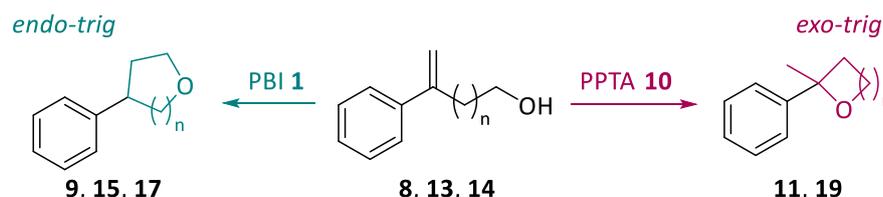
Wird stattdessen PPTA **10** als Photokatalysator eingesetzt, werden *exo*-cyclische Produkte (MARKOVNIKOV) erhalten. Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm liegt das entsprechende PPTA **10** in seinem angeregten Zustand vor. Aufgrund des stark reduzierenden Charakters von PPTA* wird das Substrat **8** über einen *SET* zum entsprechenden Radikalanion **8**⁻ reduziert, während gleichermaßen das PPTA **10** selbst zum entsprechenden Radikalkation **10**⁺ oxidiert wird. Ausgehend vom radikanionischen Substrat findet ein intramolekularer Protonentransfer statt, sodass das Radikalanion **8**⁻ entsteht. Dieses benzyliche Radikal ist durch die mesomeren Effekte der benachbarten Phenylgruppe stabilisiert. Gleichzeitig entsteht durch die negative Ladung am Sauerstoffatom ein nukleophiles Zentrum. Anschließend findet ein Rückelektronentransfer vom Substrat auf das PPTA **10** mittels *SET* statt, sodass auf diese Weise der Katalysezyklus geschlossen wird. Gleichzeitig entsteht aus dem benzylichen Radikal ein Carbokation und damit die zwitterionische Spezies **8**. Diese cyclisiert anschließend durch einen nukleophilen Angriff des Alkoholats zum *exo*-cyclischen Ether **11**.

Während die Katalyse mit PBI **1** mit hoher Selektivität zu *endo-trig*-Produkten führt, treten bei der Katalyse mit dem PPTA **10** vermehrt Nebenreaktionen auf. Anhand des Mechanismus wird ebenfalls die Bildung des Nebenprodukts **12** ersichtlich, welches ein thermodynamisch stabileres Isomer des Ausgangssubstrats **8** ist. Das intermediäre Alkoholat **8** weist neben seinem nukleophilen Charakter ebenfalls einen basischen Charakter auf. Somit kann aus diesem Intermediat heraus eine Eliminierungsreaktion nach einem E₁-Mechanismus eintreten. Dieser stellt einen zur Cyclisierung konkurrierenden Reaktionsweg dar. Prinzipiell wäre hier eine einfache Rückbildung zum Ausgangssubstrat **8** möglich. Stattdessen wird allerdings anstelle der terminalen Doppelbindung

(HOFMANN-Produkt) eine stabilere, interne Doppelbindung gebildet.^[97] Dieser Sachverhalt folgt dem grundlegenden Prinzip von HOFMANN und SAYTZEV.^[98]

Weiterführend wurde die Katalyse auf verschiedene Substrate ausgeweitet. Dabei sollten unter anderem Einflüsse der Ringgröße und funktioneller Gruppen untersucht werden. Abschließend sollten auch benzokondensierte Substrate der Katalyse unterzogen werden.

Zunächst wurden die Hydroxystyrolerivate **13** und **14** mit unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert und der Katalyse unterzogen (Abbildung 12).^[99] Dabei wurden alle Substrate sowohl mit PBI **1** als auch dem PPTA **10** umgesetzt, nur Substrat **13** konnte lediglich mit dem PBI-Katalysator zum Cyclisierungsprodukt umgesetzt werden. Erwartungsgemäß entsteht das fünfgliedrige *endo*-cyclische Produkt **15**. Verglichen mit dem Substrat **8** der Modellreaktion konnten hier mit 16 % nur eine geringe Ausbeute erzielt werden. Das lässt sich mit Blick auf die BALDWIN-Regeln einfach erklären, da hiernach 5-*endo*-trig-Reaktionen ungünstig sind. Dagegen kann für das Substrat **13** mit dem PPTA **10** keine Cyclisierung beobachtet werden. Stattdessen wird erneut das SAYTZEV-Produkt **16** erhalten. Dies liegt an der äußerst hohen Ringspannung, die zur Bildung des Oxetans überwunden werden muss.

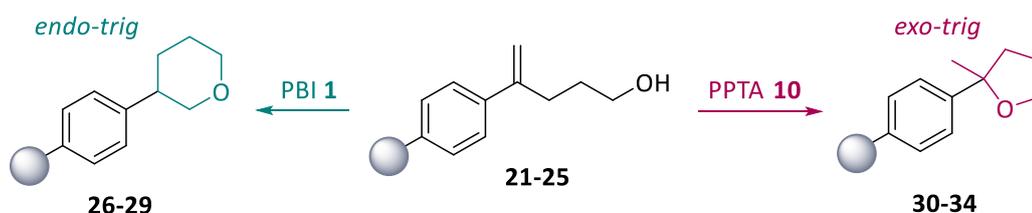


PBI 1		n	PPTA 10	
Nebenprodukt	Cyclisierung		Cyclisierung	Nebenprodukt
	 15 16 %	n = 1 13		 16 10 %
	 9 88 %	n = 2 8	 11 75 %	 12 25 %
 18 52 %	 17 43 %	n = 3 14	 19 51 %	 20 40 %

Abbildung 12 Photoredoxkatalytische Cyclisierungen der Hydroxystyrolerivate **8**, **13**, **14** unterschiedlicher Kettenlänge. In der Tabelle sind die beobachteten Produkte mit ihren Ausbeuten dargestellt. Links: unter Verwendung des PBI-Katalysators **1**, rechts: unter Verwendung des PPTA-Katalysators **10**.

Wird die Kettenlänge wie bei Substrat **14** weiter erhöht, so führt dies unter Verwendung des PBI-Katalysators **1** zu dem Oxolan **17**. Allerdings kann gleichzeitig das fünfgliedrige Produkt **18** beobachtet werden. Dieses lässt sich über eine 1,3-Wasserstoffatomumlagerung des radikalkationischen Intermediates erklären, da aufgrund der Kettenlänge mehr Freiheitsgrade möglich sind und so eine Annäherung der entsprechenden Orbitale zur Cyclisierung unwahrscheinlicher und damit langsamer wird. Daher kann die ansonsten langsame Wasserstoffumlagerung der Cyclisierung konkurrenzfähig werden. Aus diesem Grund wird ein 1:1-Gemisch der Produkte **17** und **18** erhalten. Mit PPTA **10** wird dagegen ein Gemisch des *exo*-cyclischen Sechsrings **19** und des SAYTZEV-Produkts **20** erhalten. Sowohl mit PPTA **10** als auch mit PBI **1** zeigen sich für das Modellsubstrat **8** die besten Ausbeuten, was auf die günstigste Ringgröße zurückzuführen ist.

Nachfolgend wurden Substrate mit verschiedenen funktionellen Gruppen synthetisiert^[99] und photokatalytisch umgesetzt (Abbildung 13). Dabei sollte die Toleranz gegenüber einiger funktioneller Gruppen, welche die elektronischen Eigenschaften des Moleküls verändern, überprüft werden. Zunächst wurden elektronenschiebende Gruppen wie Methyl (Substrat **21**), *tert*-Butyl (Substrat **22**) und das Benzofuranderivat **23** untersucht. Dabei zeigen sowohl der PBI- als auch der PPTA-Katalysator gute Ausbeuten, die sich von Methyl (45 % bzw. 83 %) über *tert*-Butyl (62 % bzw. 87 %) zu Benzofuran (68 % bzw. 100 %) deutlich steigern. Gleichzeitig zeigt dieser Trend, dass auch sterisch gehinderte Reste in der Katalyse toleriert werden. Nachfolgend wurde die elektronenziehende Estergruppe in Substrat **24** untersucht. Auch hier können mit beiden Katalysatoren Ausbeuten von 61 % und 68 % erhalten werden. Der PBI-Katalysator zeigt dabei die besten Ausbeuten mit dem nicht substituierten Substrat **8**. Daher liegt hier bereits eine optimale Elektronendichte vor. Dennoch werden sowohl elektronenschiebende als auch -ziehende Substituenten in guten Ausbeuten toleriert. Das PPTA **10** dagegen zeigt verbesserte Ausbeuten mit zunehmender Elektronendichte, was darauf hindeutet, dass die elektrochemischen Eigenschaften des Substrats durch die Erhöhung der Elektronendichte zu Gunsten des PPTA verschoben werden.

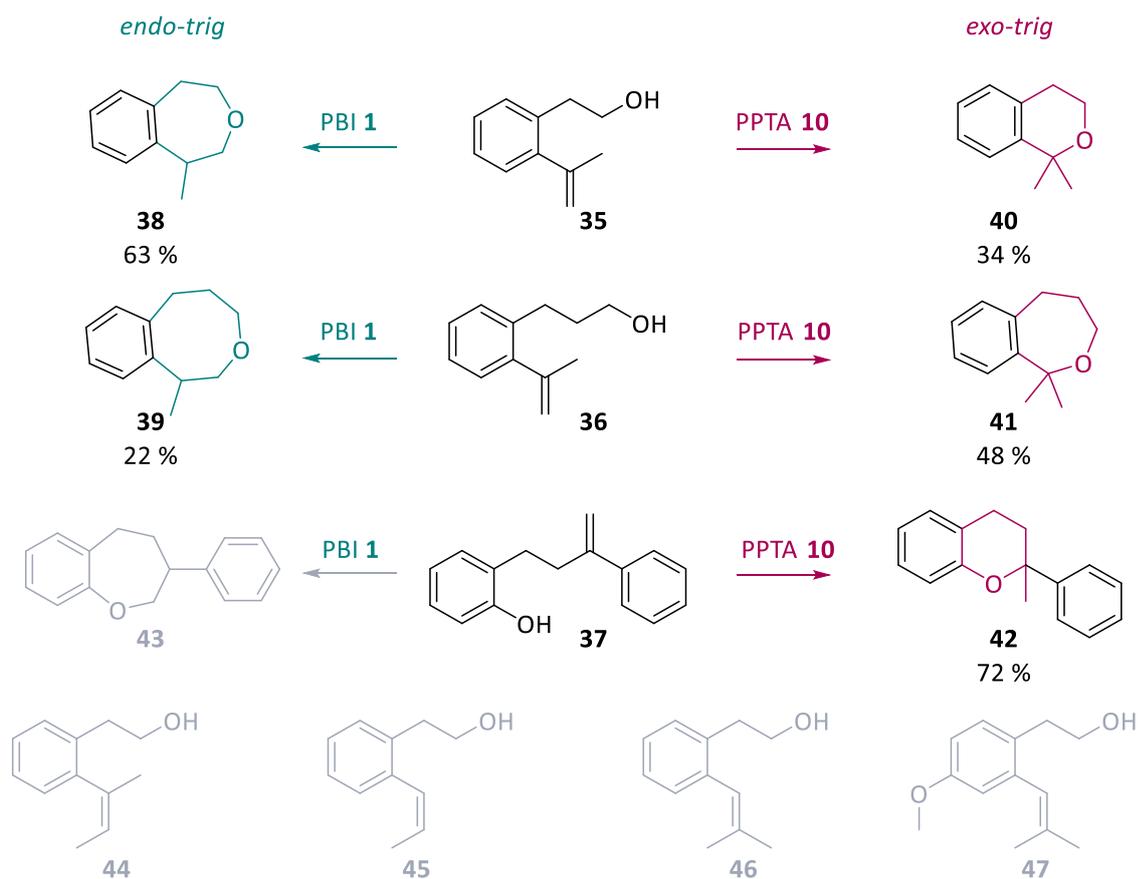


PBI 1		PPTA 10
26 45 %	21 Me	31 83 %
27 62 %	22 ^t Bu	32 87 %
28 68 %	23	33 100 %
29 61 %	24 MeO	34 68 %
30 100 % <i>Exo-trig</i>	25 MeO	30 100 %

Abbildung 13 Photoredoxkatalytische Cyclisierungen der Hydroxystyrolerivate **21** - **25** mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. In der Tabelle sind die beobachteten Produkte mit ihren Ausbeuten dargestellt. Links: unter Verwendung des PBI-Katalysators **1**, rechts: unter Verwendung des PPTA-Katalysators **10**.

Bei den bisher besprochenen Substraten entstehen bei dem PBI-Katalysator **1** selektiv *endo*-Produkte, während das PPTA **10** selektiv zu *exo*-Produkten führt. Substrat **25** mit einem elektronenschiebenden Methoxy-Substituenten führt jedoch in beiden Fällen zum *exo*-Produkt. Für PPTA **10** entspricht dies den Erwartungen, nicht jedoch für den PBI-Katalysator **1**. Die Bildung des *exo*-Produktes an dieser Stelle lässt auf eine benzyliche Stabilisierung des Kations anstelle des Radikals schließen. Offensichtlich scheint der Methoxy-Substituent somit die elektronische Umgebung so stark zu verändern, dass diese begünstigt wird.

Wie in Kapitel 5.1.1 bereits angesprochen sind überwiegend benzokondensierte cyclische Ether interessant, da diese den Hauptteil der oxaheterocyclischen Verbindungen in der Natur und pharmazeutisch aktiven Stoffe bilden. Aus diesem Grund sollten auch hier die benzokondensierten Substrate **35-37** der Katalyse unterzogen werden (Schema 6).^[88, 100, 101]



Schema 6 Photoredoxkatalytische Cyclisierungen der benzokondensierten Hydroxystyrol-derivate **35** - **37**. Die beobachteten Produkte sind mit ihren Ausbeuten dargestellt: (links; grün) unter Verwendung des PBI-Katalysators **1** und (rechts; rot) unter Verwendung des PPTA-Katalysators **10**.

Zunächst wurden die beiden Phenylalkoholderivate **35** und **36** mit den beiden Katalysatoren **1** und **10** umgesetzt. Dabei bilden sich mit PPTA **10** die erwarteten *exo*-cyclischen Produkte **40** und **41**, während PBI **1** zu den *endo*-cyclischen Produkten **38** und **39** führt. Erneut zeigt sich die mit zunehmender Kettenlänge geringere Ausbeute für die *endo*-cyclischen Produkte. Während der entstehende Siebenring **38** bei Substrat **35** noch mit 63 % gebildet wird, kann der Achtring **39** nur noch mit 22 % erhalten werden. Dagegen wird mit PPTA **11** ausgehend von Substrat **35** der entsprechende *exo*-cyclische Sechsring **40** nur mit 22 % erhalten, während Substrat **36** in 34 %iger Ausbeute zum *exo*-cyclischen Siebenring **41** führt. Prinzipiell steigen die Ausbeuten mit PBI **1** bei den benzokondensierten Substraten gegenüber den Hydroxystyrol-derivaten an, während sie für PPTA **10** sinken. Dies deutet auf eine optimalere elektronische Struktur zu Gunsten des PBIs hin. Somit kann das intermediär gebildete Radikalkation durch das erweiterte π -System besser stabilisiert werden als bei den Hydroxystyrol-derivaten. Im Falle des PPTA **10** zeigt sich ein gegenläufiger Trend.

Weiterhin wurden die Substrate **44-47** synthetisiert und der Katalyse unterzogen.^[88, 100, 101] Dabei ist die olefinische Funktion der Substrate an unterschiedlichen Positionen und mit unterschiedlicher Anzahl Methylgruppen substituiert. Bei allen vier Substraten zeigt sich kein Umsatz nach der Katalyse. Vermutlich wird der Mechanismus durch die Substitution der Doppelbindung an terminaler Position gestört, sodass keine Cyclisierung mehr stattfinden kann. Lediglich eine Isomerisierung der Substrate ist erkennbar. So ändern sich nach Bestrahlen die Verhältnisse der Isomeren-Gemische zum Anfang. Neben den bisher eingesetzten Substraten wurde ein weiteres benzokondensiertes Substrat **37** eingesetzt.^[102] Dieses wurde so gewählt, dass durch *exo*-cyclischen Ringschluss ein Chromanderivat **42** entsteht, welches ein Vorläufer des Tocopherols, dem Vitamin E, ist. Das Substrat **42** kann jedoch nur mit dem PPTA **10** in einer Ausbeute von 73 % umgesetzt werden, während mit dem PBI **1** das Edukt zurückgewonnen wird. Dies ist auf die phenolische Hydroxygruppe zurückzuführen, die eine geringere Acidität aufweist als die bisher eingesetzten Hydroxyfunktionalitäten.

5.2 Alkoxylierung von Doppelbindungen

Bisher konnten Alkoxylierungen an Styrolderrivaten durch den PBI-Katalysator **1** erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurden sowohl inter- als auch intramolekulare Methoden aufgezeigt. Weiterführend sollte nun das Substratspektrum für diese photokatalytische Methode erweitert werden. Hierbei wurden einerseits Alkylolefine und andererseits verschiedene heteroatomsubstituierte Doppelbindungen auf ihre Reaktivität bezüglich dieser Methode untersucht. Zunächst wurden dazu die Substrate **48** - **56** synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert (Abbildung 14). Diese weisen isolierte Doppelbindungen mit unterschiedlichem Substitutionsgrad auf, wodurch sie einerseits unterschiedlich gut stabilisiert werden können und andererseits verschiedene Oxidationspotentiale aufweisen. Zu diesem Zweck wurde neben PBI **1** das in Kapitel 4 beschriebene, elektronenärmere PBI **2** eingesetzt, welches ein geringfügig höheres Potential von $E_{\text{red}}(\text{PBI2}/\text{PBI2}^{\cdot-}) = 2,20 \text{ V}$ im Vergleich zu $E_{\text{red}}(\text{PBI1}/\text{PBI1}^{\cdot-}) = 2,15 \text{ V}$ des PBI **1** besitzt.

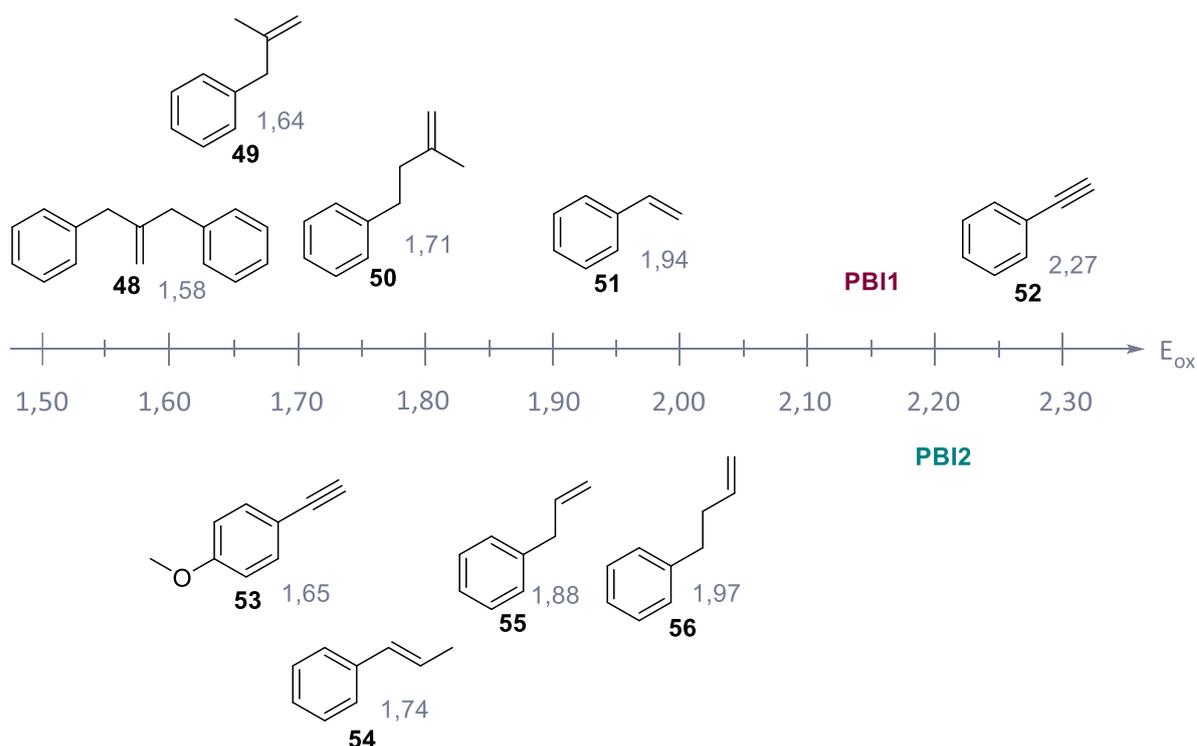


Abbildung 14 Oxidationspotentiale E_{ox} der Substrate **48** -**56** im Vergleich zu den Reduktionspotentialen E_{red} von PBI1 und PBI2 im angeregten Zustand in Acetonitril mit 0,05 M TBAPF₆ und einer Laufrate von 100 mV/s.

Zunächst wurden die Katalysen mit dem bereits etablierten PBI **1** sowohl unter Zugabe von Thiophenol als Additiv als auch ohne Additiv durchgeführt (Abbildung 15). Insgesamt zeigt sich mit PBI **1** ein besserer Umsatz durch Zugabe von Thiophenol. Nur wenn die Katalysen stattdessen mit PBI **2** durchgeführt werden, kann auf die Zugabe von Thiophenol verzichtet werden. Dennoch kann durch PBI **2** nur ein geringfügig erhöhter Umsatz von bis zu 12 % mehr im Fall von Substrat **49** erzielt werden.

Aufgrund der höheren Ausbeuten mit PBI **2**, werden im Folgenden die Ergebnisse der durchgeführten Katalysen mit PBI **2** diskutiert. Bei genauerem Blick auf die Substrate zeigt sich eine gesteigerte Ausbeute mit zunehmender Konjugation. Während das Styrol **51** ($E_{\text{ox}}(\mathbf{51}/\mathbf{51}^+) = 1,94 \text{ V}$) zu 36 % in das methoxylierte Produkt **60** überführt werden kann, wird mit Substrat **55** ($E_{\text{ox}}(\mathbf{55}/\mathbf{55}^+) = 1,88 \text{ V}$) für **64** nur noch eine Ausbeute von 13 % erreicht. Dies ist auf die bessere Stabilisierung des Radikalkations zurückzuführen, die durch das konjugierte System des Styrols **51** hervorgerufen wird. Dadurch kann der nukleophile Angriff des Methanols erfolgen, während bei **55** die Rückbildung des Eduktes bevorzugt ist. Gleiches Verhalten zeigt sich bei den Substraten **48 – 51**, **55** und **56**. Je geringer die Stabilisierungsmöglichkeiten der radikalkationischen Zwischenstufe ist, desto geringer wird die Ausbeute. Dabei spielt das Oxidationspotential des jeweiligen Substrates eine untergeordnete Rolle, sofern dieses im Bereich des Potentials liegt, welches die PBI-Katalysatoren **1** und **2** aktivieren können. So wird mit dem Substrat **50** eine höhere Ausbeute als mit Substrat **56** erzielt, auch wenn dieses im Vergleich das höhere Oxidationspotential besitzt. Dies lässt sich wiederum auf eine bessere Stabilisierung des Substrates in der radikalkationischen Form bei sekundären Olefinen im Vergleich zu primären zurückführen.

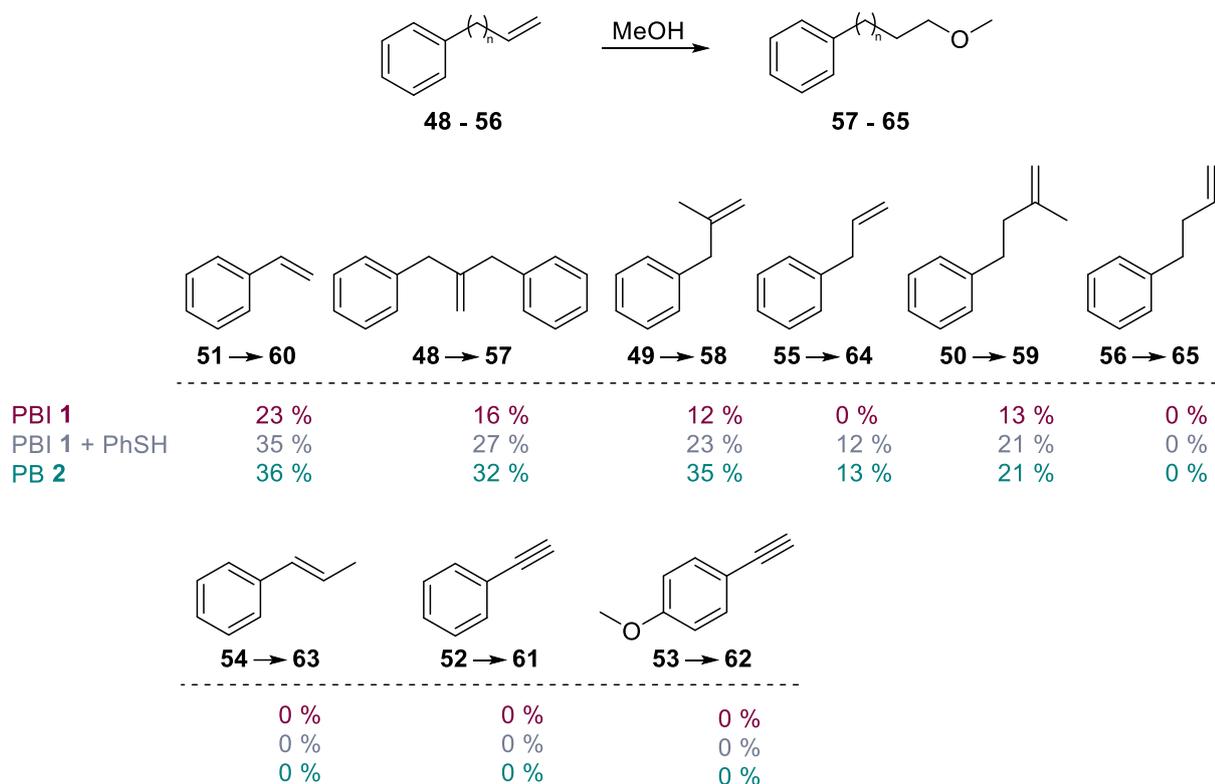
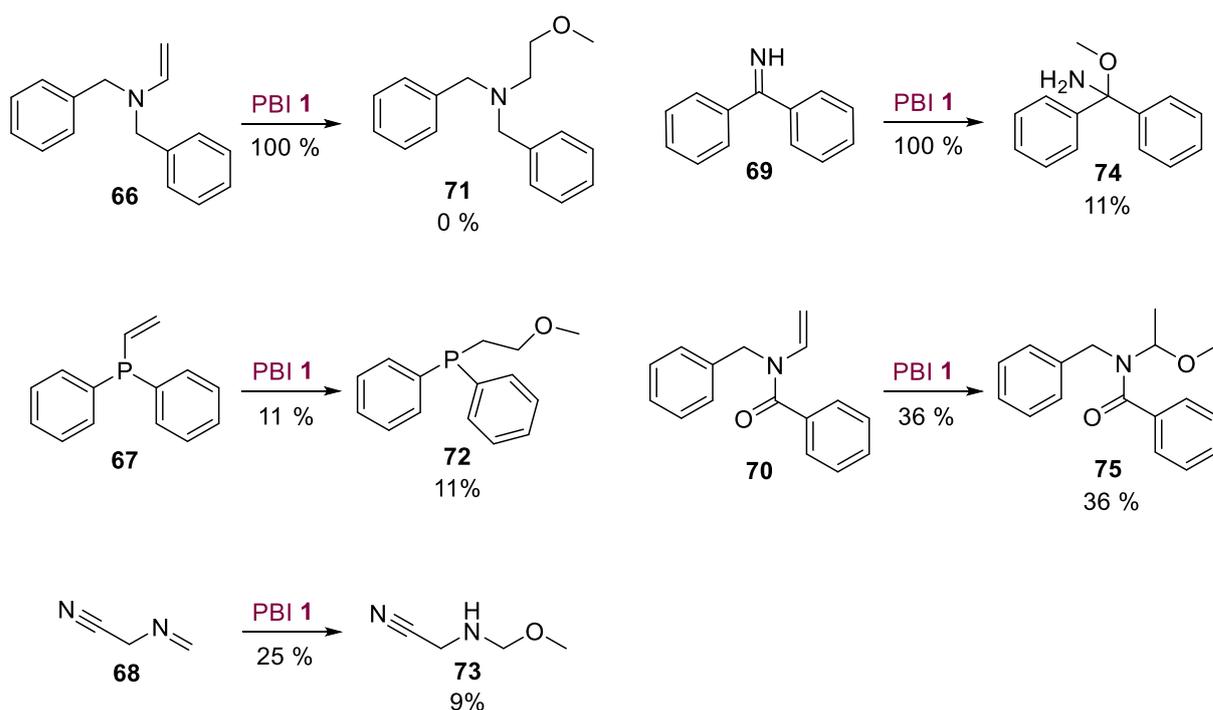


Abbildung 15 Photoredoxkatalytische Umsetzung von **48 – 56** mit PBI **1** und PBI **2**.

Wird dagegen das β -Methylstyrol **54** eingesetzt, das keine terminale Doppelbindung besitzt, findet kein Umsatz durch einen der beiden Katalysatoren statt, obwohl das Oxidationspotential im gleichen Bereich wie bereits angesprochene Substrate liegt. Dies kann möglicherweise auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Da sich aufgrund der beidseitigen Substitution der Katalysator schlechter annähern und so der *SET* weniger effizient stattfinden kann. Dieser Sachverhalt konnte bereits bei den Cyclisierung im vorangegangenen Kapitel 5.1.2 beobachtet werden. Auch die beiden Acetylene **52** und **53** konnten nicht in der Katalyse umgesetzt werden. Während das unsubstituierte Acetylen **52** mit einem Potential von $E_{ox}(\mathbf{52}/\mathbf{52}^+) = 2,27$ V auch oberhalb dem des Katalysators liegt, befindet sich das Potential von **53** mit $E_{ox}(\mathbf{53}/\mathbf{53}^+) = 1,65$ V im Bereich zuvor umgesetzter Olefine. Allerdings konnte das Substrat dennoch nicht umgesetzt werden, wodurch davon auszugehen ist, dass die Katalysen auf endständige Olefine mit stabilisierenden Effekten beschränkt sind.

Weiterführend sollten heteroatomsubstituierte Doppelbindungen untersucht werden (Schema 7). Durch die freien Elektronenpaare des Phosphors, Sauerstoffs oder Stickstoffs erfolgt eine Konjugation des Systems, was zu einer erhöhten Stabilisierung der radikalkationischen Zwischenstufe führen sollte.

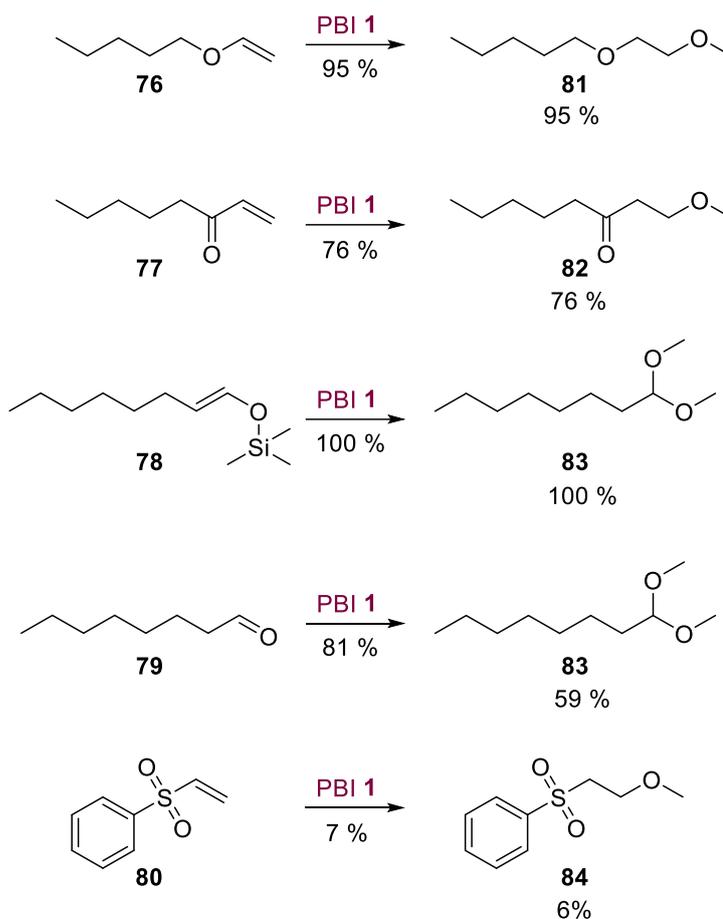


Schema 7 Photoredoxkatalytische Reaktionen der heteroatomsubstituierten Alkene **66** - **70** mit PBI **1** unter Zugabe von Thiophenol. Unter den Reaktionspfeilen ist der Umsatz der Reaktion angegeben. Die Ausbeuten der jeweiligen Produkte sind unter den entsprechenden Produktmolekülen angegeben.

Zu Beginn wurde das Enamin **66** eingesetzt. Hierbei konnte zwar ein vollständiger Umsatz, jedoch keine Produktbildung erzielt werden. Ein möglicher Grund hierfür ist vermutlich die Hydrolyse des Enamins und das damit vorhandene Amin in der Katalyselösung. Dieses kann als Additiv fungieren und so verschiedenste Nebenreaktionen katalysieren, weswegen das Edukt in der Katalyse umgesetzt wird, aber nicht gezielt zum Produkt **71** führt. Daher wurde in einem weiteren Schritt das Phosphan **67** eingesetzt. Dieses weist als schweres Stickstoffanalogon zum Enamin **66** ein freies Elektronenpaar am Phosphor auf und kann so die Ladung der Zwischenstufe stabilisieren. In dieser Variation konnte das Produkt **72** in einer Ausbeute von 11 % erhalten werden.

Nachfolgend wurden die Iminderivate **68** und **69** untersucht. Hierbei konnte für das endständige Imin **69** zwar ein quantitativer Umsatz beobachtet werden, jedoch wird das gewünschte Produkt **74** nur in einer Ausbeute von 11 % erhalten. Ein selektiveres Verhalten zeigt dagegen Imin **68**, welches lediglich zu 25 % umgesetzt wird und dabei das gewünschte Produkt **73** in einer Ausbeute von 9 % erzeugt. Das hier gebildete sekundäre Amin **73** ist weniger reaktiv als das mit Substrat **69** gebildete primäre Amin **74**, wodurch weniger Nebenreaktionen katalysiert werden und so eine erhöhte Selektivität entsteht. Gleichzeitig ist das endständige Imin **69** im Vergleich zu Imin **68** hydrolyseempfindlicher, sodass zusätzliche freie Amine entstehen können. Für weitere Untersuchungen hinsichtlich der Substratbreite wurde das Enamid **70** eingesetzt. Dieses ist im Vergleich zum Enamin **66** und den beiden Iminen **68** und **69** durch die zusätzliche Carbonylgruppe stabiler und weniger anfällig für Hydrolysen. Allerdings wird gleichzeitig auch das Oxidationspotential der Doppelbindung erhöht. Wird das Substrat in die Katalyse eingesetzt, so entsteht das methoxylierte Produkt **75** in einer Ausbeute von 36 % ohne Bildung von Nebenprodukten. Dies ist durch die gute Stabilisierung der Zwischenstufe, aufgrund der Konjugation zur Carbonylgruppe gegeben. Anzumerken ist hierbei die Bildung des MARKOVNIKOV-Produktes, anstelle des zu erwartenden Anti-MARKONIKOV-Produktes. Auf diese Reaktion wird in Kapitel 5.4.2 genauer eingegangen.

Neben den Heteroatomverbindungen der fünften Hauptgruppe wurden auch solche der sechsten Hauptgruppe eingesetzt (Schema 8). Aus dem Substratumfang wurde zunächst der Vinylether **76** umgesetzt. Dieser kann in einer Ausbeute von 95 % in das Produkt **81** überführt werden. Anschließend wurde das Michaelssystem **77** in die Katalyse eingesetzt. Dieses kann ebenfalls in einer Ausbeute von 76 % zum Produkt **82** umgesetzt werden. Die geringere Ausbeute lässt sich durch eine schlechtere Stabilisierung der Zwischenstufe erklären. Die beiden freien Elektronenpaare des Vinylethers agieren mit einem +M-Effekt und erhöhen somit die Elektronendichte der Doppelbindung, während die Carbonylgruppe des Michaelssystems durch einen -M-Effekt die Elektronendichte verringert und somit die positive Ladung schlechter stabilisieren kann.



Schema 8 Photoredoxkatalytische Reaktionen der heteroatomsubstituierten Alkene **76 - 80** mit **PBI 1** unter Zugabe von Thiophenol. Unter den Reaktionspfeilen ist der Umsatz der Reaktion angegeben. Die Ausbeuten der jeweiligen Produkte sind unter den entsprechenden Produktmolekülen angegeben.

Ebenfalls wurde der Silylenolether **78** untersucht. Dieser weist durch die Silylgruppe ebenfalls einen +M-Effekt auf und erhöht so die Elektronendichte der Doppelbindung. Hierbei wird als Katalyseprodukt das entsprechende Acetal **83** erhalten. Gleicher Sachverhalt lässt sich mit dem Aldehyd **79** erzielen. Auf diese Reaktion wird in Kapitel 5.3.2 expliziter eingegangen. Abschließend wurde das Sulfoxid **80** katalytisch umgesetzt. Dieses kann photokatalytisch durch **PBI 1** in einer Ausbeute von 6 % in das entsprechende Produkt **84** überführt werden. Dieses hat durch die beiden gebundenen Sauerstoffatome ein erhöhtes Oxidationspotential, weswegen eine schlechtere Umsetzung erzielt wird.

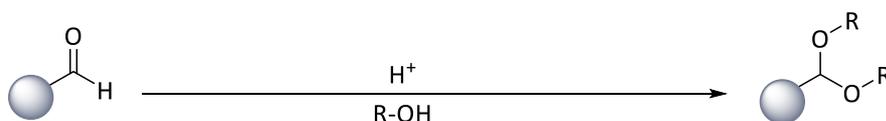
5.3 Acetalisierung von Aldehyden und deren Silylenolethern

5.3.1 Grundlagen zu Acetalen und Silylenolethern

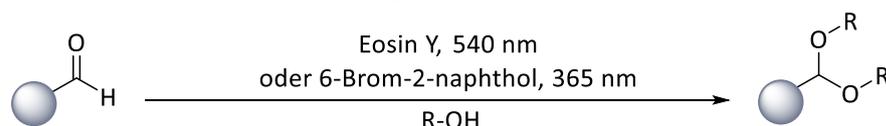
Acetale sind ein häufig auftretendes Strukturmotiv und begegnen uns täglich beispielsweise als Funktionalität cyclisierter Zucker in Kohlenhydraten. In Form von 1,3-Dioxolanen kommen Acetale in zahlreichen Naturstoffen wie Alkaloiden vor. Auch in vielen Pheromonen sind sie in Form von Spiro-*O,O*-Acetalen zu finden.^[103, 104]

In der organischen Synthese werden Acetale zusätzlich häufig als Schutzgruppe für Carbonylverbindungen verwendet, da sie unter alkalischen Bedingungen chemisch stabil sind und durch Einwirkung von Säuren einfach abgespalten werden können. Carbonyle wiederum sind ein essentielles Synthon der organischen Synthesechemie, wobei besonders ihre Verwendung zur C-C-Bindungsknüpfung zu erwähnen ist. Gleichzeitig stellt ihre hohe Reaktivität in mehrstufigen Synthesen auch Herausforderungen in Form von Nebenreaktionen dar, weswegen eine einfache Methode zur Schützung solcher Gruppen von großem synthetischem Interesse ist. Eine Übersicht bisheriger Synthesestrategien zur Einführung von Acetalen ist in Abbildung 16 dargestellt.

- Konventionelle säurekatalysierte Acetalisierung



- Photosäure-katalysierte Acetalisierung



- Säurefreie organokatalytische Acetalisierung

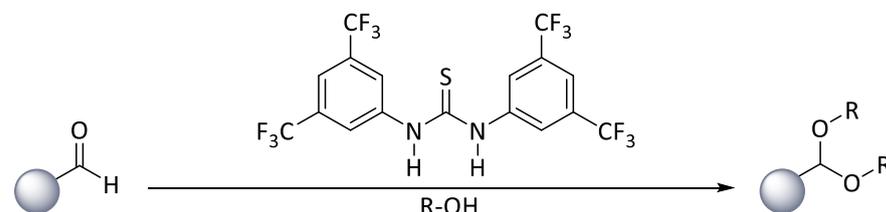


Abbildung 16 Übersicht zu Synthesestrategien von *O,O*-Acetalen.^[105-109]

Klassisch werden Acetale durch säurekatalysiertes Erhitzen des jeweiligen Carbonyls mit dem entsprechenden Alkohol hergestellt. Hierfür werden zumeist anorganischen Säuren, wie Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure verwendet. Dies ist allerdings weder aus Umweltaspekten sinnvoll, noch aus synthetischer Sicht immer realisierbar, wenn beispielsweise säurelabile Gruppen im Molekül vorhanden sind, welche unter sauren Bedingungen nicht erhalten werden können. Der Zusatz von Essigsäure stellt dagegen eine mildere Methode dar, zieht jedoch, aufgrund der Bildung von Essigester, je nach Wahl des Alkohols, eine aufwändigere Aufreinigung nach sich. Während die Methode bei aliphatischen Verbindungen in guten Ausbeuten Anwendung findet, treten bei aromatischen Aldehyden größere Schwierigkeiten auf. Für diese ist der Umweg über die Dichlorverbindungen mit Hilfe von Natriumalkoholat eine häufig verwendete Alternative.^[105]

Einen anderen Syntheseansatz liefert SCHREINER *et al.* über die Verwendung katalytischer Mengen *N,N'*-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]thiourea. Dieses fungiert als Organokatalysator zur Umsetzung von Aldehyden in deren Acetale. Hierbei ist es möglich, Verbindungen mit säurelabilen Gruppen, wie *tert*-Butyldimethylsilan (TBDMS) oder Olefine zu überführen. Allerdings gelingt hier nur die Umsetzung von Aldehyden, nicht aber von Ketonen.^[107]

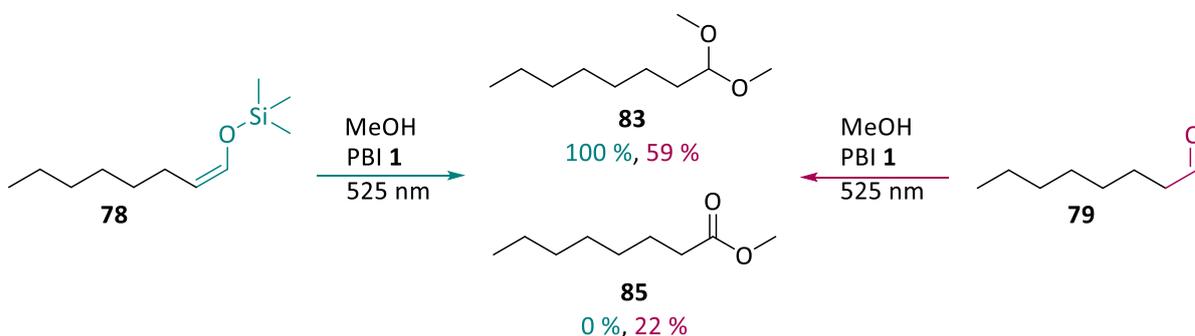
Auch photochemische Methoden zur Acetalisierung sind bereits bekannt. Unter anderem sei hier die photokatalytische Umsetzung von Aldehyden mittels Eosin Y unter Bestrahlung mit grünem Licht oder mittels 6-Brom-2-naphthol durch UV-Strahlung genannt.^[109] Jedoch handelt es sich hierbei um photosäurekatalysierte Umsetzungen und ist somit von rein photokatalytischen Methoden abzugrenzen.^[108] Photosäuren sind stabile, schwache Säuren, die erst durch Bestrahlung mit Licht in starke Säuren umgewandelt werden und dadurch die Acetalisierung katalysieren können. Dies bewirkt jedoch die oben beschriebene Problematik, dass keine säurelabilen Gruppen für die Acetalisierung im Molekül vorhanden sein dürfen. Des Weiteren bieten auch diese Methoden lediglich die Möglichkeit, Aldehyde in ihre Acetale zu überführen. Mit Ketonen findet dagegen keine Reaktion statt.

Ein weiteres wichtiges Verfahren zur Herstellung von *O,O*-Acetalen ist die säurekatalysierte Addition von Hydroxyverbindungen an Enothern, -estern oder *O*-Silylenolen.^[106]

Silylenolether sind wichtige Intermediate der organischen Synthese. Als neutrale, milde Nucleophile agieren sie in Sulfonierungen, Halogenierungen oder bei der Bildung neuer C-C-Bindungen, beispielsweise in MUKAYAMA-Aldolreaktionen.^[110] Hier können auch Silylketalacetale als Edukte eingesetzt werden, allerdings sind diese deutlich schwerer zugänglich als Silylenolether. Diese können einfach durch Silylierung von Enolen bzw. ihren Enolaten dargestellt werden. Weitere Synthesemethoden sind die Hydrosilylierung von Enonen bzw. die konjugierte Addition an Enone, die oxidative Umwandlung von Vinylolithium oder die Silylketonreaktion.^[111, 112]

5.3.2 Ergebnisse photokatalytischer Acetalisierung von Carbonylen und Silylenolethern^[113]

Wie in Kapitel 5.3.1 erwähnt, spielen Acetale eine wichtige Rolle, sowohl in der Naturstoffsynthese als auch in der Schutzgruppenchemie und sollten synthetisch leicht zugänglich sein. Weiterhin konnte der einfache Zugang zu Silylenolethern aufgezeigt werden. Dementsprechend sollte in dieser Arbeit eine photokatalytische Methode entwickelt werden, mit welcher sowohl Carbonyle als auch Silylenolether der entsprechenden Carbonylverbindungen in ihre Acetale bzw. Ketale überführt werden können. Als Modellreaktion diente hierfür die Umsetzung von Octanal **79** sowie von dessen Silylenolether **78** zu deren Diemethylacetal **83** (Schema 9).

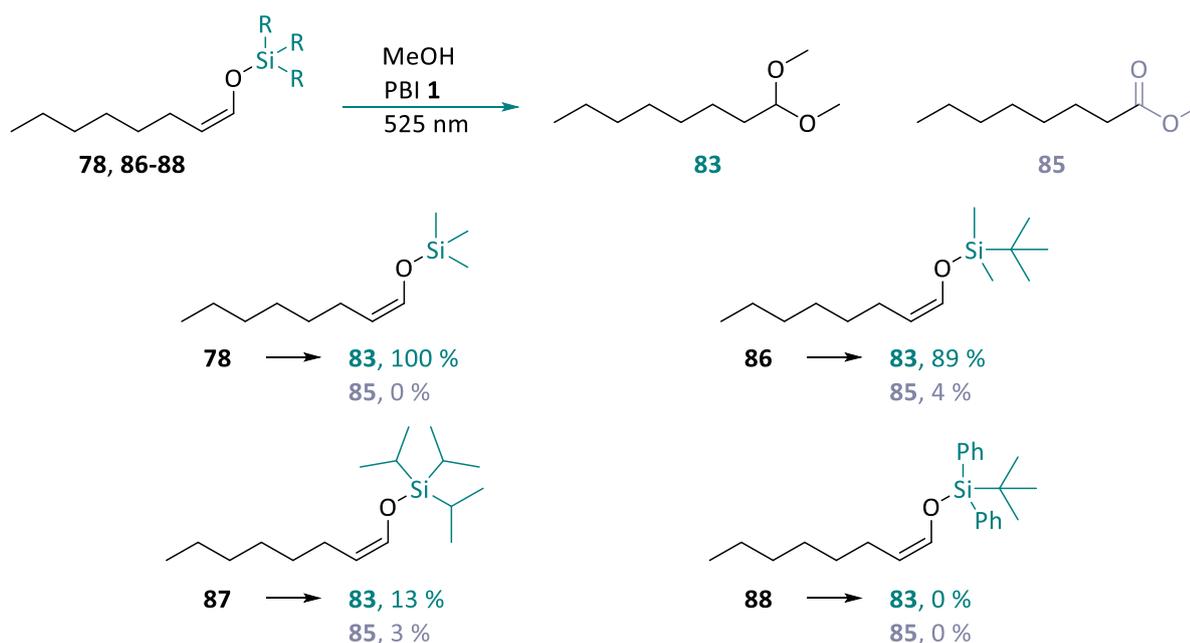


Schema 9 Modellreaktionen der photokatalytischen Acetalisierung von Aldehyden **79** (rot) und dessen Silylenolether **78** (grün).

Zunächst wurde der Aldehyd **79** in einem Gemisch von Acetonitril und Methanol unter Zugabe des PBI-Katalysator **1** mit Licht der Wellenlänge 525 nm bestrahlt, um das korrespondierende Acetal **83** in einer Ausbeute von 59 % zu erhalten. Bemerkenswert ist, dass die Reaktion ohne Zugabe eines Additivs abläuft. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln angemerkt, benötigt der PBI-Katalysator **1** für gewöhnlich Thiophenol als Elektronen- bzw. Wasserstoffatomtransferreagenz, um den Katalysezyklus zu schließen. An dieser Stelle kann der Zyklus jedoch auch ohne diese Zugabe erfolgen. Als Nebenprodukt wurden 22 % des entsprechenden Methylesters **85** erhalten. Auf die Entstehung dieses Nebenprodukts wird im Folgenden genauer eingegangen. In einem alternativen Ansatz wurde der entsprechende Silylenolether **78** des Octanals in die Reaktion eingesetzt. Auch hier wird die Reaktion ohne Zugabe von Thiophenol durchgeführt. Dabei wird das Acetal **83** in quantitativer Ausbeute ohne die Bildung von Nebenprodukten erhalten.

Zur Validierung der Ergebnisse wurden außerdem Kontrollexperimente ohne Katalysator und ohne Bestrahlung, sowohl mit dem Aldehyd **79** als auch dem Silylenolether **78** durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 65 h konnte in keinem der Kontrollexperimente eine Umsetzung der Substrate beobachtet werden. Dies verdeutlicht, dass sowohl die Anwesenheit des Photoredoxkatalysators als auch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge für eine erfolgreiche Reaktion nötig sind.

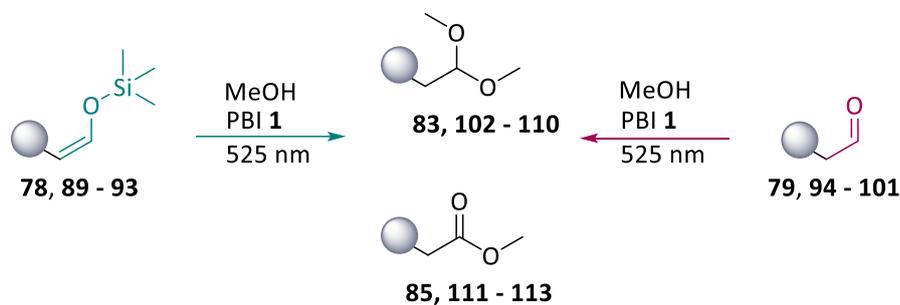
Aufgrund der höheren Ausbeute durch Umsetzen des Silylenolethers im Vergleich zu dem Aldehyd, sollte der Einfluss der Silylschutzgruppe genauer untersucht werden. Hierfür wurden die Substrate **78** und **86 - 88** mit Silylschutzgruppen unterschiedlichen sterischen Anspruchs synthetisiert und eingesetzt (Schema 10). Dabei zeigt sich mit zunehmender sterischer Hinderung eine verringerte Produktbildung und eine Steigerung des Ester **85** als Nebenprodukt. Während Substrat **78** mit einer Trimethylsilyl- (TMS) Gruppe quantitativ zum Acetal **83** führt, entsteht bei Substrat **86** mit einer TBDMS-Gruppe bereits nur noch zu 89 % das Acetal **83** und es bildet sich in einer geringeren Menge von 4 % das Ester-Nebenprodukt **85**. Dagegen wird Substrat **87** mit einer Triisopropylsilyl- (TIPS) Gruppe mit 13 % kaum noch in das korrespondierende Acetal **83** überführt und es entsteht eine zur Ausbeute verhältnismäßig größere Menge Ester **85** von 3 %. Bei Substrat **88** mit einer TBDPS-Gruppe findet dagegen kein Umsatz mehr statt. Dieses Resultat kann in der Totalsynthese effektiv genutzt werden, um selektiv Acetale einzuführen. So können Carbonyle in deren entsprechende Acetale überführt werden, indem zuvor der korrespondierende TMS-Silylenolether gebildet wird. Soll die Carbonylgruppe hingegen erhalten bleiben, so kann diese mit einer sterisch gehinderten Silylgruppe geschützt werden.



Schema 10 Photoredoxkatalytische Acetalisierung der Silylenolether **78** und **86 - 88** verschiedener sterischer Hinderung. Angegeben sind jeweils die Ausbeuten des Acetals **83** (grün) und des Esters **85** (grau).

In der Modellreaktion mit Octanal **79** bzw. dessen Silylenolether **78** zeigt sich die Reaktion mit Silylenolethern im Vergleich zu den entsprechenden Aldehyden sowohl selektiver als auch quantitativer. Um dies weiter zu validieren und das Substratspektrum auszuweiten, wurden verschiedene Aldehyde und deren Silylenolether eingesetzt. Zur Anwendung kamen hier sowohl

aromatische als auch aliphatisch substituierte Substrate sowie Substrate unterschiedlicher Verzweigungsmuster. Eine Übersicht über die Substrate **89 - 101** und deren Ausbeute ist in Abbildung 17 zusammengestellt.



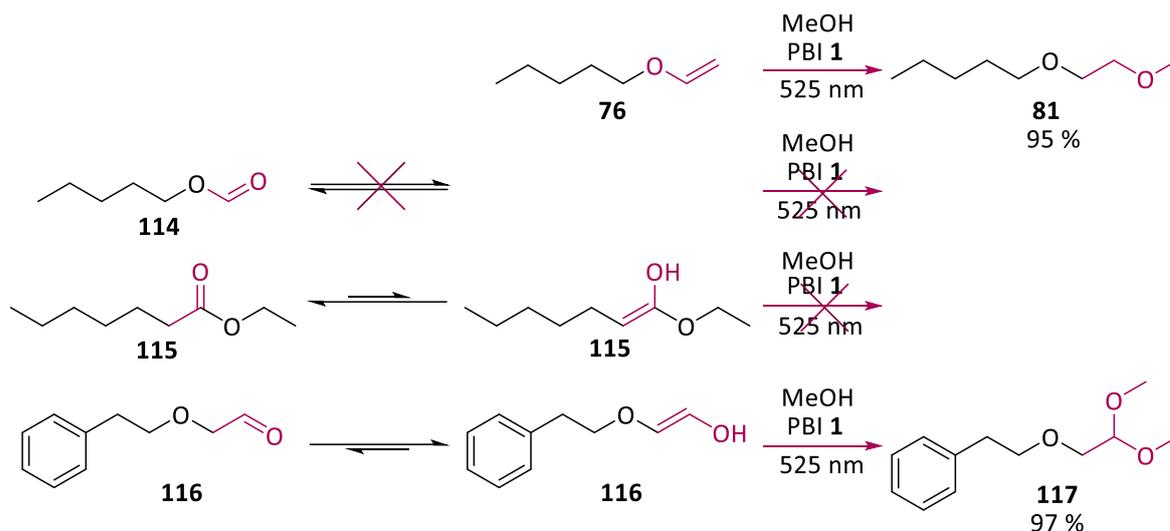
Silylenolether		Substrate	Aldehyd	
Ester	Acetal		Acetal	Ester
	102 100 %	78 79	102 59 %	111 22 %
112 16 %	103 82 %	89 94	103 64 %	112 15 %
	104 93 %	90 95	104 64 %	
		96	105 83 %	113 21 %
	106 100 %	91 97	106 100 %	
	107 100 %	92 98	107 98 %	
	108 76 %	93 99	108 65 %	
		100	109 86 %	
		101	110 90 %	

Abbildung 17 Photoredoxkatalytische Acetalisierung verschiedener Silylenolether **78, 89 - 93** und Aldehyde **79, 94 - 101**. In der Tabelle sind die Ausbeuten der Acetale und Ester ausgehend von den jeweiligen Silylenolethern (links, grün) und Aldehyden (rechts, rot). *nur mit Aldehyd durchgeführt

Werden zunächst die eingesetzten Aldehyde **94** – **98** betrachtet, so fällt auf, dass aus den in β -Position verzweigten Aldehyde **97** und **98** keine Esterprodukte erhalten werden, während die unverzweigten Aldehyde **79**, **94** und **95** mit 15 – 22 % zum jeweiligen Ester **111**, **112** und **113** führen. Zudem zeigt sich gleichermaßen eine erhöhte Ausbeute für die Produkte der verzweigten Aldehyde **97** und **98** von 100 % und 98 %. Diese beruht auf der höheren Stabilität des Radikalkations aufgrund des höheren Substitutionsgrades. Bei den benzylsubstituierten Substraten **94** - **96** fällt zusätzlich auf, dass durch die räumliche Nähe der Benzylgruppe zum reaktiven Zentrum erhöhte Produktausbeuten erhalten werden. So steigt die Ausbeute von 64 % für Produkt **103** aus Substrat **94** auf 83 % für das Produkt **105** aus Substrat **96**. Werden stattdessen die zugehörigen Silylenolether betrachtet, zeigt sich ein ähnlicher Trend. Insgesamt liefern die eingesetzten Silylenolether **89** - **93** alle gute bis sehr gute Ausbeuten von 76 % bis 100 %. Diese reagieren selektiv zum Acetal und lediglich Substrat **89** weist neben dem Umsatz von 82 % zum Acetal **103** 16 % Esterprodukt **112** auf.

Weiterhin konnten der Silylenolether **93** sowie die Aldehyde **99** - **101** mit Cbz-, Ether- und Boc-Gruppen in deren Acetale überführt werden. Dies spiegelt die milden Katalysebedingungen wieder, da diese Gruppen hydrogenolytisch bzw. sauer abgespalten werden können. Besonders hervorzuheben ist hierbei die Boc-Gruppe, da diese bei herkömmlichen Acetalsynthesen aufgrund ihrer säurekatalysierten Abspaltung häufig zu Problemen führt. Dennoch stellt sie eine häufig gewählte Schutzgruppe von Aminen und Amiden dar. Auch bei dieser Gruppe zeigt sich mit 76 % eine bessere Ausbeute unter Verwendung des Silylenolethers **93** im Vergleich zu Aldehyde **99** mit 65 %. Zusammenfassend zeigt sich, dass stets eine bessere Ausbeute aus den Silylenolethern gegenüber den Aldehyden erhalten wird. Gleichzeitig entsteht mit den Aldehyden meist vermehrt der korrespondierende Ester als unerwünschtes Nebenprodukt.

Die bessere Ausbeute der Silylenolether **89** - **93** lässt sich darauf zurückführen, dass die Reaktion auch bei den Aldehyden **94** - **101** aus deren Enolform heraus stattfinden kann. Mit den Silylenolethern liegt diese Form bereits vor, während die Aldehyde gemäß der Keto-Enol-Tautomerie nur zu einem gewissen Grad in der Enolform vorliegen. Daher ist die Reaktion langsamer und die Ausbeuten folglich geringer. Um dieser Hypothese weiter nachzugehen, wurden verschiedene Substrate eingesetzt, die unterschiedlich starke Neigung zur Enolbildung aufzeigen (Schema 11).



Schema 11 Der photoredoxkatalytischen Methode unterzogene Substrate **76**, **114** - **116** zur mechanistischen Untersuchung der Acetalisierung von Aldehyden.

Dabei zeigt sich bei Umsetzen des Vinylethers **76** ein Umsatz zum Ethylenglykoetherderivat **81**. Es findet folglich keine Acetalisierung statt. Dies ist auf die klassische Alkoxylierung zurückzuführen (siehe Kapitel 3.2.3). Der Hypothese entsprechend wird der endständige Ester **114** nicht in der Katalyse umgesetzt, da der Ester keine Enolform ausbilden kann. Ein ähnliches Bild zeigt auch der invertierte Ester **115**. Dieser ist zwar prinzipiell in der Lage zu enolisieren, jedoch liegt das Gleichgewicht deutlich auf Seiten des Esters. Zudem ist das zugehörige Enolat nicht endständig. Es hat sich in zuvor durchgeführten Experimenten bereits gezeigt, dass der PBI-Katalysator **1** lediglich endständige Doppelbindungen oxidiert (vgl. Kapitel 5.1.2). Dagegen kann Substrat **116** in sehr guten Ausbeuten von 97 % in das entsprechende Acetal **117** überführt werden. Dieser Umstand verstärkt die Hypothese, dass ein Enol vorliegen muss, um eine effiziente Katalyse zum Acetal durchzuführen.

Um einen möglichen Mechanismus der Reaktion aufzustellen, wurden zunächst weiterführende Untersuchungen durchgeführt. Darunter wurde die Reaktionsquantenausbeute zu 11 % bestimmt. Das legt nahe, dass während der Katalyse keine Photosäuren oder vergleichbare Verbindungen gebildet werden. Diese Aussage steht außerdem in Einklang mit der Acetalisierung von Substrat **93** und **99**. Boc-Gruppen zeichnen sich durch ihre Säurelabilität aus und werden bereits durch 3 M Salzsäure-Lösungen abgespalten. Dies deutet darauf hin, dass während der Katalyse keine oder nur schwach saure Bedingungen vorliegen.

Weiterhin wurden Fluoreszenzlöschungsexperimente vorgenommen und als STERN-VOLLMER Auftragungen dargestellt. Diese zeigen gegenüber den Silylenoethern eine effiziente Löschung, während bei den vergleichbaren Aldehyden keine Fluoreszenzlöschung beobachtet werden kann. Dies kann auf das Einstellen des Keto-Enol-Gleichgewichts zurückgeführt werden.

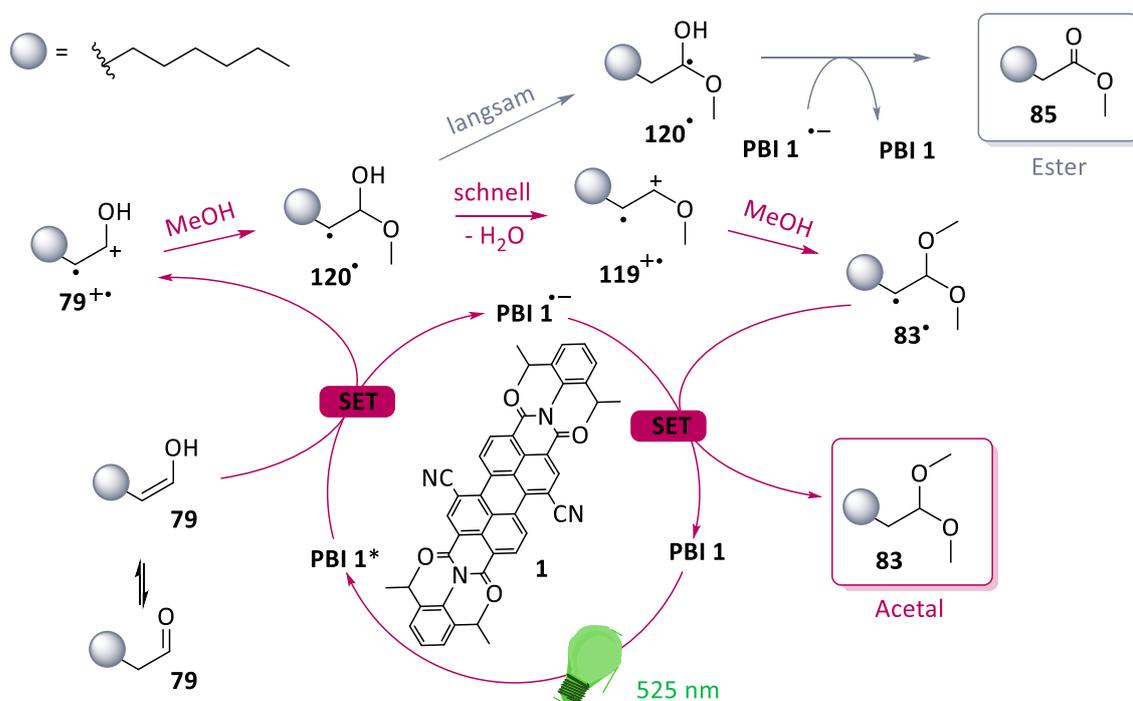
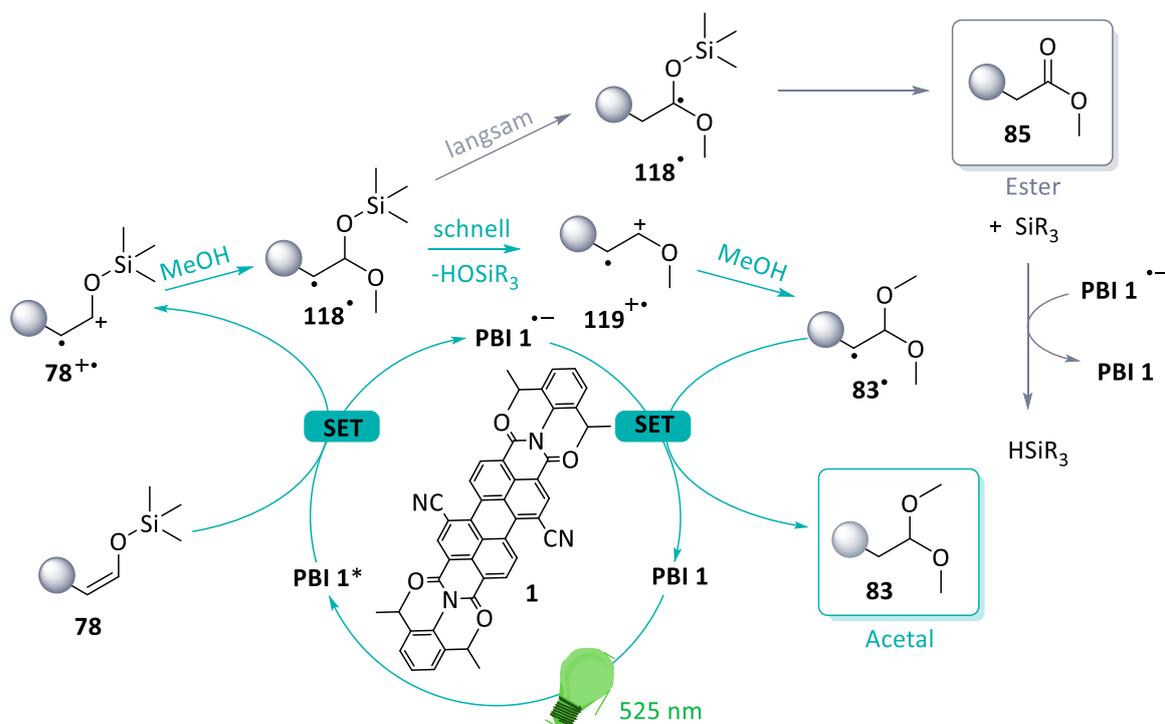
Darüber hinaus wurden die Bedingungen der Katalyse mit Substrat **78** variiert und die Verhältnisse der beiden Produkte genauer betrachtet. So entsteht bei erhöhter Temperatur von 40 °C mit 6 % vermehrt der Ester **85** als Nebenprodukt. Bei verringerter Temperatur von 15 °C wird insgesamt weniger Umsatz von 89 % in derselben Bestrahlungszeit generiert, führt jedoch zu einer erhöhten Selektivität bezüglich des Acetals **83**. Wird die Katalyse in reinem Methanol durchgeführt anstelle eines 1:3-Gemisches von Alkohol:Acetonitril, so wird wiederum mehr Ester **85** in einer Ausbeute von 12 % gebildet. Eine Übersicht über die gegebenen Bedingungen liefert Tabelle 3. Aus den durchgeführten Experimenten lässt sich schließen, dass der Ester als Nebenprodukt über einen langsameren Nebenzyklus gebildet wird. Nur wenn die Hauptreaktion durch die Katalysebedingungen verlangsamt wird, so kann die Nebenreaktion konkurrenzfähiger werden.

Tabelle 3 Variation der Katalysebedingungen der Acetalisierung von Silylenolether **78**.

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Belichtungszeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute Acetal 83 [%]	Ausbeute Ester 85 [%]
MeOH	25	65	100	78	12
MeCN/MeOH 1:3	25	65	100	100	0
MeCN 1 Äq MeOH	25	65	34	34	0
MeCN 20 Äq MeOH	25	65	48	48	0
MeCN/MeOH 1:3	25	24	0	0	0
MeCN/MeOH 1:3	25	48	20	20	0
MeCN/MeOH 1:3	15	65	89	89	0
MeCN/MeOH 1:3	40	65	100	93	6

Zusammenfassend lassen sich für die Katalyse mit den Silylenolethern und Aldehyden die in Schema 12 aufgestellten Mechanismen postulieren. Wird der Katalysezyklus zur Umsetzung von Silylenolethern betrachtet, so findet zunächst ein *SET* des Substrates auf das angeregte PBI **1*** statt, sodass der Katalysator als Radikalanion PBI $1^{\cdot-}$ vorliegt und das Substrat selbst als Radikalkation **78⁺**. Dabei ist die kationische Ladung aufgrund der besseren Stabilisierung neben dem Sauerstoffatom der Silylethers lokalisiert. An dieses Radikalkation findet dann ein nukleophiler Angriff von Methanol zum Radikal **118** statt. Dieses Radikal kann anschließend entweder ein Siloxan abspalten oder eine Wasserstoffumlagerung eingehen. Dies entscheidet darüber, ob das Acetal **83** oder der Ester **85** entsteht. Während die Abstraktion des Siloxans kinetisch begünstigt ist, wird die Umlagerung als deutlich langsamer postuliert. Daher findet bevorzugt die Abstraktion statt. Nach Abstraktion wird zunächst das Radikalkation **119⁺** erhalten. An diesem kann erneut ein nukleophiler Angriff eines

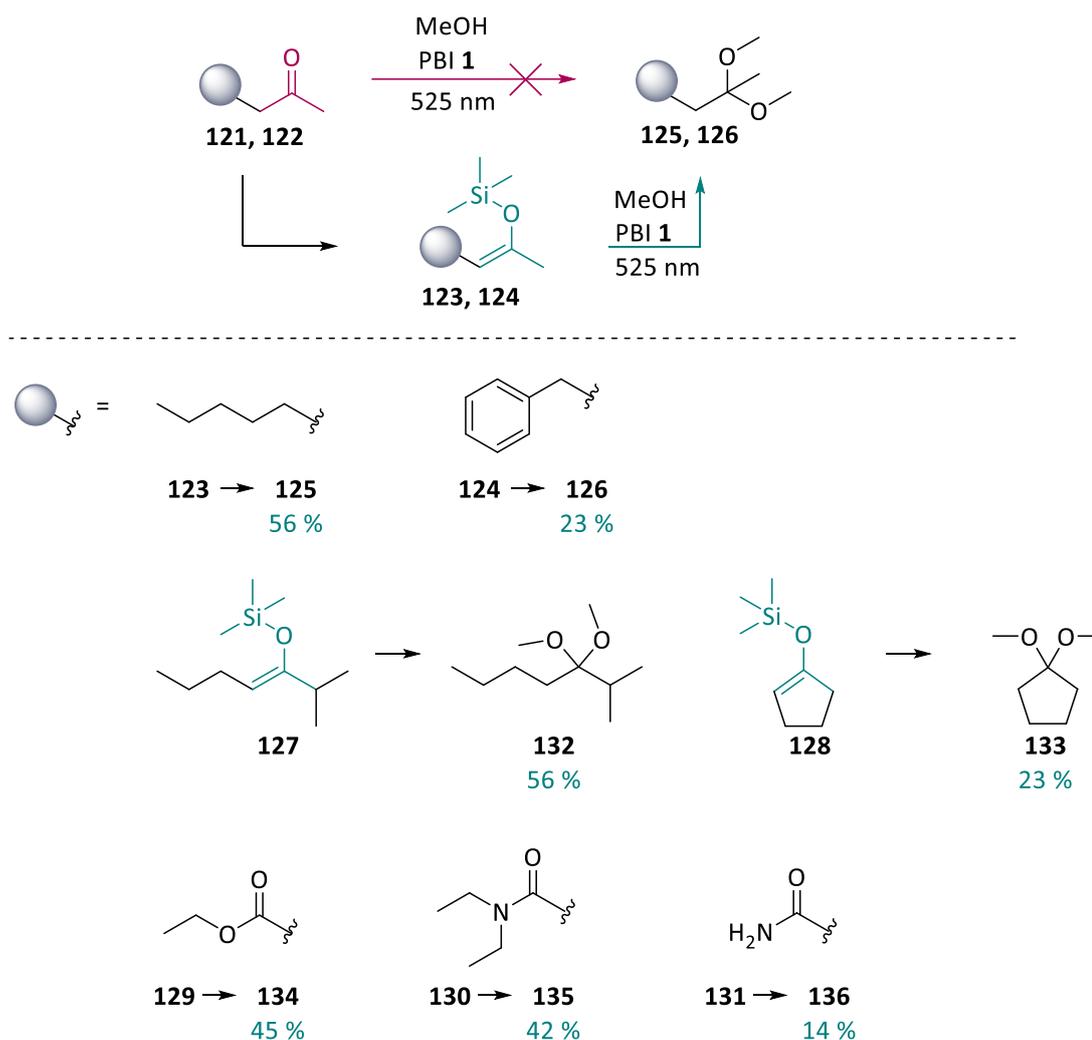
weiteren Methanols zum Radikalacetal **83** erfolgen. Dieses schließt durch SET mit dem PBI-Radikalanion den Katalysezyklus. Findet vor der Abstraktion des Siloxans zunächst die Umlagerung des Radikals **118** statt, so erfolgt anschließend eine Abstraktion von Silan in radikalischer Form unter Freisetzung des Esters **85**. Das Silanradikal kann dann durch SET mit dem PBI-Radikalanion ebenfalls den Zyklus schließen.



Schema 12 Postulierte Mechanismen der photoredoxkatalysierten Acetalisierung ausgehend von Silylolether **78** (oben, grün) und Aldehyd **79** (unten, rot) und der Nebenproduktbildung (grau).

Werden stattdessen Aldehyde in der Katalyse eingesetzt, muss der Aldehyd **79** zunächst in seine Enolform tautomerisieren, von der aus zunächst wieder ein *SET* auf das angeregte PBI **1** zum Radikalkation des Substrates **79⁺** und Radikalanion des PBIs **1⁻** erfolgt. An das so entstandene Radikalkation **79⁺** des Substrates, bei dem die kationische Ladung neben dem Sauerstoffatom der Hydroxygruppe lokalisiert ist, findet zunächst ein nukleophiler Angriff von Methanol zum Radikal **120[•]** statt. Anschließend wird Wasser abgespalten. Da Wasser im Vergleich zu Siloxan eine deutlich schlechtere Abgangsgruppe ist, verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, welche zum Acetal **83** als Produkt führt. Dies hat zur Folge, dass das Nebenprodukt **85** in höheren Ausbeuten erhalten wird. Weiterhin wird die radikalische Position von **120[•]** durch die Verwendung von höher substituierten Verbindungen besser stabilisiert und somit die Umlagerung zu **120[•]** verlangsamt, was zur verringerten Bildung des korrespondierenden Esters **85** führt. Im nächsten Schritt erfolgt auch hier erneut die Addition von Methanol zum Acetalradikal **83[•]**, welches durch einen erneuten *SET* den Zyklus zum gewünschten Acetal schließt. Alternativ wird durch Umlagerung des vorliegenden radikalischen Halbacetals der Zyklus durch *SET* unter Freisetzung des Esters geschlossen.

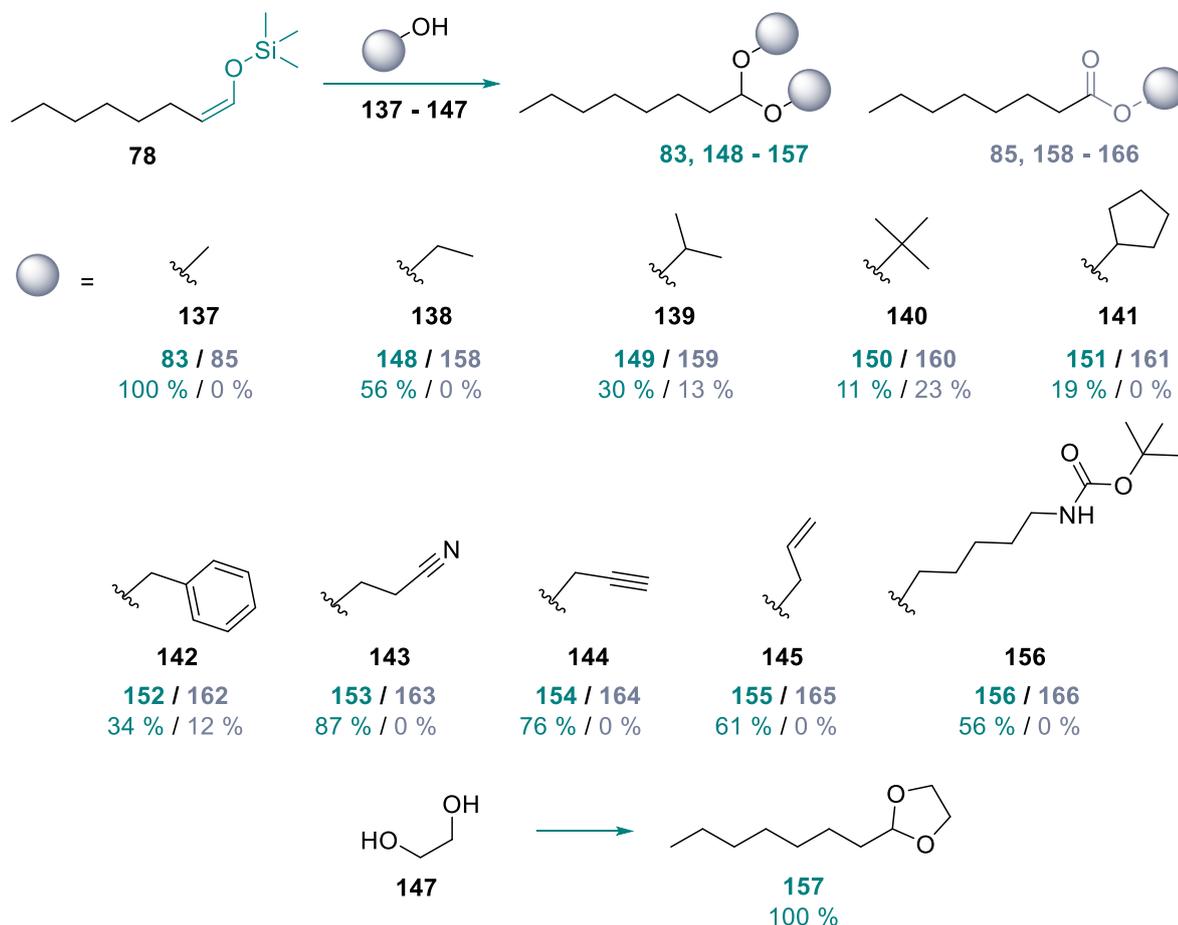
Nachfolgend sollte die Katalyse um Ketone erweitert werden. Dazu wurden zunächst die Substrate **123**, **124** und **127 - 131** hergestellt und der Katalyse unter den gleichen Bedingungen unterworfen (Schema 13). Dabei konnten die Ketone **121** und **122** selbst nicht umgesetzt werden. Dies lässt sich auf das Gleichgewicht zwischen der Keto- bzw. Enolform zurückführen, welches hier auf der Seite des Ketons liegt.^[114] Somit liegt nicht ausreichend Substrat **121** oder **122** vor, welches umgesetzt werden kann. Daher wurde im nächsten Schritt der jeweilige Silylenolether **123** und **124** eingesetzt. Hierbei konnten Ausbeuten von 56 % und 23 % erzielt werden. Ebenso wurden Silylenolether mit Ester (**129**) und Amid (**130**, **131**) Funktionalität eingesetzt. Die jeweiligen Ketale **134 - 136** wurden in Ausbeuten von 14 - 45 % erhalten. Dadurch konnte die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wie Estern und Amiden gezeigt werden. Auf diese Weise war es möglich auch Ketone photokatalytisch in deren Ketale zu überführen.



Schema 13 Photoredoxkatalytische Ketalisierung der Silylenolether **123** - **131**.

Nachfolgend sollte die Toleranz gegenüber weiteren funktionellen Gruppen sowie der Varianz des Alkohols untersucht werden (Schema 14). Dafür wurden anstelle des Methanols die verschiedenen Alkohole **137** - **147** eingesetzt, darunter zunächst Alkohole unterschiedlicher sterischer Hinderung (**137** - **140**). Dabei ist auffällig, dass sterisch gehinderte Substitutionsmuster zu geringeren Ausbeuten in der Katalyse führen. Werden diese Ergebnisse unter Berücksichtigung des postulierten Mechanismus betrachtet, wird deutlich, dass durch die sterische Hinderung die Addition verlangsamt wird. Weiterhin wurden Alkohole mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen verwendet, darunter Benzyl- (**142**), Cyanid- (**143**), Propargylalkohol (**144**) und Alkohole mit den säurelabilen Funktionen wie Allyl- (**145**) und Boc-Gruppen (**146**). Ebenfalls wurde das Diol **147** eingesetzt, das zu einem cyclischen Acetal **157** umgesetzt werden sollte. Solche cyclischen Acetale spielen besonders in der Schutzgruppenchemie eine besondere Rolle, weswegen sie auch in dieser Arbeit betrachtet werden sollten. Acetal **157** lässt sich durch die entwickelte, photokatalytische Methode in quantitativer Ausbeute herstellen. Auch für die verschieden funktionalisierten Alkohole zeigen sich Ausbeuten von

34 % im Falle des Benzylalkohols **142** bis hin zu 87 % für den cyanidfunktionalisierten Alkohol **143**. Bemerkenswert ist hierbei, dass bei keinem der funktionalisierten Alkohole **143** - **147** der entsprechende Ester **163** - **166** beobachtet wird.



Schema 14 Photoredoxkatalytische Acetalisierung von **78** unter Verwendung der Alkohole **137** - **147** unterschiedlicher sterischer Hinderung und funktioneller Gruppen. Angegeben sind die jeweiligen Ausbeuten an Acetal (grün) und Ester (grau).

Insgesamt zeigt sich, dass eine einfache Methode zur Bildung von Acetalen und Ketalen im Vergleich zu herkömmlichen Synthesen entwickelt werden konnte. Besonders hervorzuheben sind hierbei die säurefreien Reaktionsbedingungen, welche insbesondere für die Totalsynthese ein wichtiges Merkmal darstellen.

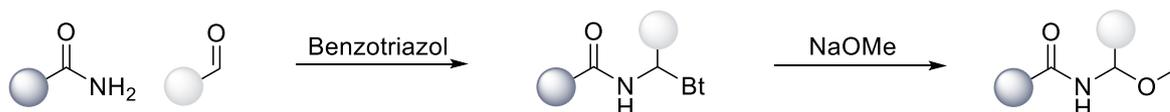
5.4 Photokatalytische Synthese von *N,O*-Acetalen

5.4.1 Grundlagen zur photokatalytischen Acetalisierung von Enamiden

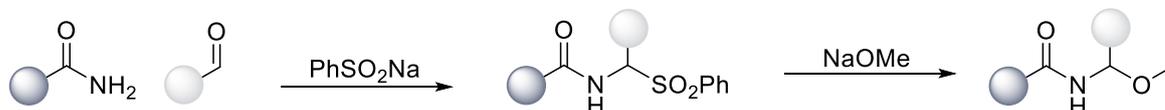
N,O-Acetale sind ein wichtiges Strukturmotiv von etlichen Naturstoffen und Pharmazeutika. So sind sie beispielsweise in Zampanolide^[115], Pymberin^[116] oder Pederin^[117] vorhanden. Hier spielen sie eine bedeutende Rolle für die Bioaktivität der Moleküle.

Gleichzeitig sind *N,O*-Acetale ein wichtiges Intermediat der organischen Synthese, da sie als Synthone für instabile *N*-Acylimine dienen. *N,O*-Acetale selbst sind wasser- und luftstabile Verbindungen, die durch Einwirkung von Säure zu ihren Iminen hydrolysieren. Imine sind wiederum wichtige Bausteine zur C-C-Bindungsknüpfung sowie zur Synthese funktionalisierter α -Aminosäuren oder Amine, welche durch Reaktion mit Nucleophilen erhalten werden.^[118] Diese fungieren wiederum als Schlüsselbausteine für die Synthese bioaktiver Moleküle wie Tolperison oder Oxyfederin.

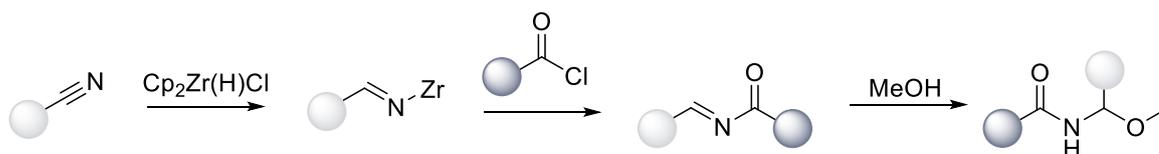
○ KATRITZKY's Benzotriazol Methode



○ Amidosulfon Methode



○ Methode nach WAN *et al.*



○ Methode nach WEN *et al.*



Abbildung 18 Literaturbekannte Ansätze zur Synthese von *N,O*-Acetalen.^[119-131]

Eine Übersicht heutiger Methoden zur Synthese von *N,O*-Acetalen ist in Abbildung 18 aufgestellt. Herkömmlich werden diese nach KATRITZKY's Benzotriazol-Methode oder aus Amidosulfonen hergestellt. Diese sind zweistufige Synthesen, bei denen durch Erhitzen mit dem entsprechenden

Alkoholat, das *N,O*-Acetal erhalten wird.^[119, 120] Nachteil hierbei ist die Synthese der Zwischenstufe sowie das Bilden von Enamiden bei nicht aromatischen Komponenten.^[121, 125, 128] Eine Alternative hierzu stellen WAN *et al.* vor, die in einer dreistufigen Synthese ausgehend von einem Nitril über Hydrometallierung, Acylierung und anschließender nukleophiler Addition zum *N*-Acylacetal gelangen.^[132] Eine weitere bekannte Möglichkeit zur Herstellung von *N,O*-Acetalen ist die resin-katalysierte Umsetzung, die jedoch ausschließlich auf aromatische Komponenten begrenzt ist.^[130, 131] Auch wurde von WEN *et al.* eine milde Synthesvariante über Metallkatalyse mittels Titan vorgestellt.^[133] Weitere Möglichkeiten zur Synthese von *N,O*-Acetalen bestehen in der elektrochemischen Oxidation, der bleitetraacetatgestützten oder radikalischen Umsetzung von α -Aminosäuren oder Alkoholen.^[122-124, 126, 127, 129, 134-136]

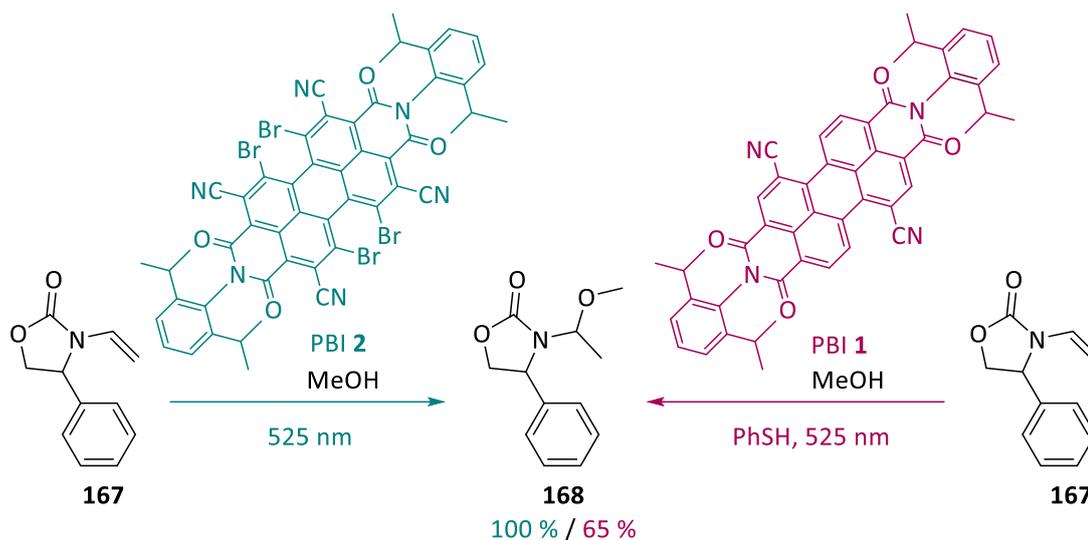
Hierbei sind die α -Aminosäuren selbst auf Grund ihrer Bedeutsamkeit hervorzuheben. Diese sind nicht nur, wie in oben genannten Beispielen, Ausgangsstoffe für organische Synthesen, sondern dienen auch als chirale Bausteine für Liganden oder als chirale Katalysatoren, wie zum Beispiel in der Organokatalyse nach McMILLAN.^[137] In dieser wird ein chirales Prolin-Derivat zur Aktivierung von Carbonylen in Form von Iminen eingesetzt.

Weiterhin dienen α -Aminosäuren im menschlichen Körper als Zellsignalmoleküle und als Genexpressionsregulatoren. Gleichzeitig regulieren sie die Proteinphosphorylierungskaskade und sind wichtige Vorstufen für Hormone und andere niedermolekulare Stickstoffverbindungen des Körpers. Lange Zeit wurden Peptide und Proteine ausschließlich mit natürlichen Aminosäuren in Arzneimitteln eingesetzt.^[138] Immer stärker wird jedoch der Paradigmenwechsel hin zu Biologika, in denen nicht proteinogene Aminosäuren bevorzugt eingebaut werden. Hierbei konnte bereits gezeigt werden, dass durch Derivatisierungen die Bioaktivität erhöht und eine bessere pharmakokinetische Eigenschaft erreicht werden kann.^[139]

Aus den genannten Gründen ist auch hier ein einfacher Zugang zu funktionalisierten α -Aminosäuren von großem Interesse, besonders in der Pharmaindustrie. Herkömmlich werden diese durch die asymmetrische STRECKER-Synthese dargestellt. Hierbei werden Cyanide an Imine addiert und durch anschließende Hydrolyse des gebildeten Aminonitrils die entsprechende Aminosäure freigesetzt.^[140] Weitere Synthesemöglichkeiten sind die Hydrierung der entsprechenden Dehydroaminosäurevarianten oder die Alkylierung von Glycin, wobei vor allem die metallbasierte Kreuzkupplung eine gern gewählte Methodik darstellt.^[141-147]

5.4.2 Photokatalytische Acetalisierung von Enamiden

Sowohl zur *N,O*-Acetalisierung als auch der Funktionalisierung von Aminosäuren soll in dieser Arbeit eine photokatalytische Alternative vorgestellt werden. Die *N,O*-Acetalisierung sollte ausgehend von Enamiden erfolgen. Als Modellreaktion diente hierzu zunächst die Addition von Methanol an Enamid **167**^[148] (Schema 15).



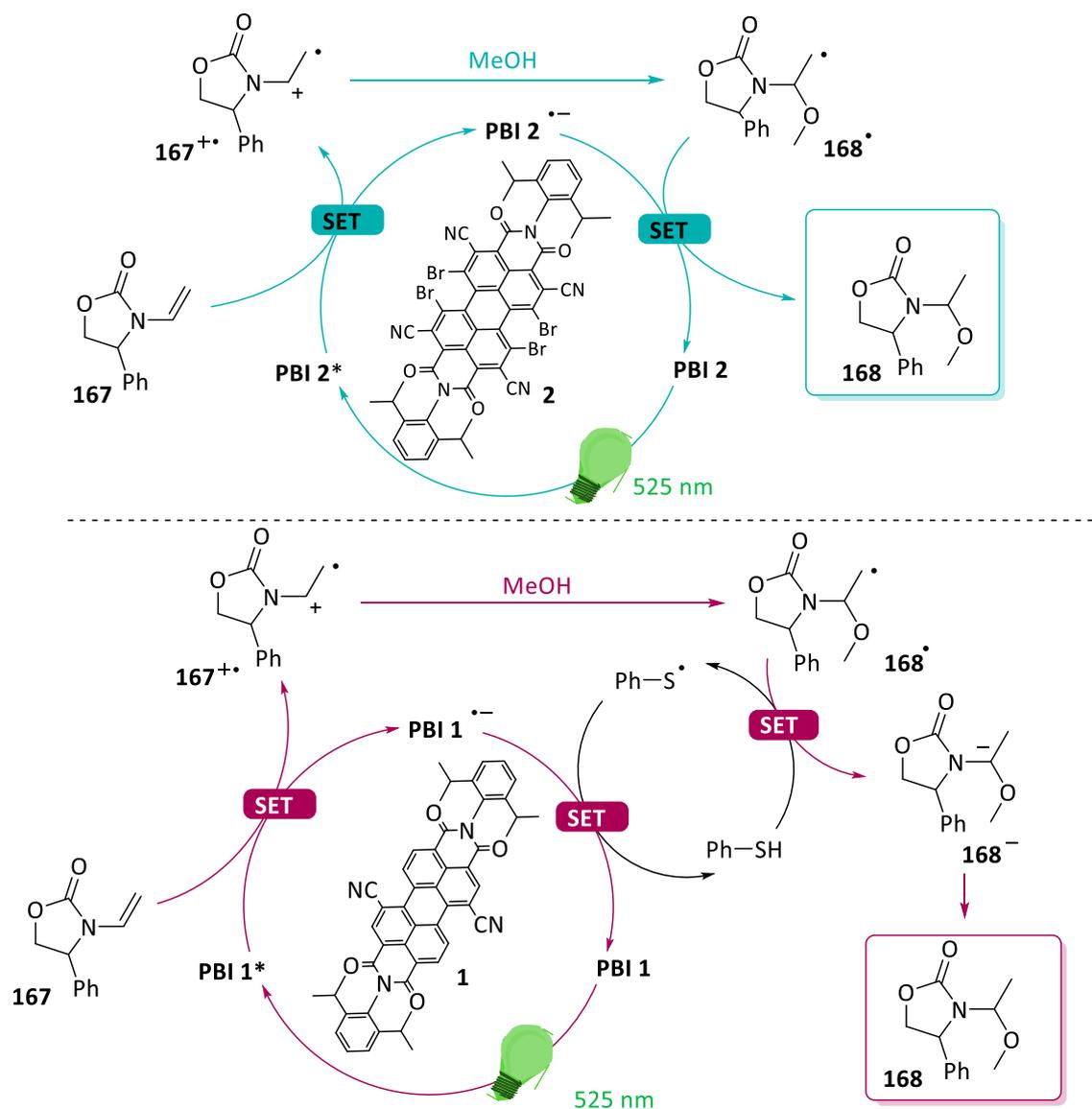
Schema 15 Dargestellt ist die Modellreaktion der *N,O*-Acetalisierung von Enamid **167** durch PBI **2** (grün) und PBI **1** (rot).

Für diese Reaktion wurde zunächst PBI **1** als Katalysator verwendet und mit einer Wellenlänge von 525 nm mit und ohne Zusatz von Thiophenol als Additiv bestrahlt. Hierbei konnte ohne Thiophenol kein Umsatz erzielt werden. Durch Zugabe von Thiophenol konnte die Umsetzung auf 65 % erhöht werden. Nachfolgend wurde alternativ PBI **2** als Katalysator eingesetzt. Dieser ist, wie in Kapitel 4.1 erläutert, elektronenärmer und erzielt somit ein höheres Oxidationspotential. Da die Enamide mit einem Potential von $E_{ox}(\text{Enamid}/\text{Enamid}^+) = 0,8 \text{ V} - 2,0 \text{ V}$ an die obere Grenze des Potentials des Katalysators reichen, bestand die Annahme, dass der Katalysator höhere Ausbeuten erzielen könnte. Gleichzeitig besteht durch den stärkeren Elektronenmangel eine erhöhte elektrostatische Anziehung zwischen Substrat und Katalysator, was wiederum eine langsamere Dissoziation derselben bewirkt. Eine zu schnelle Dissoziation zwischen Katalysator und Substrat ist in photokatalytischen Prozessen häufig der Grund für geringe Ausbeuten und die Bildung von Nebenprodukten. Auch mit PBI **2** wurden die Katalysen zunächst unter den gleichen Bedingungen wie mit PBI **1** durchgeführt. Während der Katalysator mit Thiophenol lediglich 68 % Produkt erzielt und Nebenreaktionen eingeht, wird ohne Thiophenol eine quantitative Umsetzung erreicht. Das lässt darauf schließen, dass der Katalysezyklus an dieser Stelle ohne die Zugabe des Additivs geschlossen werden kann. Durch die Zugabe des Additivs werden lediglich Nebenreaktionen begünstigt. Dies kann auch darauf zurückzuführen sein, dass durch

das veränderte Potential das Thiophenol nicht mehr als ideales Additiv für den Katalysator agieren kann.

Zusätzlich zu den Versuchsreihen mit Katalysator wurden Kontrollexperimente ohne Katalysator und ohne Bestrahlung durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 65 h konnte in keiner der Kontrollexperimente eine Umsetzung des Substrates beobachtet werden. Hierdurch wird verdeutlicht, dass sowohl die Anwesenheit des Photoredoxkatalysators als auch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge für eine erfolgreiche Reaktion nötig sind.

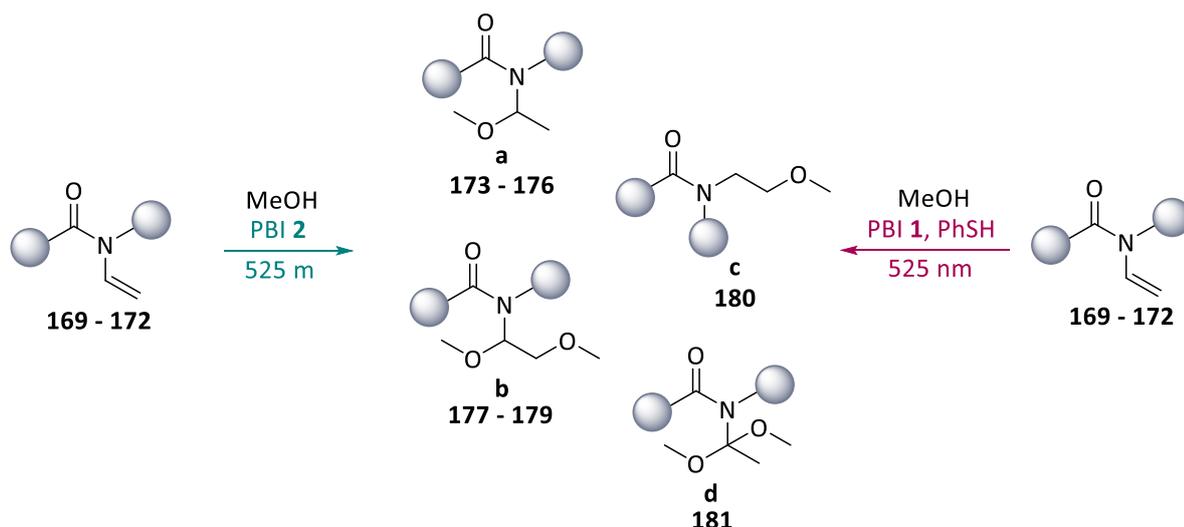
Hervorzuheben ist außerdem, dass nicht, wie bei den nukleophilen Additionen an Styrole charakteristisch, das Anti-MARKOVNIKOV-Produkt entsteht, sondern an dieser Stelle das MARKOVNIKOV-Produkt gebildet wird. Um dies zu erklären, ist ein Blick auf den in Schema 16 dargestellten Mechanismus erforderlich.



Schema 16 Postulierte Mechanismen für die nukleophile Addition von Methanol an Enamide am Beispiel von 167. unter Verwendung von PBI2 (oben, grün) oder PBI1 (unten, rot).

Wird zunächst der postulierte Mechanismus des PBI **2** betrachtet, findet eingangs ein *SET* des Substrates auf den angeregten Photokatalysator statt und bildet so das Radikalkation **167**⁺ des Substrates. Durch das Heteroatom mit dem freien Elektronenpaar, wird hier nicht wie bei den Styrolen die benzyliche Lokalisation für das Kation bevorzugt, sondern die phenylische Position. Dagegen wird das Radikal an der benzylichen Position lokalisiert. Aus diesem Grund findet der anschließende nukleophile Angriff des Methanols an der positiv geladenen phenylischen Position statt, sodass das radikalische MARKOVNIKOV-Produkt **168** entsteht, welches letztlich durch *SET* auf das Radikalanion PBI1⁻ als Produkt **168** freigesetzt wird. Gleichmaßen findet die Aktivierung bei Verwendung des PBIs **1** statt. Allerdings wird hier nach nukleophiler Addition des Methanols zur effizienteren Schließung des Zyklus das Additiv Thiophenol als Wasserstoffatomtransferreagenz benötigt. Auf diese Weise wird auch hier das Produkt **168** erhalten.

Nachfolgend sollte die Reaktion auf weitere Substrate ausgeweitet werden. Hierfür wurden zunächst die Enamide **169** - **172**^[149-152] unterschiedlicher Substitutionsmuster gewählt und mit beiden Katalysesystemen umgesetzt (Abbildung 19). Während Substrat **169** mit einer Phenyl-Gruppe mit PBI **2** 85 % Ausbeute und PBI **1** 24 % Ausbeute zum MARKOVNIKOV-Produkt liefert, zeigen die Substrate **170** - **172** mit PBI **2** Nebenprodukte in Form des Anti-MARKOVNIKOV- oder zweifach substituierten Produkts. Dabei liegt der Unterschied der Substrate in der Größe ihres π -Systems. Während bei Substrat **169** durch die Phenyl-Gruppe die Konjugation unterbrochen ist, sind die Substrate **170** und **171** voll konjugiert. Dies führt wiederum dazu, dass mit PBI **2** das MARKOVNIKOV-Produkt für einen zweiten Angriff stabilisiert werden kann und so die Produkte **177** und **178** jeweils in einer Ausbeute von 24 % und 29 % erhalten werden. Zudem begünstigt das größere π -Systems die Anlagerung an den Katalysator, wodurch ein zweiter *SET* begünstigt wird. Bei Substrat **171** entsteht zusätzlich das Anti-MARKOVNIKOV-Produkt **180** in einer Ausbeute von 24 %. Dieses lässt sich auf die elektronenziehenden Carbonyl-Substituenten zurückführen, welche die positive Ladung des Radikalkations des Substrates sowohl in α - als auch in β -Position zum *N*-Atom stabilisieren kann. Gleicher Sachverhalt zeigt sich bei Substrat **172** mit zwei stark elektronenziehenden Boc-Gruppen, bei welchem mit 56 % Ausbeute das Anti-MARKOVNIKOV-Produkt **179** sogar das Hauptprodukt darstellt. Folglich lässt sich durch die Wahl der Substituenten am Enamid die Regioselektivität der durch PBI **2** katalysierten Addition von Methanol steuern.



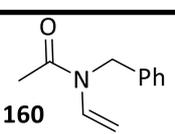
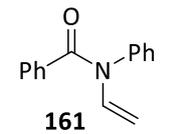
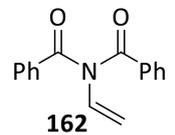
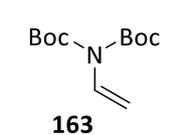
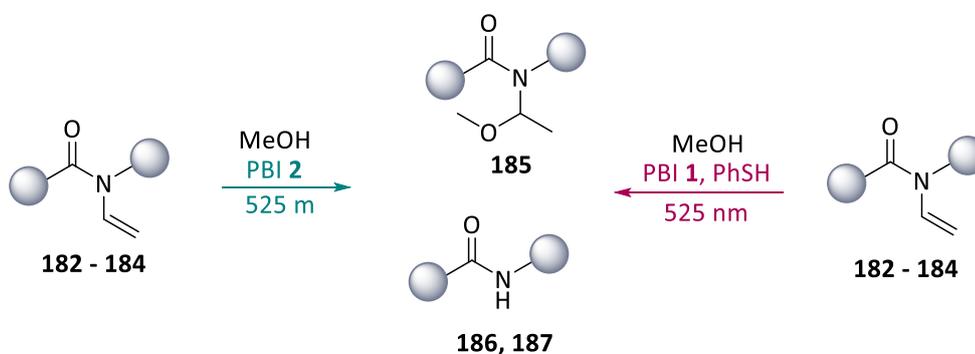
PBI 2				Substrat	PBI 1
a	b	c	d		a
173 85 %				 160	173 24 %
174 32 %	177 24 %			 161	174 38 %
175 50 %	178 29 %	180 24 %		 162	175 30 %
176 12 %	179 56 %		181 15 %	 163	176 47 %

Abbildung 19 Photoredoxkatalysierte Addition von Methanol an die Enamide **169 - 172**. In der Tabelle sind die Ausbeuten der Produkte **173 - 181** unter Verwendung von **PBI 2** (links, grün) und **PBI 1** (rechts, rot) aufgeführt. Zusätzlich sind die beobachteten Nebenprodukte **b - d** bei katalytischer Umsetzung mit **PBI 2** angegeben.

Mit **PBI 1** wird dagegen stets nur das MARKOVNIKOV-Produkt erhalten. Dies lässt sich damit erklären, dass das Oxidationspotential des PBIs nicht ausreicht, um das entstandene *N,O*-Acetal erneut zu oxidieren, sodass keine erneute Addition stattfinden kann. Dabei wurden die Produkte **173 - 176** in Ausbeuten von 24 % - 47 % erhalten. Für das doppelt Boc-substituierte Enamid **172** wurde mit 47 % die höchste Ausbeute erhalten. Während das doppelt benzoylsubstituierte Substrat **171** nur eine Ausbeute von 30 % aufweist, zeigt das Substrat **170** mit einem Benzoyl- und einem Benzyl-Substituenten 38 %.

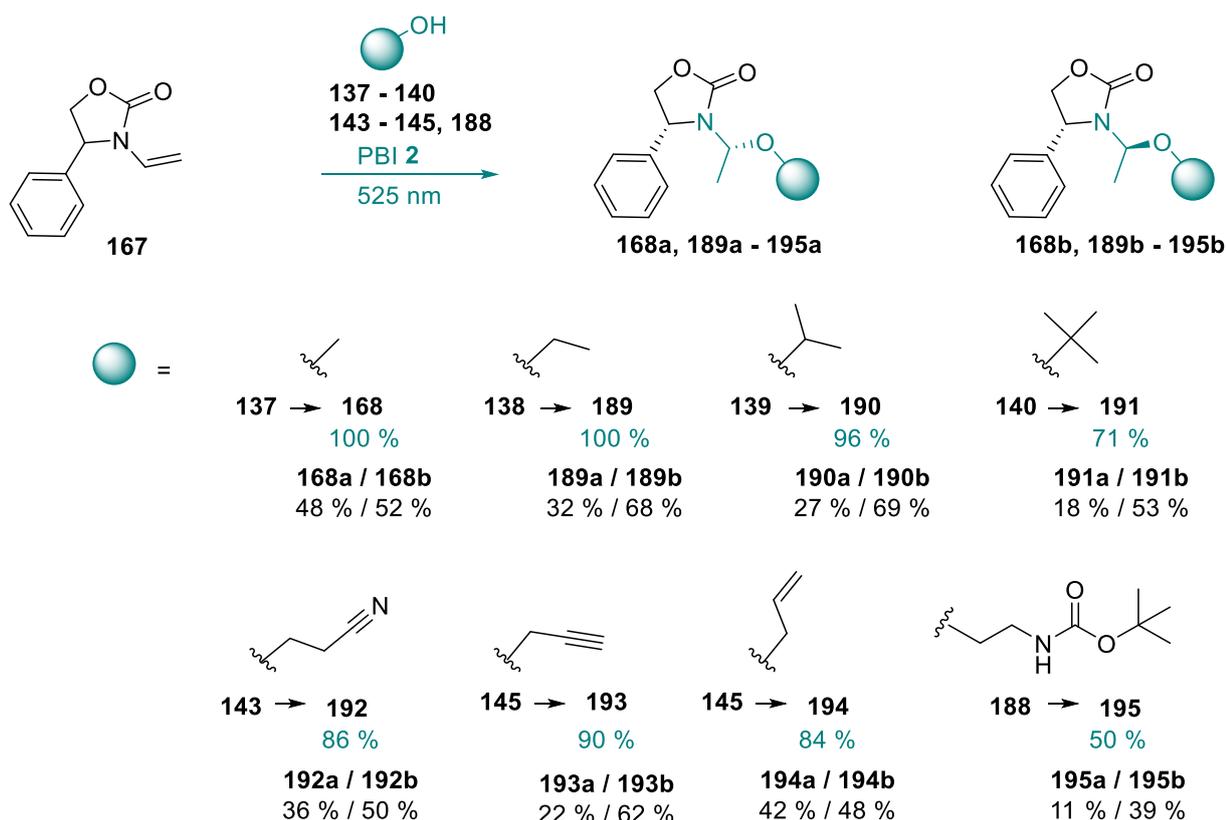
Weiterführend wurden die ethylsubstituierten Enamide **182** - **184**^[153, 154] eingesetzt (Abbildung 20). Dabei konnte das Boc-substituierte Substrat **182** in 57 % bzw. 100 % mit PBI **1** bzw. PBI **2** in das entsprechende *N,O*-Acetal **185** überführt werden. Die beiden Substrate **183** und **184** mit einer Benzoyl- bzw. einer Phenylgruppe dagegen führen bei beiden Photokatalysatoren lediglich zum Amid **186** sowie **187**. Hierfür ist vermutlich die mangelnde Stabilisierung des Radikalkations durch die Ethyl-Gruppe verantwortlich, sodass anstelle der Addition eine Abspaltung erfolgt. Dabei führt Substrat **184** mit beiden Photokatalysatoren in quantitativem Umsatz zum Amid, während Substrat **183** durch PBI **2** zu lediglich zu 67 % zum Amid umgesetzt wird. Durch PBI **1** wird dabei eine noch geringere Ausbeute von 10 % erhalten. Dies lässt wiederum auf eine schlechtere Aktivierung des Substrates durch den PBI-Katalysator **1** schließen.



PBI 2			PBI 1	
Acetal	Amid		Acetal	Amid
185 100 %			185 57 %	
	186 67 %			186 10 %
	187 100 %			187 100 %

Abbildung 20 Photokatalytische Umsetzung der ethylsubstituieren Enamide **182** - **184** mit PBI **2** (links, grün) und PBI **1** (rechts, rot). Angegeben sind die jeweiligen Ausbeuten an Amid bzw. Acetal.

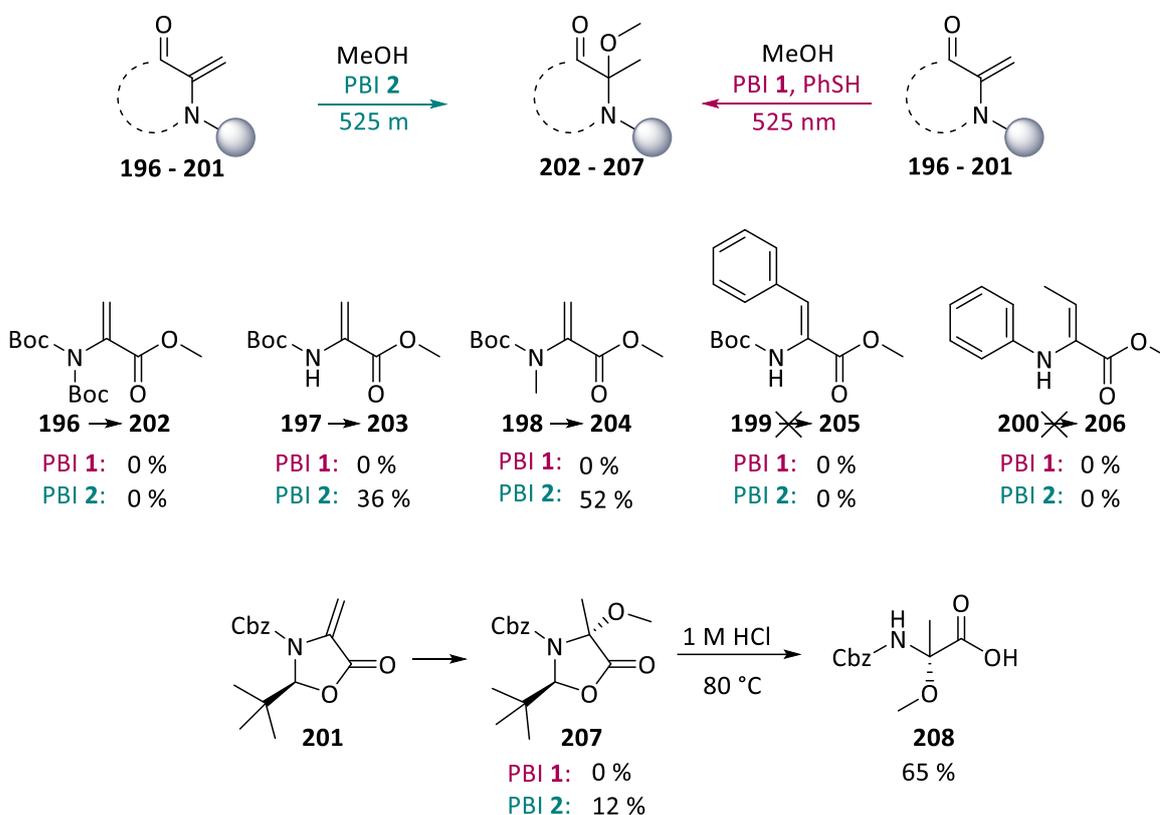
Nachfolgend sollten verschiedene Alkohole an Enamid **167** addiert werden, um einerseits den sterischen Einfluss des Alkohols zu untersuchen und andererseits verschiedene funktionelle Gruppen einführen zu können (Schema 17). Daher wurden zunächst die Alkohole **137 – 140**, **143 – 145** und **188** unterschiedlichen sterischen Anspruchs eingeführt. Hierbei ist eine Abnahme der Ausbeute mit zunehmendem sterischem Anspruch zu beobachten. Während Methanol (**137**) und Ethanol (**138**) quantitativ zum Produkt führen, wird mit Isopropanol (**139**) noch 96 % Ausbeute und mit *tert*-Butanol (**140**) nur noch 71 % erhalten. Bei genauerer Betrachtung der gebildeten Produkte, fällt auf, dass zwei verschiedene Regioisomere entstehen. Während das eingesetzte Substrat **167** ein *S*-konfiguriertes Stereozentrum aufweist, entsteht bei Addition des Alkohols ein weiteres Stereozentrum an der Stelle, an welcher der Alkohol addiert. Diese lassen sich NMR-spektroskopisch unterscheiden. Bei der Produktverteilung zeigt sich kein 1:1 Gemisch der diastereomeren *R,R*- (**a**) und *R,S*-Produkte (**b**) sondern stets ein geringer Überschuss zu Gunsten des *R,S*-Isomers (**b**). Diese Bevorzugung nimmt mit sterischem Anspruch stetig zu.



Schema 17 Photokatalytische Addition von Alkohol **137 – 140**, **143 – 145** und **188** verschiedener sterischer Hinderung und funktioneller Gruppen an Enamid **167**. Angegeben sind die Ausbeuten an Acetal (grün) sowie deren Anteil an *R,R*- bzw. *R,S*-Acetal (schwarz).

Durch Verwenden der Alkohole **143** – **145** und **188** ist deutlich zu erkennen, dass auf diesem Weg auch eine Vielzahl an funktionellen Gruppen eingeführt werden kann. Sowohl Nitrile, Propargyle als auch Allyle können dabei in Ausbeuten von 84 - 90 % zu den entsprechenden Produkten **168** und **189** – **195** überführt werden. Die Boc Gruppe von Alkohol **188** kann ebenfalls eingebracht werden, jedoch in geringerer Ausbeute von 50 %, was auf die größere sterische Hinderung zurückzuführen ist. Auch hier zeigt sich wiederum ein Diastereomerenüberschuss zu Gunsten des *R,S*-Isomers **b**, der mit zunehmender sterischer Hinderung zunimmt.

Um die Anwendung der Katalysmethode weiter auszubauen, sollten im folgenden verschiedene Dehydroaminosäuren der Katalyse unterzogen werden (Schema 18). Hierdurch sollten funktionalisierte Aminosäurederivate entstehen, welche vor allem für pharmazeutische Anwendung relevant sein können.

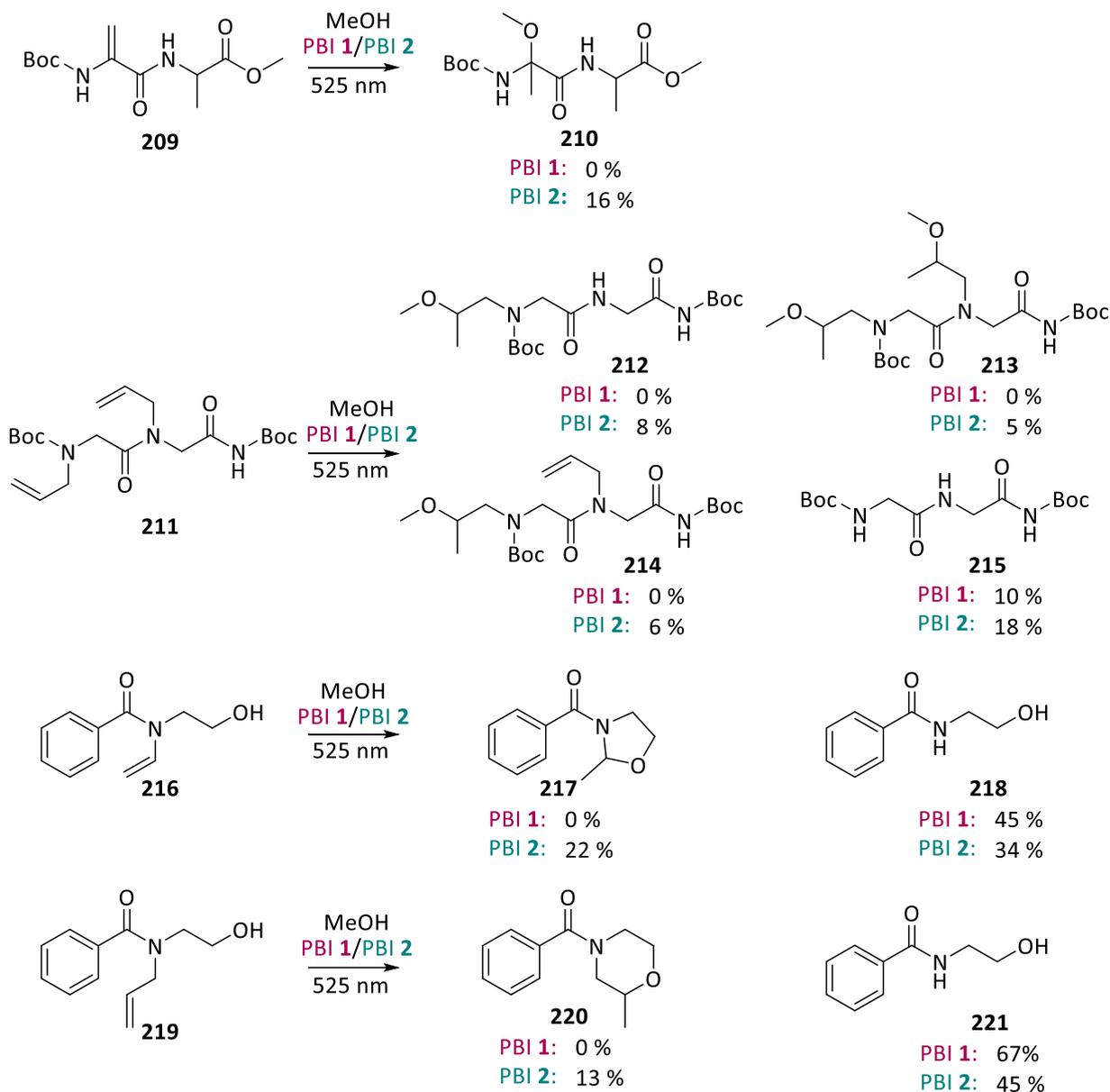


Schema 18 Photoredoxkatalytische Addition von Methanol an die Dehydroaminosäure **196** - **201**. Angegeben sind die Ausbeuten unter Verwendung von PBI 1 (rot) und PBI 2 (grün).

Zunächst wurden die drei Dehydroalaninderivate **196** – **201**^[155] eingesetzt. Während die zweifach Boc-substituierte Aminosäure **196** weder mit PBI **1** noch mit PBI **2** zu Umsätzen führt, wurden bei Aminosäure **197** mit PBI **2** 36 % des methoxyfunktionalisierten Alanins erhalten. Mit PBI **1** konnte kein Umsatz generiert werden. Dies lässt sich mit dem geringfügig höheren Oxidationspotential des PBIs **2** begründen und dem, verglichen zu den zuvor eingesetzten Enamiden, erhöhten Potential der Dehydroaminosäure **197** von $E_{ox}(197/197^{+}) = 2,00$ V. Somit ist an dieser Stelle ein Katalysator höheren Oxidationspotentials notwendig. Die Aminosäure **198** mit einem Boc- und einem Methyl-Substituenten kann dagegen mit PBI **2** in einer Ausbeute von 52 % zu Produkt **204** umgesetzt werden. Der Einsatz von PBI **1** führt auch hier zu keinem Umsatz. Dagegen können die substituierten Dehydroalanine **199** und **200** von keinem der beiden Katalysatoren umgesetzt werden. Dies wiederum steht in Einklang zu vorherigen Beobachtungen, bei welchen stets nur endständige Doppelbindungen in der Katalyse zu einer Umsetzung führen.

Weiterhin führt das cyclische Aminosäurederivat **201** in der Katalyse mit 12 % zum gewünschten methoxysubstituierten Produkt **207**. Trotz einer geringen Ausbeute von 12 % ist das Substrat **201** von besonderem Interesse, da es in einer Folgereaktion mit Salzsäure den Zyklus öffnet, und so zu der Verbindung **208** mit Enantiomerenüberschuss führt.

Um weitere Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen, wurden nachfolgend die funktionalisierte Aminosäure in Form des Peptids **209** eingesetzt (Schema 19). Hier konnte Produkt **210** in einer Ausbeute von 16 % erhalten werden. Wegen der geringen Ausbeute wurde weiterführend das Peptoid **211** in die Katalyse eingesetzt. Hierbei wurde ein Gemisch von Produkten mit unterschiedlich häufig addierten Methoxy-Gruppen (**212**, **213**) und entsprechenden Amiden (**214**, **215**) erhalten.



Schema 19 Photoredoxkatalytische Addition von Methanol an die anwendungsorientierten Substrate **209**, **211**, **216** und **219**. Angegeben sind die Ausbeuten unter Verwendung von PBI 1 (rot) und PBI 2 (grün).

Weiterhin sollte die Katalyse intramolekular erfolgen. Hierfür wurden die beiden Substrate **216**^[156] und **219** der Katalyse unterzogen. Dabei konnte das vinylsubstituierte Substrat **216** in 22 % Ausbeute zum entsprechenden cyclischen Produkt **217** führen. Jedoch bildet sich hierbei auch das Nebenprodukt **218**. Dies bestätigt die Erwartung, da dieses Substrat eine hohe Ähnlichkeit zu Substrat **183** hat, welches quantitativ zum entsprechenden Amid **184** umgesetzt wird. Auch hier kann der Ethanol-Substituent das aktivierte Radikalkation nicht ausreichend stabilisieren, so dass eine Abspaltung nicht vermieden werden kann. Bei Substrat **219** zeigt sich dieses Verhalten in Folge der allylischen Doppelbindung noch stärker. Das cyclische Produkt **220** kann lediglich in einer Ausbeute von 13 % erhalten werden, während das Amid **221** in 45 %iger Ausbeute erhalten wird. Bei beiden

Substraten kann das PBI **1** nur zum jeweiligen Amid führen und nicht zum gewünschten cyclischen Produkt **217** bzw. **220**. Das Produkt **220** ist besonders wegen seiner Ähnlichkeit zu Morphinoderivaten von besonderem Interesse. Durch Umsetzen dieser Substrate konnte ein erster Schritt für die synthetische Anwendung dieser photokatalytischen Methode gemacht werden.

Insgesamt konnte eine photokatalytische Methode nicht nur zur Umwandlung von Enamiden sondern auch von Dehydroalaninderivaten zu nicht-natürlichen Aminosäuren entwickelt werden. Gleichzeitig konnte mit PBI **2** die photokatalytische Synthese von *N,O*-Acetalen ohne die Zugabe eines Additivs erfolgreich umgesetzt sowie im Vergleich zu PBI **1** höhere Ausbeuten generiert werden. Dagegen wird mit PBI **1** eine höhere Selektivität zum *N,O*-Acetal erreicht.

6. Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit die PBI-Katalysatoren **1** und **2** synthetisiert und anschließend sowohl optisch als auch elektrochemisch charakterisiert werden (Abbildung 21).

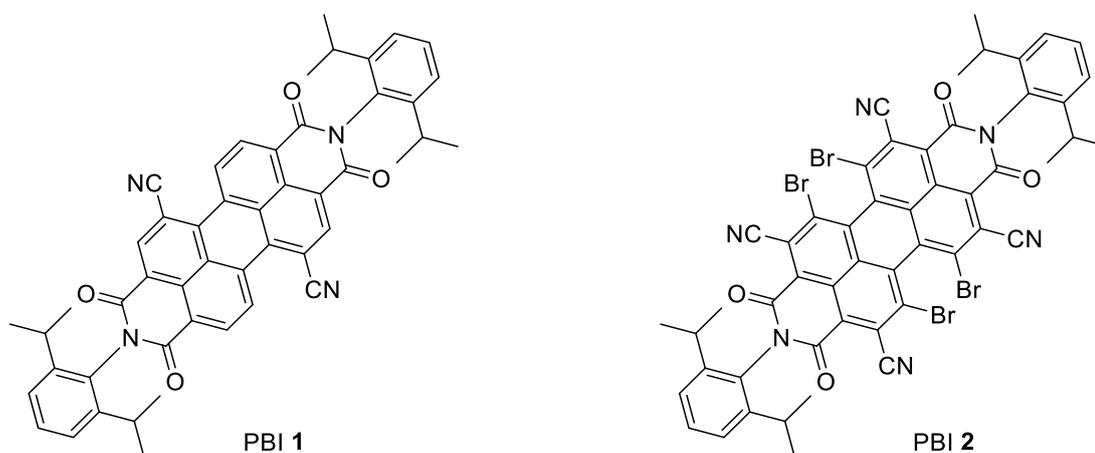
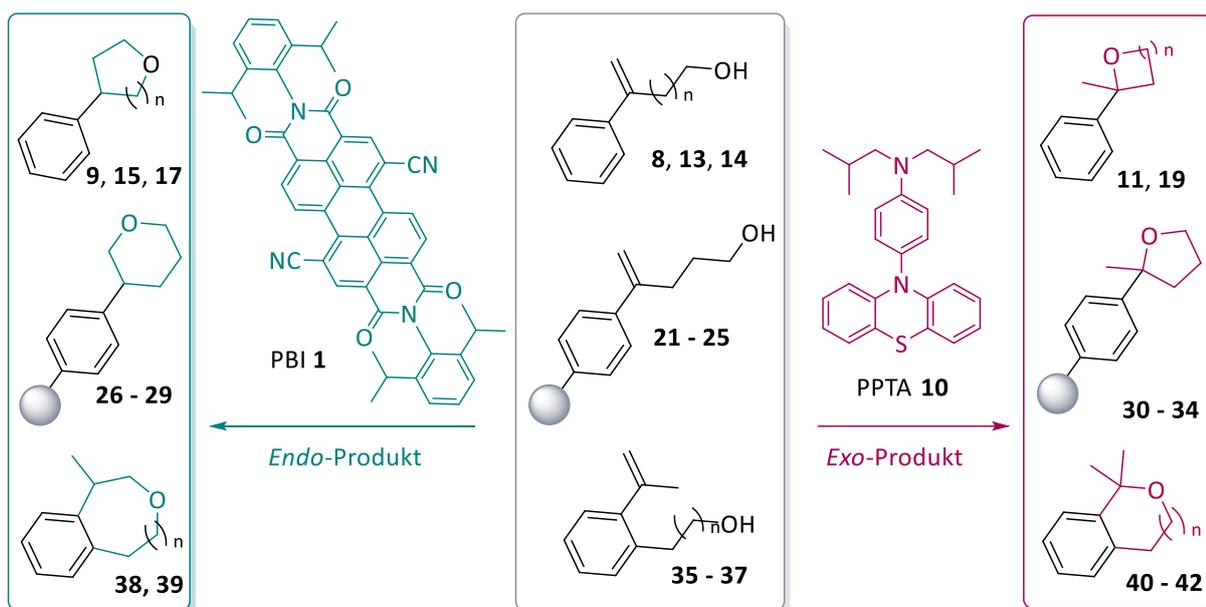


Abbildung 21 Synthetisierte und charakterisierte PBI-Katalysatoren **1** und **2**.

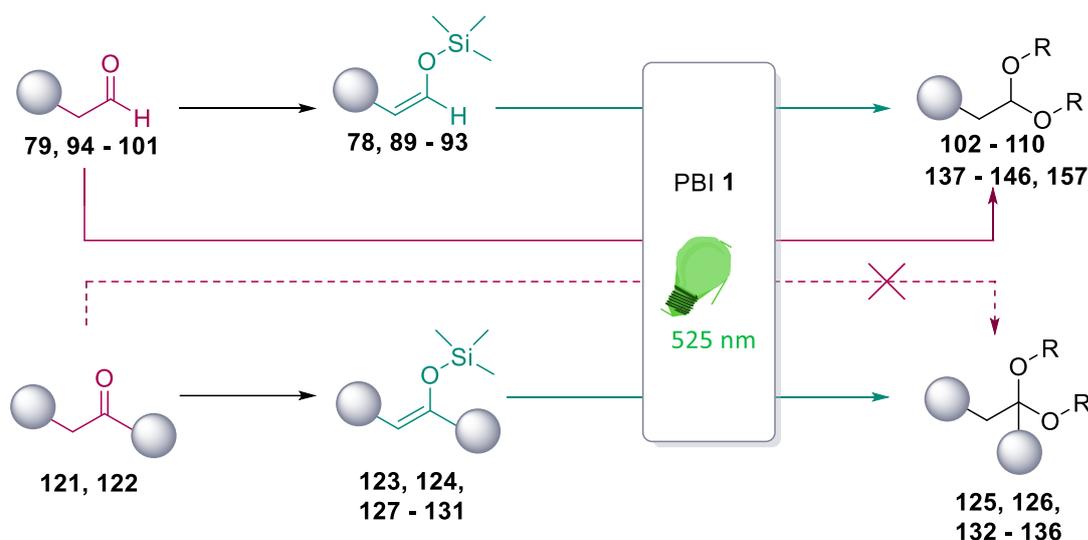
Gleichzeitig konnte für die beiden Farbstoffe PBI **1** und PBI **2** das photokatalytische Potential in der organischen Synthesechemie aufgezeigt werden. Dabei wurden wichtige Struktur motive von Naturstoffen sowie wichtige Ausgangsverbindungen der organischen Synthese wie Oxaheterozyklen, *O,O*-Acetale, *N,O*-Acetale oder derivatisierte α -Aminosäuren dargestellt.

Durch den PBI-Katalysator **1** konnten bisher bekannte Alkoxylierungen um intramolekulare Cyclisierungen erweitert werden (Schema 20). Hierbei zeigte sich eine *endo*-Selektivität unter Verwendung des Katalysators PBI **1**. Gleichzeitig konnte das *exo*-Produkt in Zusammenarbeit mit Dr. Fabian Weick unter Verwendung des PPTA-Katalysators **10** zugänglich gemacht werden. Auf diese Weise konnte eine einfache photoredoxkatalytische Methode zur Darstellung cyclischer Ether erarbeitet werden. Diese ist sowohl auf unterschiedliche Ringgrößen als auch auf verschiedene funktionelle Gruppen übertragbar. Ebenso konnten im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Naturstoffsynthese und Pharmazeutika interessante, benzokondensierte Substrate umgesetzt werden.



Schema 20 Photoredoxkatalytische *endo/exo*-selektive Cyclisierung von Hydroxystyrolen mit PBI 1 (links, grün) und PPTA 10 (rechts, rot).

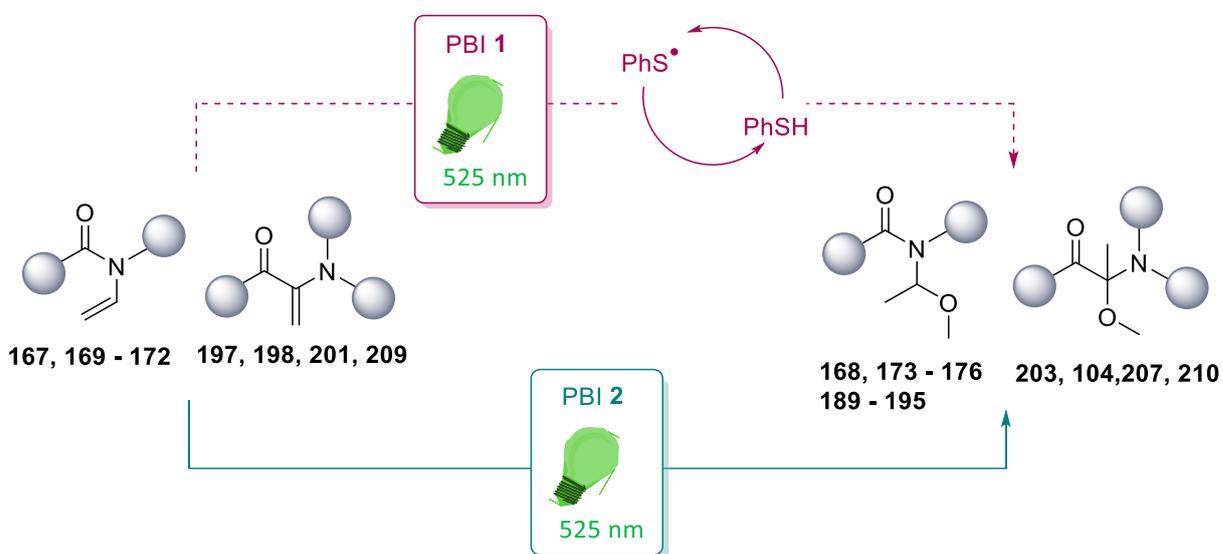
Weiterhin konnte eine milde, säurefreie Methode zur Acetalisierung von Aldehyden und Silylenolethern der entsprechenden Carbonylverbindungen unter Verwendung von photoredoxkatalytischen Methoden entwickelt werden (Schema 21). Hierbei war es mit PBI 1 möglich, Aldehyde in ihre Acetale ohne Zugabe von Additiven zu überführen. Allerdings wurden hierbei die entsprechenden Ester in nennenswerter Ausbeute als Nebenprodukt erhalten. Durch den alternativen Ansatz über die entsprechenden Silylenolether konnten diese minimiert und die Acetal-Ausbeuten insgesamt gesteigert werden. Zusätzlich konnten Silylenolether von Ketonen in ihre Ketale umgesetzt werden, während Ketone selbst nicht als Substrate für die Photokatalyse definiert werden konnten.



Schema 21 Photoredoxkatalysierte Acetalisierung von Aldehyden und deren Silylenolethern sowie Ketalisierung von Silylenolethern aus Ketonen.

Weiterhin konnten sowohl bei der direkten Acetalisierung der Aldehyde als auch beim Überführen der Silylenolether in deren Acetale ein breites Substratspektrum mit verschiedenen funktionellen Gruppen aufgezeigt werden. Hierbei sind vor allem säurelabile Gruppen wie Boc oder Allyl hervorzuheben, da diese bei herkömmlichen, säurekatalysierten Methoden nicht erhalten werden können.

In einem weiteren Projekt wurden neben *O,O*-Acetalen auch *N,O*-Acetale photoredoxkatalytisch synthetisiert (Schema 22). Auch diese stellen wichtige Motive in Naturstoffen und der organischen Synthese dar. Für diese Synthese wurde der PBI-Katalysator **2** dargestellt. Dieser weist ein höheres Oxidationspotential auf als PBI **1** und ist daher in der Lage, Substrate höheren Potentials zu oxidieren. Die Reaktivität der Substrate wurde im Hinblick auf die Substituenten am Stickstoff der Enamide und des verwendeten Alkohols untersucht. Mit dem PBI-Katalysator **1** ist nicht nur die Zugabe von Thiophenol nötig, sondern es werden auch im Vergleich mit PBI **2** geringere Ausbeuten erzielt. Dafür erfolgt jedoch eine selektive Umsetzung zum jeweiligen *N,O*-Acetal, während mit PBI **2** bei konjugierten Systemen Nebenprodukte in Form von zweifach alkoxylierten Verbindungen entstehen. Die Regioselektivität der Alkoholaddition zu den Enamiden wird durch den elektronenziehenden Substituenten am Stickstoff gesteuert. Durch PBI **2** war es zudem nicht nur möglich Enamide in ihre *N,O*-Acetale zu überführen, sondern auch Dehydroaminosäuren zu funktionalisieren.



Schema 22 Photoredoxkatalysierte Synthese von *N,O*-Acetalen aus Enamiden und Dehydroaminosäuren.

7. Experimentaltteil

7.1 Arbeitstechniken

Reagenzien und Lösungsmittel

Die für diese Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, ALFAR AESAR, CARL ROTH, JENA BIOSCIENCE, SIGMA ALDRICH, TCI, THERMOFISHER und VWR bezogen. Soweit nicht anders beschrieben, wurden diese ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die für die Synthese verwendeten Lösungsmittel wurden mindestens in der Qualitätsstufe „*pro analysi*“ (p.a.) verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden von ACROS ORGANIC bezogen und über Molekularsieb sowie unter Argonatmosphäre gelagert. Für Aufarbeitungen wurden mit Ausnahme von Dichlormethan und n-Hexan technische Lösungsmittel verwendet. Dichlormethan und n-Hexan wurden vor Benutzung destilliert.

Deuterierte Lösungsmittel wurden von EURISOTOP bezogen.

Allgemeine Reaktionsführung

Luft- und/oder wasserempfindliche Reaktionen wurden unter Schlenktechnik durchgeführt. Dafür wurden die verwendeten Glasgeräte mehrfach im Hochvakuum mit einem Heißluftfön ausgeheizt und nach Abkühlen mit Argon (5.0 Linde, 99.999 % rein) geflutet. Feststoffe wurden im Argongegenstrom zugegeben, Flüssigkeiten und Lösungsmittel wurden mittels Kunststoffspritzen und Kanülen zugesetzt. Reaktionen bei 0 °C wurden auf einem Eis-/Wasserbad durchgeführt. Tiefere Temperaturen wurden mit einer Kältemischung von Trockeneis in Isopropanol (-78 °C) erreicht.

Dünnschichtchromatographie

Zur Reaktionskontrolle wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminium-Platten der Firma MERCK verwendet (60 F₂₅₄ Kieselgel, Schichtdicke 0,25 mm). Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm (Fluoreszenzlöschung). Zur chemischen Auswertung wurden verschiedene Färbelösungen verwendet, in welche die DC-Platten eingetaucht und anschließend durch Erhitzen visualisiert wurden:

- Kaliumpermanganat-Lösung (1,0 g KMnO₄, 2,5 g K₂CO₃, 0,1 g NaOH, 100 mL H₂O)
- Ninhydrin-Lösung (3,0 g Ninhydrin in 200 mL EtOH)

Säulenchromatographie

Für die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde Kieselgel mit einer Porengröße von 60 Å und einer Partikelgröße von 40 – 60 µm der Firma SIGMA ALDRICH verwendet. Die Säule wurde im Laufmittel gepackt, das zu reinigende Rohprodukt im Laufmittel gelöst und aufgetragen. Anschließend wurde das Rohprodukt mit Seesand (reinst, mit HCl gereinigt) der Firma BERND KRAFT bedeckt.

Belichtungsexperimente

Die Belichtungsexperimente erfolgten in einem speziellen Aufbau, gefertigt durch die feinmechanische Werkstatt der UNIVERSITÄT REGENSBURG und der Werkstatt des physikalischen Instituts am KIT.

Es handelt sich um eine gekühlte Metallhalterung mit sechs Steckplätzen für Schlenkrohre. Dabei findet die Kühlung der Metallhalterung mit einem LAUDA Alpha R8 Thermostat statt. An der Unterseite der Metallhalterung befindet sich an jedem Steckplatz eine Aussparung für eine LED. Die LEDs sind als 6er Array auf einem Aluminiumkühlkörper von RS-ONLINE angebracht. Die Belichtung der photokatalytischen Reaktionen fand in Schlenkrohren mit Glasstopfen und PTFE-Schliff Fett unter Argon statt. Die Reaktionsgemische wurden durch einen externen Magnetrührer gerührt. Zur Belichtung wurden high-power LEDs von LUMITRONIX verwendet. Folgende Wellenlängen wurden verwendet:

- Nichia NVSU233B SMD-LED, 1450 mW, $\lambda_{Em} = 365$ nm
- Osram Oslon SSL 120 SMD-LED $\lambda_{Em} = 525$ nm
- Osram Oslon SSL 150 SMD-LED, 1 W, $\lambda_{Em} = 660$ nm

Katalysatoren und Substrate wurden vor den Belichtungsexperimenten als Stammlösungen in MeCN oder MeOH bereitgestellt. Flüchtige Reagenzien wurden direkt unter Argongegenstrom in die Reaktionsgefäße gegeben. Die entsprechenden Volumina der Stammlösungen wurden unter Gegenstrom in die Schlenkrohre gegeben, eingedampft und die Schlenkrohre dann unter Argonatmosphäre gesetzt.

Die Untersuchung der Belichtungslösungen erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Zur Ausbeutebestimmung wurde 1,1,2,2-Tetrachlorethan als NMR-Standard (5.90 ppm, s, 2H) verwendet. Die Isolation der Photoprodukte wurde durch säulenchromatographische Aufreinigung erzielt.

7.2 Analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie

Die Analysen mittels Kernspinresonanz wurden an einem BRUKER *Avance 400* (400 MHz ^1H -NMR, 101 MHz ^{13}C -NMR) und BRUKER *Avance 500* (500 MHz ^1H -NMR, 126 MHz ^{13}C -NMR) durchgeführt. Zur Auswertung der Spektren wurde die *Software MestrelNova* und TopSpin 4.1.3 verwendet. Für die Probenvorbereitung wurden ca. 5 - 10 mg der Substanz in 0,4 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst und in ein Probenröhrchen ($\varnothing = 5$ mm) überführt. Die chemischen Verschiebungen δ werden in *parts per million* (ppm) angegeben und wurden entsprechend der Empfehlung der IUPAC auf Tetramethylsilan (TMS) als externen Standard referenziert. Zur internen Referenzierung wurden die Signale der unvollständig deuterierten Lösungsmittel verwendet:

- | | | |
|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| ○ CDCl_3 | ^1H -NMR: d = 7,26 ppm | ^{13}C -NMR: d = 77,16 ppm |
| ○ DMSO-d_6 | ^1H -NMR: d = 2,50 ppm | ^{13}C -NMR: d = 39,52 ppm |
| ○ $\text{CD}_3\text{OD-d}_4$ | ^1H -NMR: d = 3,31 ppm | ^{13}C -NMR: d = 49,00 ppm |

Die Werte der Kopplungskonstanten ^nJ wurden ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hertz [Hz] und die Anzahl der Bindungen, über die die jeweilige Kopplung stattfindet als hochgestellter Index n angegeben. Die Multiplizität der Signale wurden wie folgt angegeben: s \triangleq Singulett, d \triangleq Dublett, t \triangleq Triplett m \triangleq Multipllett. Die Signale wurden unter Zuhilfenahme von ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, COSY, ^{13}C HMBC und ^{13}C HSQC Spektren zugeordnet.

Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrischen Messungen wurden von der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie (IOC) durchgeführt. Für die Elektronensprayionisation (ESI) wurde eine *Q Exactive Orbitrap* mit einer *LTQ Orbitrap XL* von THERMO FISHER SCIENTIFIC verwendet. Für die Ionisation mittels *electron impact* (EI) oder *fast atomic bombardment* (FAB) wurde ein *Finnigan MAT 95* Spektrometer verwendet. Die Signale wurden als Masse/Ladungsverhältnis (m/z) angegeben und das Molekülion als $[\text{M}]^+$ oder in protonierter Form als $[\text{M}+\text{H}]^+$ oder $[\text{M}-\text{H}]^+$ im Positivmodus charakterisiert. Die Auswertung erfolgte durch die Software *Xcalibur*.

Cyclovoltametrie (CV)

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem Aufbau bestehend aus Potentiostat, Glaszelle mit Teflonschraubdeckel und drei Elektroden (Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode) der Firma OSSILA durchgeführt. Eine Platinscheibe ($\varnothing = 2$ mm) diente als Arbeitselektrode und ein Platindraht ($\varnothing = 0.5$ mm) als Gegenelektrode. Eine nicht-wässrige Ag/Ag^+ Elektrode mit einem

Silberdraht in einer 0.01 M AgNO₃-Lsg. in MeCN wurde als Referenzelektrode verwendet. Jede Messung fand in 20 mL einer 0.05 M TBAPF₆-Lsg. statt. Die Lösung wurde in der Glaszelle durch Einleitung eines Argon-Stroms und Spülen für 15 min vom Sauerstoff befreit. Hierzu wurde ein kleiner Teflon-Schlauch in die Lösung getaucht und ein konstanter Argon-Strom gewährleistet. Vor jedem Messvorgang wurde dieser Schlauch aus der Lösung gezogen, um zu verhindern, dass das Sprudeln für Verwirbelungen sorgt, welche die Messung stören. Der Argon-Strom blieb dabei konstant, um einen Argon-Überdruck in der Zelle und somit den Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten. Ferrocen diente als Referenz für die Potentialmessungen. Die erhaltenen Cyclovoltogramme wurden gegen Ferrocen als internen Standard referenziert und nach Addison *et al.* unter Verwendung eines Umrechnungsfaktors von 380 mV in das SCE-Referenzsystem überführt.

Optische Spektroskopie

Die optische Untersuchung der hergestellten Substanzen erfolgte in Quarzglaszuvetten der Firma STARNA (Schichtdicke 1 cm, Probenvolumen 1 mL oder 0,5 mL) bei einer Temperatur von 20 °C. Dabei wurden alle Spektren mithilfe eines Blindwertes basislinienkorrigiert.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden bei 20 °C an einem Fluoromax-4 der Firma Jobin-Yvon - HORIBA mit einem Haake AC200 Thermostat der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Die Software FluorEssence v3.5 diente zur Aufnahme der Spektren, welche gegen die Ramanstreuung des reinen Lösungsmittels basislinienkorrigiert wurden. Die Eichung des Fluoreszenzspektroskops erfolgte über den Ramanpeak von Wasser. Folgende Parameter wurden bei den Messungen verwendet: increment: 1,00 nm, increment time: 0,2 s, Integration time: 0,10 s, Temperatur: 20 °C.

UV/Vis-Spektroskopie

Für UV/Vis- Spektren wurde ein Lambda 750 der Firma Perkin Elmer mit einem PTP 6+6 Peltierelement und einem CorioTM CD Thermostat der Firma Julaabo verwendet. Alle Spektren wurden gegen das Absorptionsspektrum der verwendeten Lösungsmittel basislinienkorrigiert. Folgende Parameter wurden dabei verwendet: SBW: 2.0 nm, Durchschnittszeit 0,1 s, Datenintervall: 1,0, Lampenwechsel 319,2 nm und Temperatur: 20 °C.

7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

7.3.1 Synthese von Olefinen mittels Wittig-Reaktion

Die Reaktionsführung erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Es wurden 1,20 Äquiv. Methylphosphoniumbromid in trockenem THF suspendiert und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 1,20 Äquiv. N-Butyllithium-Lsg. (2,5 M in n-Hexan) langsam unter Rühren hinzugegeben. Das Gemisch wurde bei 0 °C für 30 min gerührt, dann wurde 1,00 Äquiv. des korrespondierenden Ketons in wasserfreiem THF hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lsg. beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wodurch das Rohprodukt als gelbes Öl erhalten wurde. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel.

7.3.2 Synthese von Silylenolethern von Aldehyden

Unter Argonatmosphäre wurde 1,00 Äquiv. des entsprechenden Aldehyds zu einer Lösung von Triethylamin (2,40 Äquiv.) und TMS-Cl (1,20 Äquiv.) in DMF gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 22 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Diethylether verdünnt und je zweimal mit 3 M HCl, gesättigter NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch oder mittels Vakuumdestillation aufgereinigt.

7.3.3 Synthese von Silylenolethern von Ketonen

Unter Argonatmosphäre wurde 1,00 Äquiv. des entsprechenden Ketons zu einer Lösung von Triethylamin (2,40 Äquiv.) und TMS-Cl (1,20 Äquiv.) gegeben. Anschließend wurde langsam eine Lösung von Natriumiodid (1,20 Äquiv.) in Acetonitril zugegeben und das Reaktionsgemisch 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Eiswasser wurde die wässrige Phase dreimal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch oder mittels Vakuumdestillation aufgereinigt.

7.3.4 Photokatalytische *Endo*-Cyclisierungen

Die Experimente wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. In einem üblichen Aufbau wurden Stammlösungen des Substrats (123 μmol , 1,00 Äquiv.) und des PBI-Katalysators **1** (5 mol%) in ein Schlenkrohr gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das Gefäß wurde unter leichtem Argongegenstrom geöffnet und 2 mL trockenes Acetonitril sowie Thiophenol (15,0 μmol , 12 mol%) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei 25 °C mit 525 nm bestrahlt.

7.3.5 Photokatalytische Umsetzung von Silylenolethern und Aldehyden

Die Experimente wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. In einem üblichen Aufbau wurden Stammlösungen des Substrats (40,0 μmol , 1,00 Äquiv.) und des PBI-Katalysators **1** (5 mol%) in ein Schlenkrohr gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das Gefäß wurde unter leichtem Argongegenstrom geöffnet und 2 mL eines 1:3 Gemisches von trockenem MeOH und trockenem Acetonitril wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 65 h bei 25 °C mit 525 nm bestrahlt.

7.3.6 Photokatalytische Umsetzung von Silylenolethern mit verschiedenen Alkoholen

Die Experimente wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. In einem üblichen Aufbau wurden Stammlösungen des Substrats (40,0 μmol , 1,00 Äquiv.) und des PBI-Katalysators **1** (5 mol%) in ein Schlenkrohr gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das Gefäß wurde unter leichtem Argongegenstrom geöffnet und 2 mL trockenes Acetonitril sowie der entsprechende Alkohol (20,0 Äquiv.) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 65 h bei 25 °C mit 525 nm bestrahlt.

7.3.7 Photokatalytische Umsetzung von Enamiden und Dehydroaminosäurederivaten

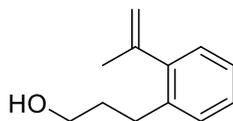
Die Experimente wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. In einem üblichen Aufbau wurden Stammlösungen des Substrats (40,0 μmol , 1,00 Äquiv.) und des PBI-Katalysators **1** bzw. **2** (5 mol%) in ein Schlenkrohr gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das Gefäß wurde unter leichtem Argongegenstrom geöffnet und 2 mL eines 1:3 Gemisches von trockenem MeOH und trockenem Acetonitril sowie Thiophenol (12 mol%) als Additiv im Falle von Photokatalysator **1** zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 65 h bei 25 °C mit 525 nm bestrahlt.

7.3.8 Photokatalytische Umsetzung von Enamiden mit verschiedenen Alkoholen

Die Experimente wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. In einem üblichen Aufbau wurden Stammlösungen des Substrats (40,0 μmol , 1,00 Äquiv.) und des PBI-Katalysators **2** (5 mol%) in ein Schlenkrohr gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das Gefäß wurde unter leichtem Argongegenstrom geöffnet und 2 mL trockenes Acetonitril sowie der entsprechende Alkohol (20,0 Äquiv.) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 65 h bei 25 °C mit 525 nm bestrahlt.

7.4 Synthesen

Substrat 8



C₁₂H₁₆O
176,1201

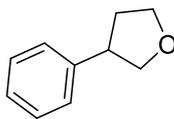
Unter Argon-Atmosphäre wurde eine Lösung von 3,49 g 1-Brom-2-isopropenylbenzol (20,0 mmol, 1,00 Äquiv.) in 60 mL trockenem THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. 14,0 ml einer 1,6 M n-BuLi- Lösung in Hexan (22,0 mmol, 1,00 Äquiv.) wurde langsam zugetropft und die Lösung für 90 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 1,68 ml Oxetan (30,0 mmol, 1,50 Äquiv.) zugetropft und die Lösung weitere 30 min bei -78 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur gebracht wurde, wurde gesättigte NH₄Cl-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan 4:1 EE). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1,53 g (8,69 mmol, 43 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7,24 – 7,04 (m, 2H); 5,19 (s, 1H); 4,85 (s, 1H); 3,67 (q, J = 6,1 Hz, 2H); 2,76 – 2,67 (m, 2H); 2,05 (s, 3H); 1,92 – 1,80 (m, 2H); 1,30 (t, J = 5,5 Hz, 1H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) 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: berechnet [M]: 176,1201 gefunden [M-OH]⁺: 159,1166.

Photoprodukt 15



$C_{10}H_{12}O$
148,0888 g/mol

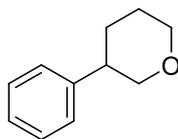
Das Photoprodukt **15** wurde aus **13** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 16 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7,33 – 7,29 (m, 2H); 7,27 – 7,20 (m, 3H); 4,19 – 4,12 (m, 1H); 4,11 – 4,04 (m, 1H); 3,96 – 3,89 (m, 1H); 3,73 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H); 3,45 – 3,36 (m, 1H); 2,42 – 2,33 (m, 1H); 2,05 – 1,97 (m, 1H).

^{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.

EI-MS: berechnet [M]: 148,1 gefunden $[M-OH]^+$: 147,7.

Photoprodukt 9



$C_{11}H_{14}O$
162,1045 g/mol

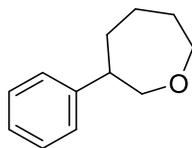
Das Photoprodukt **9** wurde aus **8** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 88 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7,25 – 7,20 (m, 2H); 7,16 – 7,11 (m, 3H); 3,95 – 3,87 (m, 2H); 3,41 – 3,27 (m, 2H); 2,83 – 2,73 (m, 1H); 2,00 – 1,91 (m, 1H); 1,75 – 1,59 (m, 3H).

^{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.

EI-MS: berechnet [M]: 162,1 gefunden $[M-OH]^+$: 161,8.

Photoprodukt 17



$C_{12}H_{16}O$
176,1201 g/mol

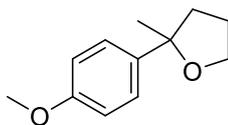
Das Photoprodukt **17** wurde aus **14** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 43 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7,26 – 7,19 (m, 3H); 7,14 (d, J = 6,6 Hz, 2H); 3,89 – 3,84 (m, 1H); 3,78 – 3,72 (m, 2H); 3,59 – 3,51 (m, 1H); 2,90 (tt, J = 4,5; 9,5 Hz, 1H); 1,99 – 1,92 (m, 1H); 1,88 – 1,81 (m, 2H); 1,78 – 1,70 (m, 2H); 1,65 – 1,56 (m, 1H).

^{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.

EI-MS: berechnet [M]: 176,1 gefunden $[M-OH]^+$: 176,8.

Photoprodukt 30



$C_{12}H_{16}O_2$
192,1150 g/mol

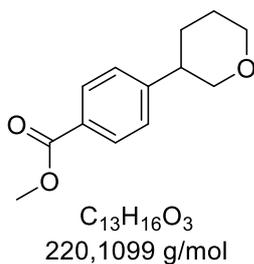
Das Photoprodukt **30** wurde aus **25** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,33 (dt, $J = 2,0; 8,7$ Hz, 2H); 6,87 (dt, $J = 2,2; 8,6$ Hz, 2H); 4,04 – 3,97 (m, 1H); 3,94 – 3,87 (m, 1H); 3,80 (s, 3H); 2,23 – 2,15 (m, 1H); 2,04 – 1,94 (m, 2H); 1,87 – 1,76 (m, 1H); 1,52 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (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.

EI-MS: berechnet [M]: 192,1 gefunden [M+ - CH_3]: 177,0.

Photoprodukt 29



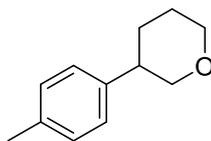
Das Photoprodukt **29** wurde aus **24** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 61 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,91 (d, J = 8,3 Hz, 2H); 7,22 (d, J = 8,3 Hz, 2H); 4,11 – 3,86 (m, 2H); 3,83 (s, 3H); 3,46 – 3,19 (m, 2H); 3,01 – 2,77 (m, 1H); 2,09 – 1,92 (m, 1H); 1,80 – 1,59 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (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.

EI-MS: berechnet [M]: 220,1 gefunden $[\text{M}]^+$: 221,0.

Photoprodukt 26



$C_{12}H_{16}O$
176,1201 g/mol

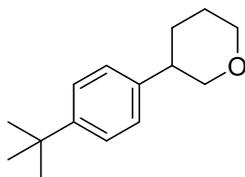
Das Photoprodukt **26** wurde aus **21** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 45 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,12 (s, 4H); 4,08 – 3,84 (m, 2H); 3,55 – 3,22 (m, 2H); 2,96 – 2,72 (m, 1H); 2,32 (s, 3H); 2,09 – 1,91 (m, 1H); 1,89 – 1,67 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (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.

EI-MS: berechnet [M]: 176,1 gefunden $[M]^+$: 175,8.

Photoprodukt 27



$C_{15}H_{22}O$
218,1671 g/mol

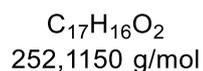
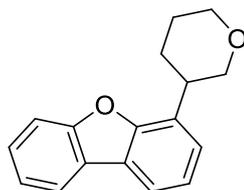
Das Photoprodukt **27** wurde aus **22** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 62 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,26 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,07 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 3,98 – 3,88 (m, 2H); 3,43 – 3,25 (m, 2H); 2,81 – 2,71 (m, 1H); 2,03 – 1,93 (m, 1H); 1,73 – 1,59 (m, 3H); 1,23 (s, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 149,53; 139,69; 127,12; 125,49; 74,07; 68,33; 42,57; 34,54; 31,50; 30,53; 26,41.

EI-MS: berechnet [M]: 218,2 gefunden $[M]^+$: 218,0.

Photoprodukt 28



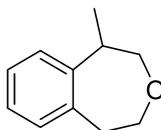
Das Photoprodukt **28** wurde aus **23** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 68 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,94 (d, J = 7,6 Hz, 1H); 7,82 (dd, J = 6,8; 2,1 Hz, 1H); 7,59 (d, J = 8,2 Hz, 1H); 7,46 (t, J = 8,1 Hz, 1H); 7,39 – 7,27 (m, 3H); 4,23 – 4,13 (m, 1H); 4,11 – 4,03 (m, 1H); 3,66 (t, J = 10,7 Hz, 1H); 3,62 – 3,48 (m, 2H); 2,20 – 2,13 (m, 1H); 2,11 – 1,99 (m, 1H); 1,97 – 1,85 (m, 1H); 1,84 – 1,75 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (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.

EI-MS: berechnet [M]: 252,1 gefunden $[\text{M}]^+$: 252,0.

Photoprodukt 38



$C_{11}H_{14}O$
162,1045 g/mol

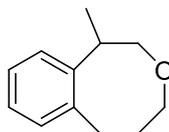
Das Photoprodukt **38** wurde aus **35** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 63 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,23 – 7,08 (m, 4H); 3,93 (ddd, $J = 2,2; 6,6; 11,9$ Hz, 1H); 3,80 – 3,74 (m, 2H); 3,74 – 3,69 (m, 1H); 3,22 (ddd, $J = 2,2; 9,0; 15,6$ Hz, 1H); 3,09 (qdd, $J = 2,1; 5,0; 7,4$ Hz, 1H); 2,94 (ddd, $J = 1,6; 6,6; 15,6$ Hz, 1H); 1,40 (d, $J = 7,4$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (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.

EI-MS: berechnet $[M]$: 162,1 gefunden $[M]^+$: 161,8.

Photoprodukt 39



$C_{12}H_{16}O$
176,1201 g/mol

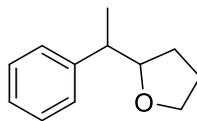
Das Photoprodukt **39** wurde aus **36** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 22 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,23 (dd, $J = 1,8; 4,5$ Hz, 2H); 7,20 – 7,10 (m, 2H); 3,80 (dd, $J = 4,2; 11,4$ Hz, 1H); 3,65 – 3,52 (m, 2H); 3,46 – 3,33 (m, 1H); 3,20 (t, $J = 11,2$ Hz, 1H); 3,00 (td, $J = 3,4; 13,3$ Hz, 1H); 2,74 (dt, $J = 4,0; 13,6$ Hz, 1H); 2,02 – 1,92 (m, 1H); 1,75 – 1,62 (m, 1H); 1,26 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (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.

EI-MS: berechnet [M]: 176,1 gefunden $[M]^+$: 175,8.

Photoprodukt 18



$C_{12}H_{16}O$
176,1201 g/mol

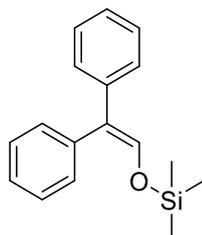
Das Photoprodukt **18** wurde aus **14** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 52 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7,33 – 7,24 (m, 3H); 7,20 (t, J = 7,0 Hz, 2H); 4,00 – 3,94 (m, 1H); 3,83 – 3,76 (m, 1H); 3,72 – 3,66 (m, 1H); 2,85 – 2,77 (m, 1H); 1,98 – 1,92 (m, 1H); 1,84 – 1,77 (m, 2H); 1,61 – 1,57 (m, 1H); 1,27 (d, J = 7,1 Hz, 3H).

^{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.

EI-MS: berechnet [M]: 176,1 gefunden $[M]^+$: 176,8.

Substrat 92



C₁₇H₂₀OSi
268,1283 g/mol

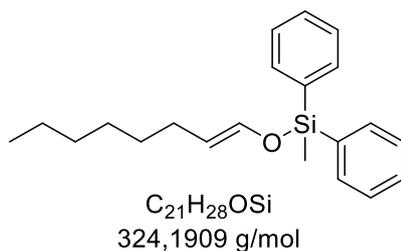
Das Substrat **92** wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.2 aus **98** dargestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 83 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7,43 – 7,38 (m, 2H); 7,34 – 7,27 (m, 4H); 7,27 – 7,18 (m, 4H); 6,69 (s, 1H); 0,24 (s, 9H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 141,02; 138,47; 138,04; 130,09; 128,72; 128,34; 127,89; 126,58; 126,47; 124,34; 0,28.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 268,1283 gefunden [M+H]⁺: 269,2217.

Substrat 88



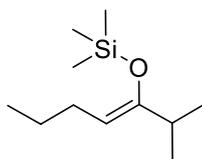
Das Substrat **88** wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.2 aus **79** dargestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 65 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,73 – 7,65 (m, 4H); 7,47 – 7,34 (m, 6H); 6,24 (dt, $J = 11,9$; 1,3 Hz, 1H); 5,08 (dt, $J = 11,9$; 7,5 Hz, 1H); 1,86 – 1,76 (m, 2H); 1,32 – 1,15 (m, 8H); 1,07 (s, 3H); 0,86 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 140,34; 138,87; 135,64; 135,55; 133,28; 133,23; 129,98; 129,92; 127,84; 127,81; 112,16; 110,86; 31,97; 31,83; 30,43; 29,80; 29,25; 28,76; 27,33; 26,72; 23,96; 22,87; 22,80; 19,47; 19,39; 14,29; 14,25.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 324,1909 gefunden $[M+H]^+$: 325,2045.

Substrat 127



$C_{11}H_{24}OSi$
200,1596 g/mol

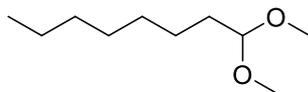
Das Substrat **127** wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.3 dargestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 56 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 4,46 (t, $J = 6,9$ Hz, 1H); 2,15 (p, $J = 7,0$ Hz, 1H); 2,09 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H); 1,98 – 1,91 (m, 1H); 1,59 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H); 1,43 (tt, $J = 8,5; 7,2$ Hz, 1H); 1,32 (dp, $J = 14,4; 7,3$ Hz, 2H); 1,03 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H); 0,90 (td, $J = 7,3; 1,8$ Hz, 3H); 0,21 – 0,15 (m, 9H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 155,05; 143,73; 108,84; 104,80; 33,70; 31,09; 28,85; 26,91; 22,57; 22,44; 21,74; 20,10; 17,95; 17,19; 13,30; 13,26.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 200,1596 gefunden $[M+H]^+$: 201,1668.

Photoprodukt 83



$C_{10}H_{22}O_2$
174,1620 g/mol

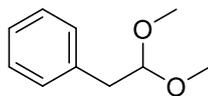
Das Photoprodukt **83** wurde aus **78** bzw. **79** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % bzw. 59 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4,35 (t, J = 5,8 Hz, 1H); 3,31 (s, 6H); 1,63 – 1,54 (m, 2H); 1,40 – 1,19 (m, 10H); 0,87 (t, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 104,60; 53,45; 52,58; 32,51; 31,79; 29,45; 29,38; 29,27; 29,23; 24,62; 22,60; 22,51; 14,09.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 174,1620 gefunden [M+H]⁺: 175,1327.

Photoprodukt 104



$C_{10}H_{14}O_2$
166,0994 g/mol

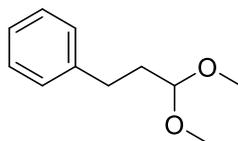
Das Photoprodukt **104** wurde aus **90** bzw. **95** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 93 % bzw. 64 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,33 – 7,27 (m, 2H); 7,28 – 7,20 (m, 3H); 4,55 (t, $J = 5,6$ Hz, 1H); 3,35 (s, 6H); 2,92 (d, $J = 5,7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 164,47; 137,18; 129,56; 128,47; 126,52; 105,48; 53,48; 39,81.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 166,0994 gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 167,1066.

Photoprodukt 103



$C_{11}H_{16}O_2$
180,1150 g/mol

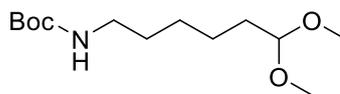
Das Photoprodukt **103** wurde aus **89** bzw. **94** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 82 % bzw. 64 % erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,25 – 7,17 (m, 2H); 7,12 (td, $J = 7,6; 1,4$ Hz, 3H); 4,30 (t, $J = 5,7$ Hz, 1H); 3,26 (s, 6H); 2,68 – 2,52 (m, 2H); 1,90 – 1,76 (m, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 141,76; 128,53; 126,01; 103,88; 52,81; 34,22; 31,00.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 180,1550 gefunden [M-H]⁺: 179,1066.

Photoprodukt 108



$C_{13}H_{27}NO_4$
261,1940 g/mol

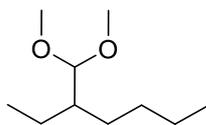
Das Photoprodukt **108** wurde aus **93** bzw. **99** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 75 % bzw. 65 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4,50 (s, 1H); 4,34 (t, J = 5,7 Hz, 1H); 3,31 (s, 6H); 3,10 (q, J = 6,8 Hz, 2H); 1,64 – 1,55 (m, 2H); 1,51 – 1,45 (m, 2H); 1,44 (s, 10H); 1,34 (td, J = 8,8; 7,8; 3,3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 155,98; 104,45; 79,06; 52,68; 40,51; 32,42; 30,03; 28,43; 26,66; 24,31.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 261,1940 gefunden [M+H]⁺: 262,1841.

Photoprodukt 106



$C_{10}H_{22}O_2$
174,1620 g/mol

Das Photoprodukt **106** wurde aus **91** bzw. **97** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt.

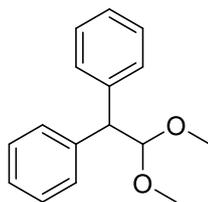
Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % bzw. 100 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 4,15 – 4,11 (m, 2H); 3,41 – 3,29 (m, 6H); 2,16 (ddd, $J = 8,0; 5,4; 2,7$ Hz, 1H); 1,70 – 1,60 (m, 3H); 1,51 – 1,42 (m, 3H); 1,35 – 1,17 (m, 8H); 0,91 – 0,86 (m, 16H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 107,73; 53,58; 41,66; 29,38; 28,32; 22,92; 22,01; 21,47; 14,04; 11,61.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 174,1620 gefunden $[M+H]^+$: 175,0754.

Photoprodukt 107



$C_{16}H_{18}O_2$
242,1307 g/mol

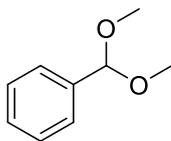
Das Photoprodukt **107** wurde aus **92** bzw. **98** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % bzw. 98 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,34 – 7,23 (m, 8H); 7,23 – 7,14 (m, 2H); 4,99 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H); 4,23 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H); 3,31 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 141,27; 128,85; 128,50; 126,59; 106,64; 54,71; 54,19.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 242,1307 gefunden $[\text{M-H}]^+$: 241,2217.

Photoprodukt 105



$C_9H_{12}O_2$
152,0837 g/mol

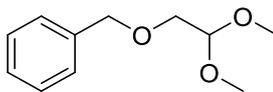
Das Photoprodukt **105** wurde aus **96** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 83 % erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7,47 – 7,43 (m, 2H); 7,41 – 7,30 (m, 3H); 5,40 (s, 1H); 3,34 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 138,19; 128,59; 128,34; 126,82; 103,32; 52,86.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 152,0837 gefunden [M+H]⁺: 153,0774.

Photoprodukt 110



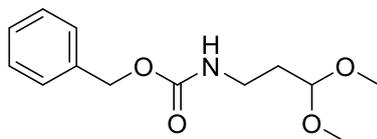
$C_{11}H_{16}O_3$
196,1099 g/mol

Das Photoprodukt **110** wurde aus **111** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 90 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7,35 (m, 5H); 4,58 (s, 2H); 4,55 (t, J = 5,2 Hz, 1H); 3,51 (d, J = 5,2 Hz, 2H); 3,39 (s, 6H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 196,1099 gefunden [M+H]⁺: 197,1367.

Photoprodukt 109



$C_{13}H_{19}NO_4$
253,1314 g/mol

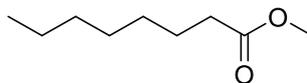
Das Photoprodukt **109** wurde aus **111** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 86 % erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,43 – 7,31 (m, 4H); 7,34 – 7,28 (m, 1H); 5,13 (bs, 1H); 5,09 (s, 2H); 4,42 (t, $J = 5,4$ Hz, 1H); 3,33 (s, 6H); 3,31 – 3,24 (m, 2H); 1,82 (q, $J = 6,1$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 156,48; 136,78; 128,64; 128,28; 128,22; 103,89; 66,72; 53,45; 37,16; 32,55.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 253,1314 gefunden $[M+H]^+$: 254,1385.

Photoprodukt 111



$C_9H_{18}O_2$
158,1307 g/mol

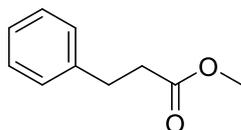
Das Photoprodukt **111** wurde aus **78** bzw. **79** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt.

Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0 % bzw. 22 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 3,66 (s, 3H); 2,30 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H); 1,73 – 1,53 (m, 2H); 1,38 – 1,11 (m, 8H); 0,87 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 158,1307 gefunden $[M+H]^+$: 159;1378.

Photoprodukt 112



$C_{10}H_{12}O_2$
164,0837 g/mol

Das Photoprodukt **112** wurde aus **89** bzw. **94** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt.

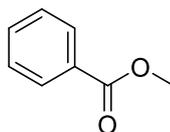
Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 16 % bzw. 15 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,34 – 7,26 (m, 2H); 7,21 (td, $J = 5,3; 3,0$ Hz, 3H); 3,67 (s, 3H); 3,01 - 2,90 (m, 2H); 2,64 (dd, $J = 8,5; 7,2$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 173,50; 140,66; 128,66; 128,42; 126,42; 51,77; 35,85; 31,09.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 164;0837 gefunden $[M+H]^+$: 165;0910.

Photoprodukt 113



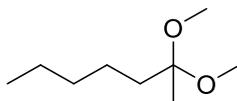
$C_8H_8O_2$
136,0524 g/mol

Das Photoprodukt **113** wurde aus **96** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 21 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7,94 – 7,82 (m, 2H); 7,43 – 7,35 (m, 1H); 7,32 – 7,22 (m, 2H); 3,76 (s, 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 136,0524 gefunden [M+H]⁺: 137,0597.

Photoprodukt 125



$C_9H_{20}O_2$
160,1463 g/mol

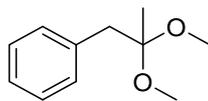
Das Photoprodukt **125** wurde aus **123** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % bzw. 59 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 3,17 (s, 6H); 1,63 – 1,53 (m, 2H); 1,29 – 1,25 (m, 6H); 1,24 (s, 3H); 0,98 – 0,81 (m, 3H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 101,89; 48,15; 36,64; 32,30; 24,04; 22,76; 21,10; 14,26.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 160,1463 gefunden $[M+H]^+$: 161,1326.

Photoprodukt 126



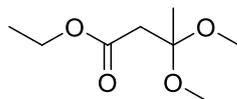
$C_{11}H_{16}O_2$
180,1150 g/mol

Das Photoprodukt **126** wurde aus **124** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 75 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7,31 – 7,26 (m, 3H); 7,20 (d, J = 7,9 Hz, 4H); 3,22 (s, 6H); 2,68 – 2,62 (m, 2H); 1,97 – 1,90 (m, 2H); 1,36 (s, 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 194,1307 gefunden [M+H]⁺: 195,1272.

Photoprodukt 134



$C_8H_{16}O_4$
176,1049 g/mol

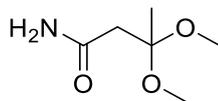
Das Photoprodukt **134** wurde aus **129** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 45 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 4,15 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H); 3,22 (s, 5H); 2,66 (s, 2H); 1,46 (s, 3H); 1,26 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 169,82; 99,96; 60,66; 48,55; 42,47; 21,94; 14,29.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 176,1049 gefunden [M-H]⁺: 175,0963.

Photoprodukt 136



$C_6H_{13}NO_3$
147,0895 g/mol

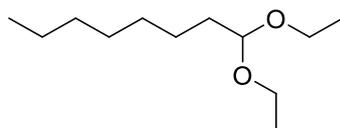
Das Photoprodukt **136** wurde aus **131** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.5 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 14 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 6,52 (s, 1H); 5,30 (s, 1H); 3,24 (s, 6H); 2,61 (s, 2H); 1,43 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 172,21; 99,85; 48,63; 44,63; 21,25.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 147,0895 gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 148,5705.

Photoprodukt 148



C₁₂H₂₆O₂
202,1933 g/mol

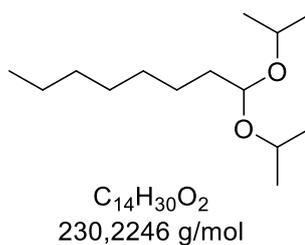
Das Photoprodukt **148** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 56 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4,41 (t, J = 5,8 Hz, 1H); 3,57 (dq, J = 9,4; 7,1 Hz, 2H); 3,42 (dq, J = 9,4; 7,0 Hz, 2H); 1,49 (s, 2H); 1,31 – 1,16 (m, 10H); 1,13 (t, J = 7,1 Hz, 6H); 0,85 – 0,77 (m, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 103,13; 60,96; 33,75; 31,95; 29,85; 29,60; 29,39; 24,92; 22,79; 15,51; 14,24; 1,17.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 202,1933 gefunden [M+H]⁺: 203,1622.

Photoprodukt 149



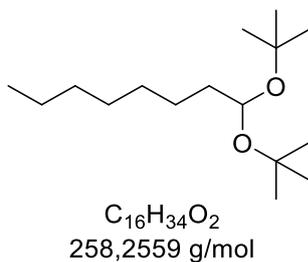
Das Photoprodukt **149** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 30 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4,53 (t, $J = 5,6$ Hz, 1H); 3,86 (hept, $J = 6,1$ Hz, 2H); 1,32 – 1,24 (m, 10H); 1,19 (d, $J = 6,2$ Hz, 6H); 1,14 (d, $J = 6,1$ Hz, 6H); 0,92 – 0,83 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 64,61; 44,07; 31,74; 29,27; 29,16; 25,52; 22,80; 22,23; 14,27; 1,17.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 230,2246 gefunden [M-H] $^+$: 229,2161.

Photoprodukt 150



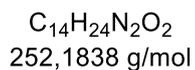
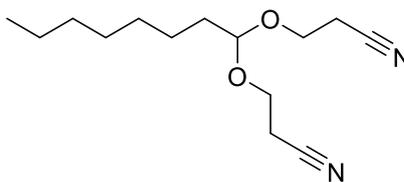
Das Photoprodukt **150** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 11 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 5,00 (hept, $J = 6,3$ Hz, 1H); 2,25 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H); 1,68 – 1,55 (m, 2H); 1,33 – 1,25 (m, 10H); 1,22 (d, $J = 6,3$ Hz, 6H); 0,92 – 0,85 (m, 3H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 103,13; 60,95; 33,75; 31,94; 29,60; 29,39; 24,92; 22,79; 15,50; 14,23.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 258,2559 gefunden $[M+H]^+$: 259,3974.

Photoprodukt 153



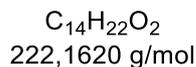
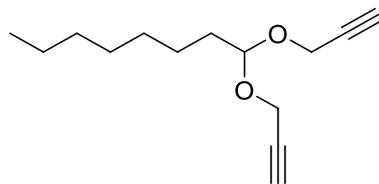
Das Photoprodukt **153** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 87 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4,79 (dd, $J = 6,0; 4,7$ Hz, 1H); 3,82 (dt, $J = 9,5; 6,2$ Hz, 1H); 3,57 (dt, $J = 9,4; 6,9$ Hz, 1H); 2,59 (td, $J = 6,7; 6,3; 2,1$ Hz, 2H); 1,26 (d, $J = 8,1$ Hz, 10H); 0,92 – 0,84 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 175,54; 97,62; 59,91; 36,23; 30,76; 28,68; 28,19; 23,29; 21,62; 17,95; 13,07,

HR-ESI-MS: berechnet $[M]$: 252,1838 gefunden $[M+H]^+$: 253,2159.

Photoprodukt 154



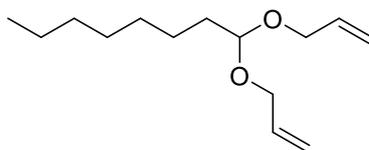
Das Photoprodukt **154** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 76 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 4,80 (t, $J = 5,7$ Hz, 1H); 4,60 (t, $J = 5,8$ Hz, 1H); 4,24 (dd, $J = 2,5$; 1,5 Hz, 4H); 4,20 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H); 3,33 (s, 2H); 2,41 (dt, $J = 5,9$; 2,4 Hz, 4H); 1,64 (td, $J = 14,5$; 6,2 Hz, 4H); 1,27 (d, $J = 10,4$ Hz, 20H); 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 102,94; 101,74; 79,95; 74,22; 53,15; 33,17; 32,77; 31,90; 29,44; 29,30; 24,56; 22,80; 14,20.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 250,1933 gefunden $[M-H]^+$: 249,1849.

Photoprodukt 155



C₁₄H₂₆O₂
226,1933 g/mol

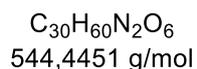
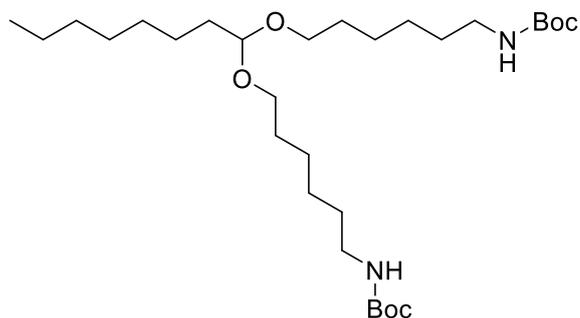
Das Photoprodukt **155** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 67 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 5,97 – 5,87 (m, 2H); 5,29 (dq, *J* = 17,2; 1,7 Hz, 2H); 5,16 (dq, *J* = 10,4; 1,5 Hz, 2H); 4,59 (t, *J* = 5,8 Hz, 1H); 4,48 (t, *J* = 5,8 Hz, 0H); 4,13 – 4,07 (m, 2H); 4,04 – 3,98 (m, 2H); 1,69 - 1,60 (m, 2H); 1,37 – 1,21 (m, 10H); 0,87 (t, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 134,97; 116,77; 102,38; 66,27; 33,52; 31,93; 29,48; 29,36; 24,87; 22,79; 14,23.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 226,1933 gefunden [M+H]⁺: 277,2005.

Photoprodukt 156



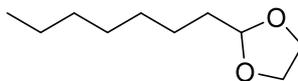
Das Photoprodukt **156** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 56 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 4,51 (s, 1H); 4,44 (t, J = 5,8 Hz, 0H); 3,64 (t, J = 6,5 Hz, 1H); 3,58 – 3,50 (m, 1H); 3,39 (dt, J = 9,4; 6,6 Hz, 0H); 3,11 (t, J = 6,6 Hz, 2H); 1,44 (s, 10H); 1,34 – 1,15 (m, 3H); 0,88 (td, J = 7,8; 7,0; 3,8 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 103,38; 65,50; 62,69; 40,70; 33,61; 32,76; 31,96; 30,24; 29,99; 29,59; 29,39; 28,58; 26,82; 26,52; 26,17; 25,69; 24,94; 22,84; 14,25; 1,17.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 530,4295 gefunden $[M+H]^+$: 265,1478.

Photoprodukt 157



$C_{10}H_{20}O_2$
172,1463 g/mol

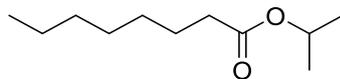
Das Photoprodukt **157** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4,77 (t, $J = 4,9$ Hz, 1H); 3,91 – 3,86 (m, 2H); 3,84 – 3,72 (m, 2H); 1,63 - 1,54 (m, 2H); 1,34 (m, $J = 10,0$; 2H); 1,29 – 1,13 (m, 8H); 0,85 – 0,77 (t, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 104,87; 64,98; 34,07; 31,89; 29,66; 29,36; 24,25; 22,79; 14,27.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 172,1463 gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 173,1527.

Photoprodukt 159



$C_{11}H_{22}O_2$
186,1620 g/mol

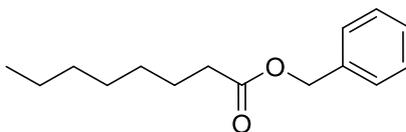
Das Photoprodukt **159** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 13 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 5,00 (hept, J = 6,3 Hz, 1H); 2,25 (t, J = 7,6 Hz, 2H); 1,69 – 1,51 (m, 2H); 1,36 - 1,24 (m, 8H); 1,22 (d, J = 6,3 Hz, 6H); 0,87 (t, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 173,63; 67,46; 34,88; 31,81; 29,08; 25,19; 22,74; 22,00; 14,20,

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 186,1620 gefunden [M+H]⁺: 187,1262.

Photoprodukt 162



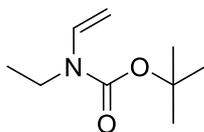
$C_{15}H_{22}O_2$
234,1620 g/mol

Das Photoprodukt **162** wurde aus **78** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.6 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 12 % erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,42 – 7,29 (m, 5H); 5,12 (s, 2H); 2,35 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,64 (q, $J = 7,3$ Hz, 2H); 1,37 – 1,18 (m, 10H); 0,93 – 0,82 (m, 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 234,1620 gefunden $[M+H]^+$: 235,2541.

Substrat 182



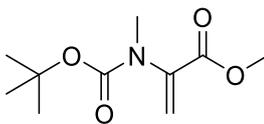
$C_9H_{17}NO_2$
171,1259 g/mol

Zu einer Lösung von 3,65 g (2-Bromphenyl)essigsäure (17,0 mmol, 1,00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (100 mL) wurde 3,26 g Boc_2O (14,2 mmol, 0,80 Äquiv.) und 3,23 g 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid-Hydrochlorid (EDC) (16,8 mmol, 0,95 Äquiv.) bei Raumtemperatur zugegeben und das Gemisch 2 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und das Ganze mit DCM extrahiert. Der Extrakt wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und konzentriert. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie ($CHCl_3/MeOH$, 100:1) gereinigt, um das Produkt (5,72 g, 89 %) als gelbes Öl zu erhalten.

Zu einer Lösung von 2,00 g des erhaltenen Produkts (5,29 mmol, 1,00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (100 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von 1,20 g MCPBA (5,55 mmol, 1,10 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (100 mL) bei 0 °C über 30 min zugegeben. Zu dem Gemisch wurde eine 10 %ige wässrige Lösung von $Na_2S_2O_3$ zugegeben, und das Gemisch 10 min lang bei gleicher Temperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan/EE, 1:4); um das Produkt als farbloses Öl (2,02 g, 97 %) zu erhalten.

Ein Gemisch von 1,00 g dieses Sulfoxid (2,54 mmol, 1,00 Äquiv.) und 1,07 g $NaHCO_3$ (12,7 mmol, 5,00 Äquiv.) in Xylol (200 mL) wurde 14 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit EE extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Hexan/ $AcOEt$, 2:1) gereinigt, um das Produkt (530 mg, 78%) als gelbe Kristalle zu erhalten.

Substrat 198



$C_{10}H_{17}NO_4$
215,1158 g/mol

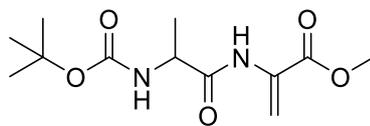
Es wurden 3,30 g Natriumhydrid (138 mmol, 10,0 Äquiv.) in kleinen Portionen zu einer Lösung der entsprechenden Boc-geschützten Aminosäure (13,8 mmol, 1,00 Äquiv.) und 19,6 g Methyljodid (138 mmol, 10,0 Äquiv.) in wasserfreiem THF (80 mL) bei 0 °C zugegeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden lang unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion wurde mit Wasser (15 mL) abgebrochen, EE (10 mL) zugegeben und das Gemisch unter vermindertem Druck eingengt. Das Konzentrat wurde mit Wasser (300 mL) verdünnt und mit EE (150 mL) gewaschen. Die wässrige Lösung wurde mit einer 5 %igen Zitronensäurelösung auf pH 3,5 angesäuert und mit EE (200 mL) extrahiert. Der Extrakt wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 86 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 5,96 (s, 1H); 5,46 (s, 1H); 3,38 (s, 4H); 3,12 (s, 3H); 1,43 (s, 10H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 169,35; 156,55; 141,00; 117,56; 81,59; 36,65; 28,08.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 215,1158 gefunden $[M+H]^+$: 216,2154.

Substrat 209



$C_{12}H_{20}N_2O_5$
272,1372 g/mol

Es wurden 1,50 g Boc-Alanin (6,97 mmol, 1,00 Äquiv.) in DCM/DMF 10:1 (50 mL auf 3 mmol) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde zunächst 3,31 g HATU (8,71 mmol, 1,25 Äquiv.) und dann 1,80 g DIPEA (13,9 mmol, 2,00 Äquiv.) gegeben. Anschließend wurden 1,44 g Methylester geschütztes Serin (8,71 mmol, 1,00 Äquiv.) gelöst in DCM/DMF 3:1 (10 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Dann wurde mit DCM verdünnt und je dreimal mit Wasser, Ammoniumchlorid, Natriumcarbonat und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Die eingeengte organische Phase wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, Methanol 5 %).

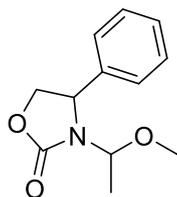
Anschließend wurde 2,00 g DBU (12,8 mmol, 0,10 Äquiv.) hinzugefügt und die erhaltene Mischung für 8 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und in EE aufgenommen. Dann wurde mit 1 M HCl und gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan/EE 4:1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3,09 g, 89 %) erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8,44 (bs, 1H); 6,60 (s, 1H); 5,92 (s, 1H); 4,95 (bs, 1H); 4,54 – 4,15 (m, 1H); 3,85 (s, 3H); 1,46 (s, 9H); 1,41 (d, 3H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 171,43; 164,28; 130,86; 109,19; 80,52; 52,89; 28,26; 17,97.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 272,1372 gefunden $[M+H]^+$: 273,1246,

Photoprodukt 168



$C_{12}H_{15}NO_3$
221,1052 g/mol

Das Photoprodukt **168** wurde aus **167** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % (RS:SS 48:50) erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,36 – 7,24 (m, 5H); 5,18 (q, $J = 6,3$ Hz, 1H); 4,81 (dd, $J = 9,1$; 5,4 Hz, 1H); 4,60 (t, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,10 (dd, $J = 8,7$; 5,4 Hz, 1H); 3,29 (s, 3H); 0,82 (d, $J = 6,2$ Hz, 3H).

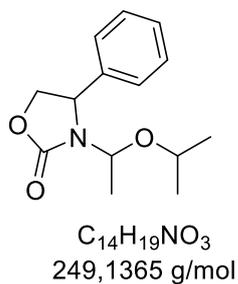
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 140,84; 129,17; 128,80; 126,60; 83,35; 70,94; 55,93; 55,71; 29,70.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 221,1052 gefunden $[M+H]^+$:220,0966.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,31 (s, 5H); 5,04 (t, $J = 6,3$ Hz, 1H); 4,83 (dd, $J = 9,0$; 6,7 Hz, 1H); 4,55 (t, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,15 (dd, $J = 8,8$; 6,7 Hz, 1H); 3,08 (s, 3H); 1,35 (d, $J = 6,1$ Hz, 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 221,1052 gefunden $[M+H]^+$:220,0966.

Photoprodukt 190



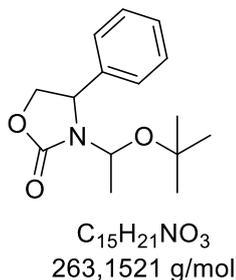
Das Photoprodukt **190** wurde aus **167** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.8 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 96 % (RS:SS 27:69) erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,47 – 7,30 (m, 5H); 5,45 (q, $J = 6,3$ Hz, 1H); 4,91 (dd, $J = 9,1; 5,5$ Hz, 1H); 4,62 (t, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,17 (dd, $J = 8,7; 5,5$ Hz, 1H); 3,74 (p, $J = 6,1$ Hz, 1H); 1,24 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H); 1,19 (d, $J = 6,0$ Hz, 3H); 0,86 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 164,43; 141,22; 129,27; 128,90; 127,00; 79,42; 71,09; 69,10; 55,76; 23,47; 21,77; 21,48.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 249,1365 gefunden $[M-H]^+$: 248,1279.

Photoprodukt 191



Das Photoprodukt **191** wurde aus **167** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.8 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 71 % (RS:SS 18:53) erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,33-7,26 (m, 5H); 5,18 (q, $J=6,27$; 1H); 4,81 (dd, $J=9,08$; 5,39; 1H); 4,60 (m, 1H); 4,10 (dd, $J=8,71$; 5,41; 1H); 1,20 (s, 9H); 0,82 (d, $J=6,22$; 3H).

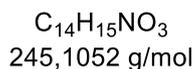
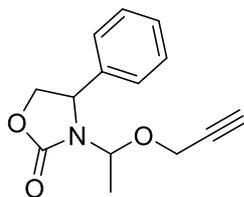
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 140,84; 129,17; 128,80; 126,60; 83,35; 70,94; 55,93; 55,71; 29,70,

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 263,1521 gefunden $[M+H]^+$: 264,1593.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,33-7,26 (m, 5H); 5,18 (q, $J=6,27$; 1H); 4,81 (dd, $J=9,08$; 5,39; 1H); 4,60 (m, 1H); 4,10 (dd, $J=8,71$; 5,41; 1H); 1,76 (s, 9H); 1,28 (d, $J=6,22$; 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 263,1521 gefunden $[M+H]^+$: 264,1592.

Photoprodukt 192



Das Photoprodukt **192** wurde aus **167** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.8 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 84 % (RS:SS 22:62) erhalten.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,44 – 7,30 (m, 5H); 5,48 (q, $J = 6,3$ Hz, 1H); 5,00 (dd, $J = 9,2; 5,2$ Hz, 1H); 4,67 (t, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,24 (dd, 2H); 4,15 (dd, 1H); 2,49 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H); 0,91 (d, $J = 6,4$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 158,93; 141,08; 129,35; 128,97; 126,88; 82,77; 79,74; 74,43; 71,11; 56,72; 55,82; 21,12.

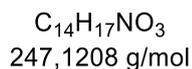
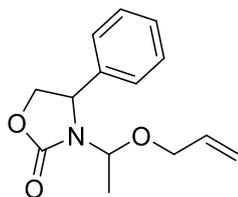
HR-ESI-MS: berechnet [M]: 245,1052 gefunden $[M+H]^+$: 246,0080.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,48 – 7,21 (m, 5H); 5,27 (q, $J = 6,2$ Hz, 1H); 4,84 (dd, $J = 9,0; 6,7$ Hz, 1H); 4,56 (t, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,15 (dd, $J = 8,9; 6,7$ Hz, 2H); 3,93 (ddd, $J = 80,9; 15,7; 2,4$ Hz, 1H); 2,26 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H); 1,39 (d, $J = 6,2$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 158,05; 139,21; 129,11; 127,14; 80,93; 79,34; 74,20; 70,59; 57,78; 55,26; 18,81.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 245,1052 gefunden $[M+H]^+$: 246,0080.

Photoprodukt 194



Das Photoprodukt **194** wurde aus **167** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.8 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 90 % (RS:SS 42:48) erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,47 – 7,29 (m, 1H); 5,93 (ddt, $J = 17,3; 10,4; 5,6$ Hz, 0H); 5,59 – 5,27 (m, 0H); 5,23 (dq, $J = 10,4; 1,4$ Hz, 0H); 4,91 (dd, $J = 9,1; 5,3$ Hz, 0H); 4,64 (t, $J = 8,9$ Hz, 0H); 4,16 (dd, $J = 8,7; 5,3$ Hz, 0H); 4,03 (tt, $J = 5,7; 1,4$ Hz, 0H); 0,90 (d, $J = 6,3$ Hz, 1H).

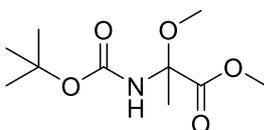
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 158,77; 140,91; 133,82; 129,12; 128,77; 126,74; 117,58; 81,56; 70,90; 69,30; 55,60; 20,92.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 247,1208 gefunden $[M-H]^+$: 246,0346.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,39 – 7,25 (m, 5H); 5,46 (ddt, $J = 16,4; 10,8; 5,4$ Hz, 1H); 5,20 (q, $J = 6,1$ Hz, 1H); 5,05 – 4,91 (m, 2H); 4,83 (dd, $J = 9,0; 6,4$ Hz, 1H); 4,55 (t, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,16 (dd, $J = 8,8; 6,4$ Hz, 1H); 3,93 – 3,51 (m, 2H); 1,37 (d, $J = 6,1$ Hz, 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 247,1208 gefunden $[M-H]^+$: 246,0346.

Photoprodukt 203



$C_{10}H_{19}NO_5$
233,1263 g/mol

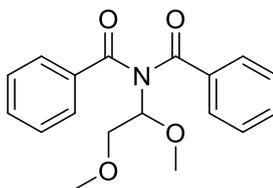
Das Photoprodukt **203** wurde aus **197** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0 % bzw. 36 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 3,73 (s, 3H); 3,22 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 1,56 (s, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 152,68; 87,20; 73,84; 59,26; 56,74; 28,08; 27,74.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 233,1263 gefunden $[M+H]^+$: 234,3264.

Photoprodukt 178



$C_{18}H_{19}NO_4$
313,1314 g/mol

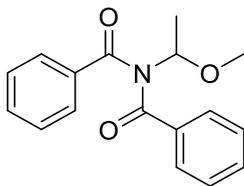
Das Photoprodukt **178** wurde aus **171** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 29 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,56 – 7,42 (m, 3H); 7,26 (s, 5H); 7,21 – 7,04 (m, 3H); 5,93 (dd, $J = 7,3$; 5,8 Hz, 1H); 4,06 (dd, $J = 10,0$; 7,4 Hz, 1H); 3,91 (dd, $J = 10,0$; 5,8 Hz, 1H); 3,62 (s, 3H); 3,38 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 173,97; 137,13; 132,00; 128,89; 128,25; 87,85; 71,04; 59,07; 57,68.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 313,1314 gefunden [M-H] $^+$: 312,1227.

Photoprodukt 175



$C_{17}H_{17}NO_3$
283,1208 g/mol

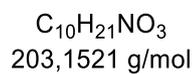
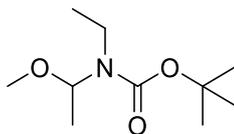
Das Photoprodukt **175** wurde aus **171** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 30 % bzw. 50 % erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7,63 – 7,44 (m, 1H); 7,26 (s, 3H); 7,23 – 7,10 (m, 1H); 6,03 – 5,86 (m, 1H); 3,56 (s, 1H); 1,74 (d, $J = 6,2$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 173,89; 137,27; 132,28; 128,94; 128,50; 86,32; 56,96; 20,00.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 283,1208 gefunden [M-H] $^+$: 282,1121.

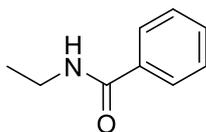
Photoprodukt 185



Das Photoprodukt **185** wurde aus **182** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 57 % bzw. 100 % erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5,35 (q, J = 6,17; 1H); 3,36 (s, 3H); 3,05 (qd, J = 7,28; 5,60; 2H); 1,00 (t, J = 7,27; 3H).

Photoprodukt 186



$C_9H_{11}NO$
149,0841 g/mol

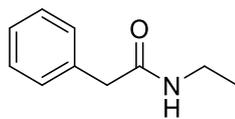
Das Photoprodukt **186** wurde aus **183** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 10 % bzw. 67 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,85 – 7,58 (m, 2H); 7,52 – 7,26 (m, 3H); 5,99 (bs, 1H); 3,44 (q, $J = 7,3$; 5,6 Hz, 2H); 1,19 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 131,80; 129,02; 127,27; 35,41; 15,40.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 149,0841 gefunden $[M+H]^+$: 150,0913.

Photoprodukt 187

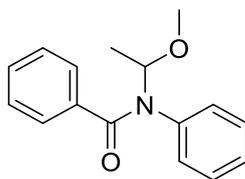


$C_{15}H_{22}O_2$
234,1620 g/mol

Das Photoprodukt **187** wurde aus **184** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 100 % bzw. 100 % erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7,70 - 7,68 (m, 2H); 7,45 - 7,37 (m, 3H); 5,99 (bs, 1H); 3,84 (s, 2H); 3,44 (qd, $J = 7,28; 5,60; 2\text{H}$); 1,19 (t, $J = 7,27; 3\text{H}$).

Photoprodukt 174



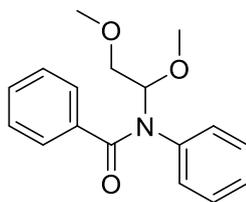
$C_{15}H_{22}O_2$
234,1620 g/mol

Das Photoprodukt **174** wurde aus **170** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 38 % bzw. 32 % erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7,63 – 7,44 (m, 1H); 7,26 (s, 3H); 7,23 – 7,10 (m, 1H); 6,03 – 5,86 (m, 0H); 3,56 (s, 1H); 1,74 (d, $J = 6,2$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 173,89; 137,27; 132,28; 128,94; 128,50; 86,32; 56,96; 20,00.

Photoprodukt 177



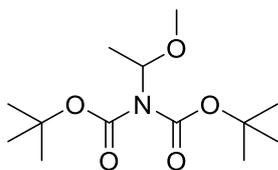
$C_{15}H_{22}O_2$
234,1620 g/mol

Das Photoprodukt **177** wurde aus **170** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0 % bzw. 24 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,56 – 7,42 (m, 3H); 7,26 (s, 5H); 7,21 – 7,04 (m, 3H); 5,93 (dd, $J = 7,3; 5,8$ Hz, 1H); 4,06 (dd, $J = 10,0; 7,4$ Hz, 1H); 3,91 (dd, $J = 10,0; 5,8$ Hz, 1H); 3,62 (s, 3H); 3,38 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 173,97; 137,13; 132,00; 128,89; 128,25; 87,85; 71,04; 59,07; 57,68.

Photoprodukt 176



$C_{13}H_{25}NO_5$
275,1733 g/mol

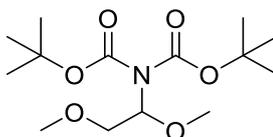
Das Photoprodukt **176** wurde aus **172** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 47 % bzw. 12 % erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5,35 (q, $J = 6,2$ Hz, 1H); 3,36 (s, 3H); 1,52 (s, 8H); 1,48 (d, 10H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 152,81; 99,37; 82,48; 56,03; 28,19; 20,25.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 275,1733 gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 274,1646.

Photoprodukt 179



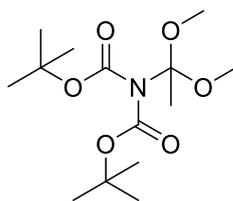
$C_{14}H_{27}NO_6$
305,1838 g/mol

Das Photoprodukt **179** wurde aus **172** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0 % bzw. 56 % erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5,35 (dd, $J = 6,7; 4,9$ Hz, 1H); 3,79 (dd, $J = 10,5; 6,7$ Hz, 1H); 3,67 (dd, $J = 10,5; 4,7$ Hz, 1H); 3,43 (d, $J = 0,7$ Hz, 3H); 3,38 (d, $J = 0,7$ Hz, 3H); 1,51 (d, $J = 0,7$ Hz, 18H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 305,1838 gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 306,1756.

Photoprodukt 181



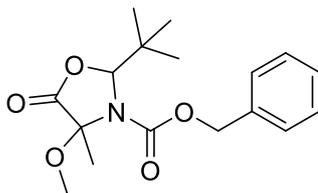
C₁₄H₂₇NO₆
305,1838

Das Photoprodukt **181** wurde aus **172** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0 % bzw. 13 % erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 5,35 (dd, *J* = 6,7; 4,9 Hz, 1H); 3,79 (dd, *J* = 10,5; 6,7 Hz, 1H); 3,67 (dd, *J* = 10,5; 4,7 Hz, 1H); 3,43 (d, *J* = 0,7 Hz, 3H); 3,38 (d, *J* = 0,7 Hz, 3H); 1,51 (d, *J* = 0,7 Hz, 18H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 305,1838 gefunden [M+H]⁺: 306,1756.

Photoprodukt 207



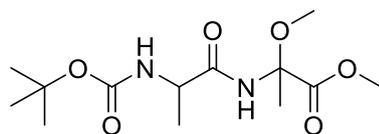
$C_{17}H_{23}NO_5$
321,1576 g/mol

Das Photoprodukt **207** wurde aus **201** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0 % bzw. 12 % erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7,42 – 7,25 (m, 1H); 5,48 (s, 0H); 5,13 (s, 0H); 3,30 (s, 1H); 1,19 (s, 1H); 0,90 (s, 2H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 321,1576 gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 322,1648.

Photoprodukt 210



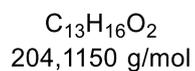
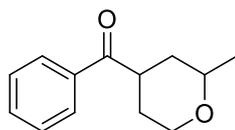
$C_{13}H_{24}N_2O_6$
304,1634 g/mol

Das Photoprodukt **210** wurde aus **209** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 16 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 5,18 (q, $J = 6,27$; 1H); 3,63 (s, 3H); 3,22 (s, 3H); 1,83 (s, 2H); 1,56 (s, 18H); 0,82 (d, $J = 6,22$; 3H).

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 304,1634 gefunden $[M+H]^+$: 304,1359.

Photoprodukt 220



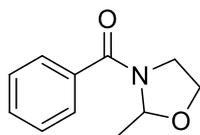
Das Photoprodukt **220** wurde aus **219** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 13 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,42 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H); 7,37 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,27 – 7,22 (m, 1H); 3,74 (d, $J = 11,5$ Hz, 1H); 3,50 (td, $J = 2,9; 11,4$ Hz, 1H); 2,31 (dt, $J = 3,5; 13,3$ Hz, 1H); 1,80 – 1,47 (m, 5H); 1,39 (s, 3H).

^{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.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 204,1150 gefunden $[M+H]^+$: 205,2567.

Photoprodukt 217



$C_{11}H_{13}NO_2$
191,0946 g/mol

Das Photoprodukt **217** wurde aus **216** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.7 dargestellt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 22 % erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7,42 – 7,38 (m, 2H); 7,35 – 7,30 (m, 2H); 7,22 (G, $J = 1,6; 7,3$ Hz, 1H); 4,06 – 3,99 (m, 1H); 3,95 – 3,88 (m, 1H); 2,25 – 2,16 (m, 1H); 2,06 – 1,94 (m, 2H); 1,86 – 1,77 (m, 1H); 1,53 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 148,30; 128,23; 126,45; 124,83; 84,39; 67,68; 39,62; 29,85; 25,90.

HR-ESI-MS: berechnet [M]: 191,0946 gefunden $[M+H]^+$: 192,1374.

8. Literaturverzeichnis

- [1] M. R. H. Ritchie, P. Rosado, in *Our world in data*, <https://ourworldindata.org/climate-change-aufgerufen-am-05.10.2023>.
- [2] C. Buschmann, K. Grumbach, *Physiologie der Photosynthese*, Springer Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [3] H. R. M. Roser, P. Rosado, in *Our world in data*, <https://ourworldindata.org/renewable-energy-aufgerufen-am-05.10.2023>.
- [4] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- [5] E. Reisner, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3694-3695.
- [6] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785-9789.
- [7] D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688-6699.
- [8] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. I. Belsler, A. v. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [9] M. Weiser, S. Hermann, A. Penner, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 568-575.
- [10] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293-465.
- [11] H. G. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, Thieme Stuttgart, **1983**.
- [12] L. Hintermann, *Cx bond formation* **2010**, 123-155.
- [13] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839-840.
- [14] H.-J. Freund, G. Wedler, *Lehr- und Arbeitsbuch physikalische Chemie, Vol. 7. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2018**.
- [15] E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182.
- [16] J. Franck, E. Dymond, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1926**, *21*, 536-542.
- [17] J. D. P. P. W. Atkins, J.J. Keeler, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2022**.
- [18] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 9. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [19] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [20] B. König, *Chemical photocatalysis, Vol. 2. Aufl.*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, **2020**.
- [21] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 8-16.
- [22] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166.
- [23] W. Ostwald, *Prinzipien der Chemie. Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher*, Salzwasser Verlag, Paderborn, **2020**.
- [24] L. D. Elliott, S. Kayal, M. W. George, K. Booker-Milburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14947-14956.
- [25] S. Ha, Y. Lee, Y. Kwak, A. Mishra, E. Yu, B. Ryou, C.-M. Park, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2509.
- [26] M. Sicignano, R. I. Rodríguez, J. Alemán, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 3303-3321.
- [27] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035-10074.
- [28] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190-7202.
- [29] D. Wöhrle, M. Tausch, W. Stohrer, K. Photochemie, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [30] J. Großkopf, T. Kratz, T. Rigotti, T. Bach, *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 1626-1653.
- [31] C. Michelin, N. Hoffmann, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 12046-12055.
- [32] A. Monguzzi, R. Tubino, F. Meinardi, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155122.
- [33] K. M. Solntsev, D. Huppert, N. Agmon, L. M. Tolbert, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 4658-4669.
- [34] J. D. Nguyen, B. Reiß, C. Dai, C. R. Stephenson, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4352-4354.
- [35] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7864-7864.
- [36] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Photochemistry and photophysics of coordination compounds I, Vol. 1. Aufl.*, Springer Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [37] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chemie Unserer Zeit* **1987**, *21*, 50-58.

- [38] I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8664-8669.
- [39] S. Telitel, F. Dumur, S. Telitel, O. Soppera, M. Lepeltier, Y. Guillaneuf, J. Poly, F. Morlet-Savary, P. Fioux, J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 613-624.
- [40] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, Vol. 6. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [41] W. Mäntele, E. Deniz, *Spectrochim. acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 965-968.
- [42] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839.
- [43] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271.
- [44] A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1982**, *133*, 93-98.
- [45] P. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 509-511.
- [46] S. Hermann, D. Sack, H. A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 2204-2207.
- [47] M. M.-T. Buckley, K. L. Goa, S. P. Clissold, *Drugs* **1990**, *40*, 75-90.
- [48] T. K. L. Hintermann, A. Labonne, E. Paciok, *Synlett* **209**, *15*, 2412-2416.
- [49] C. Luo, J. S. Bandar, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3547-3550.
- [50] A. Padwa, *Sci. Synth.* **2005**, 349.
- [51] G. Geissler, DE 11300099, **1959**.
- [52] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- [53] D. M. Kardos, *Deutsches Reichspatent*, D.R.P. 276357, **1913**.
- [54] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309-1343.
- [55] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268-284.
- [56] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [57] S. Ghosh, X. Q. Li, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343-11357.
- [58] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- [59] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933-7939.
- [60] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 450-465.
- [61] A. Böhm, H. Arms, G. Henning, P. Blaschka (BASF AG), DE19547209A, **1997**.
- [62] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *The Journal of organic chemistry* **2004**, *69*, 7933-7939.
- [63] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes and Pigm* **1989**, *11*, 303-317.
- [64] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- [65] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 2927-2934.
- [66] F. Weick, D. Steuernagel, A. Belov, *Synlett* **2022**, *33*, 1199-1204.
- [67] D. Steuernagel, Masterarbeit: *Synthese von elektronenarmen Perylenbisimidinen und deren Anwendung in der Photokatalyse* **2020**.
- [68] Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Vol. 3. Aufl.*, Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [69] Y. Kumar, S. Kumar, D. Bansal, P. Mukhopadhyay, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2185-2188.
- [70] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102.
- [71] Y. Agrawal, H. Bhatt, H. Raval, P. Oza, P. Gogoi, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2007**, *7*, 451-460.
- [72] R. A. van Delden, M. K. ter Wiel, N. Koumura, B. L. Feringa, *Synthetic molecular motors*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [73] A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4716-4739.
- [74] R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 133-138.
- [75] R. A. Bauer, T. A. Wenderski, D. S. Tan, *Nat. Chem. Biol.* **2013**, *9*, 21-29.
- [76] Y.-U. Kwon, T. Kodadek, *Chem. Biol.* **2007**, *14*, 671-677.
- [77] T. Rezai, B. Yu, G. L. Millhauser, M. P. Jacobson, R. S. Lokey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2510-2511.
- [78] 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.

- [79] E. Alvarez, M.-L. Candenias, R. Perez, J. L. Ravelo, J. Delgado Martin, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1953-1980.
- [80] M. D. Delost, D. T. Smith, B. J. Anderson, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 10996-11020.
- [81] 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.
- [82] P. Imming, C. Sinning, A. Meyer, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2006**, *5*, 821-834.
- [83] T. P. Majhi, B. Achari, P. Chattopadhyay, *Heterocycles* **2007**, *71*, 1011-1052.
- [84] G. Carr, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 359-366.
- [85] L. Coulombel, E. Duñach, *Green Chem.* **2004**, *6*, 499-501.
- [86] M. Sekido, K. Aoyagi, H. Nakamura, C. Kabuto, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7142-7147.
- [87] N. Hu, K. Li, Z. Wang, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5044-5048.
- [88] Y. Kita, T. Yata, Y. Nishimoto, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 740-753.
- [89] T. M. Alves, M. O. Costa, B. A. Bispo, F. L. Pedrosa, M. A. Ferreira, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3334-3338.
- [90] X. Jiang, E. K. London, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9828-9834.
- [91] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.
- [92] N. G. J. Clayden, S. G. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum Verlag, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [93] I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2011**.
- [94] F. Seyfert, M. Mitha, H. A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 773-776.
- [95] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2019**, *15*, 52-59.
- [96] D. Sack, H. A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 6400-6407.
- [97] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [98] A. Saytzeff, *Liebig Ann.* **1875**, *179*, 296-301.
- [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. Li, X. Kou, C. Ye, X. Zhang, G. Yang, W. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 285-288.
- [102] A. F. Ward, Y. Xu, J. P. Wolfe, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 609-611.
- [103] V. Talismanov, S. Popkov, S. Zykova, O. Karmanova, G. Tsaplin, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2018**, *10*, 1625-1628.
- [104] P. Mangeney, A. Alexakis, J. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2363-2366.
- [105] E. Fischer, G. Giebe, *Untersuchungen aus verschiedenen Gebieten: Vorträge und Abhandlungen Allgemeinen Inhalts*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1924**.
- [106] J. H. T. Weyl, K. Büchel, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [107] M. Kotke, P. R. Schreiner, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 434-439.
- [108] J. Saway, A. F. Pierre, J. J. Badillo, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 6188-6192.
- [109] H. Yi, L. Niu, S. Wang, T. Liu, A. K. Singh, A. Lei, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 122-125.
- [110] J. i. Matsuo, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9109-9118.
- [111] J.-M. Poirier, *Org. Prep. Proced. Int.* **1988**, *20*, 317-369.
- [112] J. K. Rasmussen, *Synthesis* **1977**, *1977*, 91-110.
- [113] D. Steuernagel, H. A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203767.
- [114] J. Keeffe, A. Kresge, N. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4862-4868.
- [115] J.-i. Tanaka, T. Higa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5535-5538.
- [116] G. R. Pettit, J.-P. Xu, J.-C. Chapuis, R. K. Pettit, L. P. Tackett, D. L. Doubek, J. N. Hooper, J. M. Schmidt, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1149-1152.
- [117] M. Pavan, *Physiol Comp Oecol* **1953**, *3*, 307.

- [118] A. Padwa, *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations. Compounds with Two Carbon-heteroatom Bonds. Heteroatom Analogues of Aldehydes and Ketones*, Georg Thieme Verlag, **2004**.
- [119] A. R. Katritzky, W. Q. Fan, M. Black, J. Pernak, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 547-549.
- [120] A. R. Katritzky, J. Pernak, W. Q. Fan, F. Saczewski, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4439-4443.
- [121] J. A. Murry, D. E. Frantz, A. Soheili, R. Tillyer, E. J. Grabowski, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9696-9697.
- [122] A. Boto, R. Hernández, Y. de León, E. Suárez, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7796-7803.
- [123] A. Boto, R. Hernández, A. Montoya, E. Suárez, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1559-1563.
- [124] A. Boto, R. Hernández, E. Suárez, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4930-4937.
- [125] N. George, M. Bekkaye, G. Masson, J. Zhu, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3695-3699.
- [126] A. P. Gledhill, C. McCall, M. Threadgill, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3196-3201.
- [127] T. Iwasaki, H. Horikawa, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 826-830.
- [128] S. Lou, P. N. Moquist, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15398-15404.
- [129] T. Nishitani, H. Horikawa, T. Iwasaki, K. Matsumoto, I. Inoue, M. Miyoshi, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1706-1712.
- [130] M. Sugiura, H. Hagio, R. Hirabayashi, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12510-12517.
- [131] C. Vanier, A. Wagner, C. Mioskowski, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2318-2323.
- [132] S. Wan, M. E. Green, J.-H. Park, P. E. Floreancig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5385-5388.
- [133] M. Li, B. Luo, Q. Liu, Y. Hu, A. Ganesan, P. Huang, S. Wen, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 10-13.
- [134] H. Horikawa, T. Iwasaki, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 191-194.
- [135] G. Svadkovskaya, S. Voitkevich, *Russ. Chem. Rev.* **1960**, *29*, 161.
- [136] G. Apitz, W. Steglich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3163-3166.
- [137] G. M. Coppola, H. F. Schuster, *Asymmetric synthesis: construction of chiral molecules using amino acids*, Wiley-Interscience, New York, **1987**.
- [138] G. Wu, *Amino acids* **2009**, *37*, 1-17.
- [139] A. Grauer, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *30*, 5099-5111.
- [140] D. HJC, *Jackson RFW. J. Chem. Soc., Perkin Trans* **2001**, *1*, 1876.
- [141] M. A. Blaskovich, *Handbook on syntheses of amino acids: General routes for the syntheses of amino acids*, Oxford University Press, New York, **2010**.
- [142] H. Gröger, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2795-2828.
- [143] J. Wang, X. Liu, X. Feng, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6947-6983.
- [144] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103-151.
- [145] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3070.
- [146] T. Abellán, R. Chinchilla, N. Galindo, G. Guillena, C. Nájera, J. M. Sansano, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 2689-2697.
- [147] A. F. Noisier, C. S. Harris, M. A. Brimble, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7744-7746.
- [148] J. B. Feltenberger, R. Hayashi, Y. Tang, E. S. Babiash, R. P. Hsung, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3666-3669.
- [149] A. J. Clark, D. P. Curran, D. J. Fox, F. Ghelfi, C. S. Guy, B. Hay, N. James, J. M. Phillips, F. Roncaglia, P. B. Sellars, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5547-5565.
- [150] R. Aycock, D. Vogt, N. T. Jui, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7998-8003.
- [151] Y. Xu, X.-Y. Liu, Z.-Q. Wang, L.-F. Tang, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1788-1791.
- [152] S. Chanthamath, D. T. Nguyen, K. Shibatomi, S. Iwasa, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 772-775.
- [153] T. Taniguchi, A. Ishita, M. Uchiyama, O. Tamura, O. Muraoka, G. Tanabe, H. Ishibashi, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1922-1925.
- [154] Y. Xu, X.-Y. Liu, Z.-Q. Wang, L.-F. Tang, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1788-1791.
- [155] R. Aycock, D. Vogt, N. T. Jui, *Chem. Science* **2017**, *8*, 7998-8003.
- [156] Y.-L. Chen, P. Sharma, R.-S. Liu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3187-3190.

9. Appendix

Publikationen

Photoredox catalytic access to *N, O*-acetals from enamides by means of extremely electron-poor perylene bisimides.

D. Steuernagel, D. Rombach, H. A. Wagenknecht, submitted.

Photocatalytic Synthesis of Acetals and Ketals from Aldehydes and Silylenolethers without the Use of Acids.

D. Steuernagel, H.-A. Wagenknecht, *Chemistry* **2023**, *29*, 13.

Photoredox Catalytic Activation of Trichlorofluoromethane and Addition to styrenes.

D. Steuernagel, D. Rombach, D. Sack, M. Koos, B. Luy H.-A. Wagenknecht, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*.

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*, 990-1011.

10. Ehrenwörtliche 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 15. Dezember 2023

Desirée Nadine Steuernagel