

# **Photoredoxkatalytische Aktivierung von Schwefelhexafluorid zur Pentafluorsulfanylierung**

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. Sven Ole Klehenz**

aus Karlsruhe

**Karlsruhe, November 2025**

Dekan:	Prof. Dr. Martin Bastmeyer
Erster Referent:	Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht
Zweiter Referent:	Prof. Dr. Joachim Podlech
Tag der mündlichen Prüfung:	18. Dezember 2025



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons

Namensnennung-Nicht kommerziell 4.0 International Lizenz (CC BY-NC 4.0):

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.de>

*Meiner Omi*



*„May it be a light for you in dark places,  
when all other lights go out.”*

Galadriel to Frodo - The Lord of the Rings: The Fellowship of the Ring



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2022 bis Dezember 2025 am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht durchgeführt.



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe. Weiterhin versichere ich, dass die elektronische Version der Arbeit mit der schriftlichen übereinstimmt und die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT beim Institut gesichert ist.

Karlsruhe, den 04.11.2025

---

Sven Ole Klehenz



# Kurzfassung

In dieser Arbeit soll die photoredoxkatalytische Aktivierung von Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) zur selektiven Pentafluorsulfanylierung organischer Substrate untersucht werden. Zu Beginn konnte das Substratspektrum der bereits literaturbekannten Aktivierung an Styrolen maßgeblich erweitert werden. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere Substrate mit elektronenschiebenden Gruppen eine hohe Reaktivität aufweisen, während elektronenziehende Substituenten die Umsetzung hemmen. Zur Aktivierung der sonst ungeeigneten Substrate wurde das Konzept der *redox-convertible groups* etabliert, die eine gezielte Steuerung der Reaktivität hinsichtlich der Oxidationspotentiale der Verbindungen ermöglichte. Weiter stand die Optimierung des katalytischen Systems im Fokus: Es wurden verschiedene neu dargestellte *N*-Phenyl-Phenothiazine auf ihre spektro- & elektrochemischen Eigenschaften untersucht, wobei gezeigt wurde, dass deren Reaktivität bei der Aktivierung von  $\text{SF}_6$  begrenzt bleibt. Die Implementierung des Übergangsmetallkatalysators  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  führt zu deutlich verbesserten Reaktionsbedingungen. Im letzten Abschnitt konnte eine Erweiterung auf eine neue Substratklasse erreicht werden. Es war möglich Alkine in einer HydroPentafluorsulfanylierung, unter Verwendung von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und Hantzsch-Ester als Reduktionsmittel in die entsprechenden Styrol-Derivate umzusetzen. Mittels mechanistischer Studien und theoretischer Berechnungen konnte für diese Reaktion ein geeigneter Mechanismus postuliert werden und nach erfolgreicher Reaktionsoptimierung wurde die Substratbreite dieser neuartigen Reaktion um weitere elektronenreiche Alkine erweitert.



# Abstract

In this thesis the photoredox-catalytic activation of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) for the selective Pentafluorsulfanylation of organic substrates is reported. Initially, the substrate scope of the previously literature-known activation of styrenes was substantially expanded. It was demonstrated that substrates bearing electron-donating substituents exhibit pronounced reactivity, whereas electron-withdrawing groups strongly suppress the transformation. To enable the activation of otherwise unreactive substrates, the concept of redox-convertible groups was established, allowing precise control over substrate reactivity due to their oxidation potential. Optimization of the catalytic system was subsequently undertaken. A series of newly synthesised *N*-phenyl phenothiazines was evaluated with respect to their spectroscopic and electrochemical properties. Their catalytic performance towards challenging substrates, however, remained limited. The incorporation of the transition-metal photoredox catalyst Ir(ppy)<sub>3</sub> afforded markedly improved reaction conditions. In the final part of this work, the reaction scope was successfully extended to alkynes through a hydroPentafluorsulfanylation protocol employing Ir(ppy)<sub>3</sub> in combination with Hantzsch ester as the reductant. Mechanistic investigations complemented by theoretical studies enabled the proposal of a plausible catalytic mechanism of this reaction. Upon reaction optimization, the substrate portfolio of this novel transformation was further broadened to encompass additional electron-rich alkyne derivatives.



# Danksagung

Zuallererst möchte ich mich meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht bedanken. Sie haben mich stets mit offenem Ohr und offener Bürotür unterstützt, haben mich im wissenschaftlichem Rahmen angeleitet, aber auch den notwendigen Freiraum für diese sehr experimentelle und anspruchsvolle Chemie gelassen. Ich bedanke mich ebenfalls für die Möglichkeit auf Konferenzen meine Ergebnisse teilen zu können.

Weiter möchte ich Dr. David Rombach danken. Danke, dass ich mich stets an dich wenden konnte mit meinen chemischen Problemen und du meistens eine Idee im petto hattest. Danke auch für die letzten ertragreichen Monate der Zusammenarbeit und für die Durchführung der DFT-Rechnungen!

Weiter möchte ich mich bei der Analytischen Abteilung der Organischen Chemie und den weiteren Festangestellten des Hauses bedanken. Insbesondere Dr. Andreas Rapp, der durch seine Arbeit stets dafür gesorgt hat, dass das Messen von NMR-Proben selbst bei einer tropfenden Decke möglich war. Danke an Angelika Mösle und Lara Hirsch für die massenspektrometrischen Messungen meiner Proben. Vielen Dank an Richard von Budberg für dessen Sonderanfertigungen und Reparaturen. Ebenso danke ich Sina Zimmermann für die stetigen Bemühungen und Wartungen von Pumpen.

Ein besonderer Dank gilt Annette Hochgesand, Claudia Sommer und Ariane Kahl, ohne deren Arbeit der Arbeitskreis Wagenknecht nicht so rund laufen würde. Seien es besondere Bestellungen oder Probleme beim Ausfüllen irgendwelcher Formulare, man konnte immer auf eure Hilfe zählen.

Ich möchte mich bei Max Flügge und Stephan Behling, meinem Kaffeekränzchen, für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken!

Ich danke ebenso dem gesamten Arbeitskreis Wagenknecht, sowohl den verbliebenden Aktiven wie auch den Alumni. Danke für wissenschaftlichen wie auch sonstigen Austausch und die gemeinsame Zeit!

Zudem möchte ich meiner Familie danken, insbesondere meiner Mama Claudia, ohne dich wäre es auf vielen Ebenen nicht möglich gewesen, dass ich jetzt an diesem Punkt stehe und die Danksagung meiner Doktorarbeit schreibe!

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Julia bedanken. Du bist die meiste Zeit meiner Promotion mit mir gegangen und wir haben zusammen schwere, aber auch gute Zeiten durchgemacht, die uns als Team aber nur mehr zusammengebracht haben. Danke!



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	X
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Die Pentafluorsulfanyl-Gruppe .....	3
2.1.1 Die Darstellung von SF <sub>5</sub> -Verbindungen.....	6
2.1.2 Die Chemie des Schwefelhexafluorid (SF <sub>6</sub> ).....	12
2.2 Photochemische & -physikalische Grundlagen .....	17
2.2.1 Grundlagen der Photoredoxkatalyse.....	17
2.2.2 Organometallische & organische Photokatalysatoren .....	19
<b>3 Themenstellung.....</b>	<b>25</b>
<b>4 Erweiterung des Substratspektrums .....</b>	<b>27</b>
4.1 Synthese der Katalyseprodukte .....	27
4.2 Photoredoxkatalytische Addition von SF <sub>6</sub> an Styrol-Derivate .....	38
4.3 Konzept der <i>Redox-convertible groups</i> .....	49
<b>5 Entwicklung einer alternativen photoredoxkatalytischen Aktivierung von Schwefelhexafluorid.....</b>	<b>54</b>
5.1 Synthese und Charakterisierung neuer Katalysatoren .....	55
5.1.1 Anwendung der Katalysatoren in der Methoxylierung .....	59
5.1.2 Anwendung der Katalysatoren in der SF <sub>6</sub> -Aktivierung.....	61
5.2 “ <i>Teaching an old dog new tricks</i> ” .....	63
<b>6 Hydropentafluorsulfanylierung von Alkinen.....</b>	<b>70</b>
<b>7 Zusammenfassung .....</b>	<b>90</b>
<b>8 Ausblick.....</b>	<b>93</b>
<b>9 Experimenteller Teil.....</b>	<b>95</b>
9.1 Präparatives Arbeiten.....	95
9.2 Analytik & Messmethoden .....	99

9.3 Organische Synthesen .....	102
9.3.1 Allgemeine Synthesevorschriften .....	102
9.3.2 Katalysevorschriften .....	103
9.3.3 Synthese der Verbindungen .....	105
9.3.4 Charakterisierung der Katalyseprodukte.....	136
<b>10 Bilderquellenverzeichnis .....</b>	<b>149</b>
<b>11 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>150</b>
<b>12 Anhang .....</b>	<b>160</b>
12.1 Spektroskopische und elektrochemische Daten .....	160
12.1.1 Katalysatoren und Edukte .....	160
12.1.2 Cyclovoltammogramme der Ethylen-Derivate .....	200
12.1.3 SF <sub>5</sub> -Verbindungen.....	208
12.2 Mechanistische Studien .....	255
12.3 DFT-Rechnungen .....	268
<b>13 Appendix .....</b>	<b>326</b>
13.1 Publikationsliste .....	326
13.2 Konferenz- und Posterbeiträge .....	326
13.3 Lehre.....	327

# Abkürzungsverzeichnis

4CzIPN .....	1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzol
Äq. ....	Kohlenstoffdioxid
Ar .....	Aromatisch
atm .....	<i>atmosphere</i>
BDE .....	Bindungsdissoziationsenergie
BEt <sub>3</sub> .....	Triethylboran
Boc <sub>2</sub> O .....	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
br .....	breites Signal
CF <sub>3</sub> .....	Trifluormethyl
CO <sub>2</sub> .....	Äquivalenten
COSY .....	<i>correlation spectroscopy</i>
CV .....	Cyclovoltammetrie
d .....	Zifferschritt, Dublett
dba .....	dibenzylidenaceton
DC .....	Dünnschichtchromatographie
dd .....	Dublett vom Dublett
DFT .....	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA .....	Diisopropylethylamin
DMAP .....	4-(Dimethylamino)pyridin
DMBP .....	4,4'-Dimethoxybenzophenon
dp .....	Dublett vom Pentett
DPDS .....	4,4'-Dipyridyl-disulfid
DPE .....	1,1-Diphenylethylen
E <sub>ex</sub> .....	Elektronenüberschussenergie
E <sub>h</sub> .....	Hartree-Energie
EI .....	Elektronenstoßionisation
ESI .....	Elektrosprayionisation
Fc <sup>+</sup> /Fc .....	Ferrocenium / Ferrocen

h	Stunde
HAT	<i>hydrogen atom transfer</i>
HE	Diethyl 1,4-Dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridindicarboxylat
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecule orbital</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HSQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarot
Ir(ppy) <sub>3</sub>	<i>fac</i> -(Trisphenylpyridin)Iridium
ISC	<i>inter system crossing</i>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat
l	Liter
LED	<i>light-emitting diode</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i>
m	Multipllett, Milli
M	Mega
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
MC	<i>metal-centered</i>
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minute
MLCT	<i>Metal-to-Ligand-Charge-Transfer</i>
MS	Massenspektrometrie
NaOH	Natriumhydroxid
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
norm.	normiert
OLED	<i>organic light-emitting diode</i>
p.a.	<i>pro analysi</i>

PBI.....	Perylenbisimid
PFAS .....	<i>per- and polyfluoroalkyl substances</i>
PFOA.....	<i>perfluorooctanoic acid</i>
PFOS .....	Perfluorooctansulfonsäure
ppm.....	<i>parts per million</i>
PPTA.....	Phenyl-Phenothiazin
PRK.....	Photoredoxkatalysator
RT .....	Raumtemperatur
s .....	Singulett
SCE.....	<i>standard calomel electrode</i>
SET .....	<i>single electron transfer</i>
SF <sub>4</sub> .....	Schwefeltetrafluorid
SF <sub>5</sub> Cl.....	Schwefelpentafluoridchlorid
SF <sub>6</sub> .....	Schwefelhexafluorid
SOC .....	<i>spin-orbit-coupling</i>
t .....	Triplett
TBAPF .....	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
<i>t</i> Bu.....	<i>tert</i> -Butyl
TCICA.....	<i>trichloroisocyanuric acid</i>
TDAE .....	Tetrakis(dimethyl-amino)ethylen
Tf <sub>2</sub> O.....	Trifluormethansulfonsäureanhydrid
TFAA .....	Trifluoressigsäureanhydrid
TFT.....	$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol
THF .....	Tetrahydrofuran
TXO.....	Thioxanthon
UV .....	Ultraviolett
Vis .....	<i>Visible</i>
vs. ....	<i>versus, gegen</i>

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

[a] *Chemical Abstracts, Index Guide, 77.*

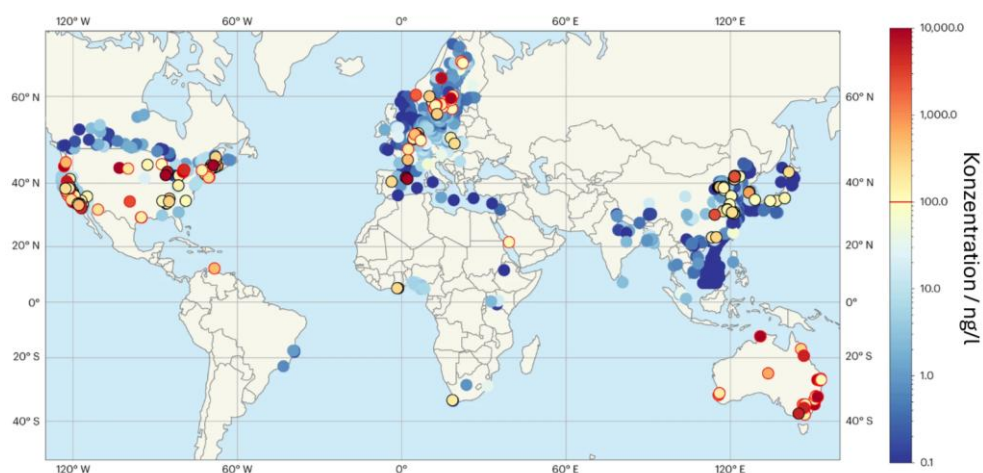
[b] *IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry (CNOOC)*

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



# 1 Einleitung

Fluorierte Verbindungen sind in vielen Bereichen nicht wegzudenken. Ob in Medikamenten oder anderen alltäglichen Dingen wie Bratpfannen, fluorhaltige Substanzen bereichern aufgrund ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften das Leben der heutigen Gesellschaft. Diese Art von Verbindungen, insbesondere Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen, sogenannte PFAS (engl. *per- and polyfluoroalkyl substances*) stehen jedoch vermehrt seit den letzten Jahren im Mittelpunkt gesellschaftlicher, politischer und wissenschaftlicher Debatten. Diese sogenannten „Ewigkeitschemikalien“, wie sie umgangssprachlich auch genannt werden, haben ihren Beinamen nicht irgendwoher. Die hohe Stabilität dieser Verbindungen, basierend auf der hohen Bindungsstärke der Kohlenstoff-Fluor-Bindung (C-F),<sup>[1]</sup> sorgt für eine enorme Widerstandskraft hinsichtlich biologischer, chemischer und thermischer Einflüsse. Dies führt dazu, dass solche Verbindungen mittlerweile Bestandteil des Ökosystems sind und sich so inzwischen überall fluorierte Verbindungen finden lassen, selbst an menschenfremden Orten wie der Antarktis.<sup>[2]</sup> Aber auch in Deutschland kann Kontamination in Böden, Trinkwasserproben oder in der Nähe industrieller Produktionsstätten durch PFAS verzeichnet werden.



**Abbildung 1:** Nachgewiesene PFAS-Belastung des Grundwassers und Trinkwasserproben weltweit. Skalierung in Nanogramm pro Liter.<sup>[3]</sup>

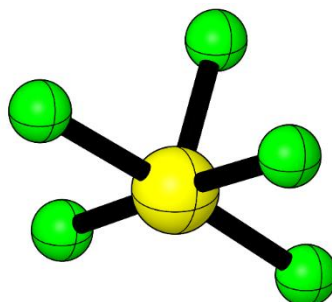
Auch der Mensch selbst ist nicht sicher vor dem Einfluss perfluorierter Verbindungen, PFAS reichern sich im menschlichen Organismus an, insbesondere im Blut und den Nieren, da es dort vor allem an Albumin bindet.<sup>[4-5]</sup> Langkettige PFAS wie Perfluorooctansäure (engl. *perfluorooctanoic acid*, PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) werden durch die Nahrung und Trinkwasser aufgenommen, aber nicht wieder ausgeschieden. Diese beispielhaft genannten Verbindung haben eine enorm lange biologische Halbwertszeit zwischen 2 und 8 Jahren.<sup>[6-7]</sup> Dies ist vor allem deshalb alarmierend, da der Anstieg einiger Krankheitsbilder, wie Schilddrüsenerkrankungen, und bestimmte Krebsarten mit der Bioakkumulation von PFAS in Verbindung gebracht werden kann.<sup>[8-9]</sup> Die beschriebene globale Verbreitung und die möglichen daraus resultierenden gesundheitlichen Risiken machen PFAS zu einem großen Umweltproblem der heutigen Zeit.

Während fluorierte Verbindungen, wie PFAS, ökologische und auch gesundheitliche Schäden anrichten können, zeigt der gezielte Einsatz bestimmter fluorierter Gruppen ein differenziertes Bild. Der Einsatz trifluoromethylierter und Pentafluorsulfanylierter Verbindungen in der medizinischen Chemie und Wirkstoffforschung besitzt hohes Potential. Diese können neben einer Vielzahl an pharmakologischer Anwendung auch im Agrarbereich oder den Materialwissenschaften eingesetzt werden. Das Interesse an den zuletzt genannten SF<sub>5</sub>-Verbindungen ist in den vergangenen Jahren immer mehr angestiegen, während die großtechnische Verfügbarkeit noch immer ein Problem darstellt. In der folgenden Arbeit vielseitig dargestellt werden soll, worin dieses Interesse seinen Ursprung trägt und welche Herausforderungen mit der Synthese dieser Verbindungen einherkommen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Pentafluorsulfanyl-Gruppe

Die bereits im vorigen Kapitel genannte Pentafluorsulfanyl-Gruppe, kurz SF<sub>5</sub>-Gruppe, weist einige besondere Eigenschaften auf, die dessen Anwendung in verschiedensten Bereichen der Chemie interessant macht. Vor allem in der Agrochemie,<sup>[10-11]</sup> in der pharmazeutischen Chemie,<sup>[12-13]</sup> aber auch in den Materialwissenschaften steigt die Nachfrage an fluorierten und damit auch an SF<sub>5</sub>-funktionalisierten Verbindungen.<sup>[14-16]</sup> In der Literatur wird die SF<sub>5</sub>-Gruppe häufiger als „Super-CF<sub>3</sub>“ bezeichnet, da sie viele der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Gruppe übertrifft. Auf diese soll im Hinblick des breiten Anwendungsfeldes der SF<sub>5</sub>-Gruppe im Folgenden eingegangen werden.

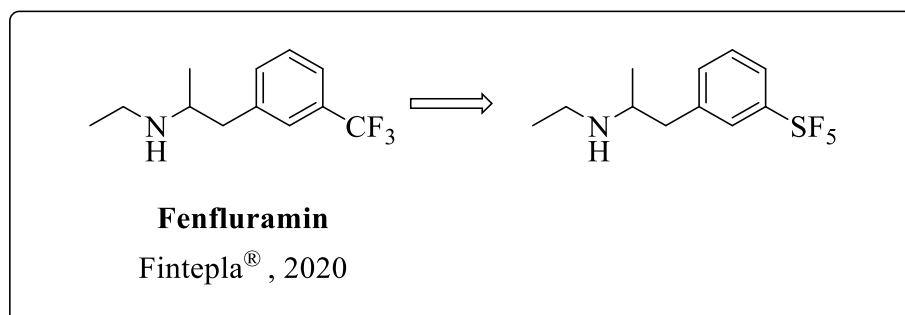


**Abbildung 2:** Schematische Struktur der SF<sub>5</sub>-Gruppe in ihrer quadratisch-pyramidalen Struktur.

Im Vergleich zur deutlich kleineren CF<sub>3</sub>-Gruppe ist die Größe der SF<sub>5</sub>-Gruppe mit der einer *tert*-Butylgruppe (*t*Bu-) zu vergleichen. Die quadratisch-planare Struktur dieser Gruppe (AB<sub>5</sub>) führt zu einer gehemmten Rotation, welche die Interaktion mit enzymatischen Zentren, wie mit hydrophoben Bindungstaschenverstärken kann, da die eingeschränkte Rotierbarkeit beispielsweise dazu führen kann, dass eine für das Enzym geeignete Konformation eingehalten werden kann.<sup>[17]</sup> Ebenfalls sorgt der hydrophobe Charakter dieser Gruppe aufgrund der wasserverdrängenden Wirkung zu einer entropischen Begünstigung. Neben der erhöhten sterischen Hinderung der Gruppe weist diese aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome einen starken elektronenziehenden Charakter auf, was sich auch in einem HAMMETT-Substituentenparameter  $\sigma_p$  von

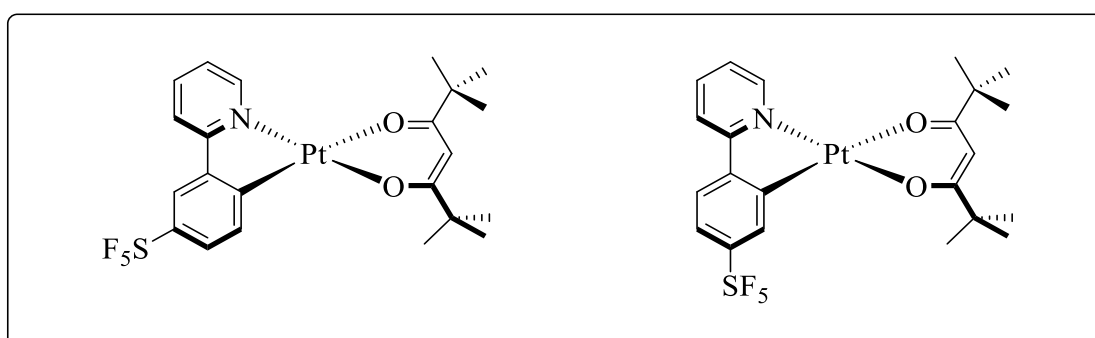
0,68 zeigt.<sup>[18]</sup> Die Elektronegativität der einzelnen Fluoratome des Substituenten resultiert in einer ebenso hohen Gruppenelektronegativität von 3,65.<sup>[19]</sup> Dieses Modell nach BERGMANN und HINTZE liefert formal eine Aussage darüber, wie viel Elektronendichte der gesamte Substituent aus einer Bindung zieht.<sup>[20]</sup> Dieser Parameter ist insbesondere hinsichtlich von Vorhersagen über Bindungsaffinitäten, beispielsweise in der medizinischen Chemie, ein nützliches Werkzeug.<sup>[21]</sup> Diese hohe Elektronegativität stellt zusammen mit der Größe eine ungewöhnliche Kombination dar, die diese Gruppe umso interessanter macht. Eine Kenngröße zur Verknüpfung von chemischer Struktur und biologischem Verhalten ist der HANSCH Lipophilie-Parameter. Dieser beschreibt das Verteilungsverhalten einer Verbindung in einem Gemisch aus Oktanol und Wasser, wonach sich feststellen lässt, ob sich eine Verbindung eher in lipophiler oder hydrophiler Umgebung löst. Dieser Parameter setzt biologische Aktivität und Lipophilie eines Substituenten ins Verhältnis, wobei die erhaltenen Werte immer in Relation zum Wasserstoffatom ( $\pi = 0$ ) stehen.<sup>[22]</sup> Dieser Wert beträgt für den SF<sub>5</sub>-Substituenten  $\pi = 1,51$ , was bedeutet, dass sich solch funktionalisierte Verbindungen deutlich bevorzugter in organischer Umgebung anreichern und somit eine deutlich erhöhte Bioverfügbarkeit haben.<sup>[18, 23]</sup> Der daraus resultierende, lipophile Charakter ermöglicht, trotz der hohen sterischen Hinderung, oftmals eine Membrangängigkeit dieser SF<sub>5</sub>-funktionalisierte Verbindungen. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist, dass die SF<sub>5</sub>-Gruppe als Bioisoster zur Nitro- und auch zur CF<sub>3</sub>-Gruppe zu sehen ist.<sup>[24-25]</sup> Dies bedeutet, dass man diese Gruppen durch eine SF<sub>5</sub>-Gruppe ersetzen kann, ohne dass es grundlegende Veränderungen im pharmakologischen Verhalten gibt. Durch Substitution eines Bioisosters zielt man, im Bezug auf die Struktur-Aktivitätsbeziehung (engl. *structure activity relationship*, SAR), auf eine verbesserte Pharmakokinetik, wie beispielsweise eine bessere Stabilität, weniger Nebenwirkungen oder eine höhere Bindungsaffinität, bei gleichbleibender biologischer Aktivität ab.<sup>[26]</sup> Die Anwendbarkeit dieses Konzepts zeigt sich beispielsweise in dem in Abbildung 3 gezeigten Fenfluramin und dem entsprechenden SF<sub>5</sub>-Analogon. Dieses wird zur Behandlung genetisch bedingter Epilepsie verwendet. So konnte eine deutlich höhere Affinität des SF<sub>5</sub>-Derivats gegenüber verschiedener Serotonin-Rezeptoren festgestellt werden. Besonders auffällig ist die Affinität zu den Rezeptoren 5-HT<sub>2b</sub> und 5-HT<sub>6</sub>, die um den Faktor 10 höher sind.<sup>[27]</sup> Diese Subtypen der Serotoninrezeptoren sind überwiegend für die glatte Muskulatur und das zentrale

Nervensystem verantwortlich, wo sie eine wichtige Rolle für das Herz-Kreislaufsystem und auch zentrale kognitive Prozesse einnehmen.<sup>[28-29]</sup>



**Abbildung 3:** Fenfluramin und das entsprechende SF<sub>5</sub>-Analogon.

Neben den genannten Eigenschaften, die eine biologische Anwendung dieser Verbindungsklasse interessant macht, weist die SF<sub>5</sub>-Gruppe ebenso hohe Stabilität hinsichtlich verschiedener chemischer Einflüsse auf. So verfügt diese eine hohe Hydrolysestabilität und ist auch thermisch stabil. Weiter zeigt sich auch eine erhöhte Stabilität in saurem und lewissaurem Milieu, wie beispielsweise in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid.<sup>[30-31]</sup> Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber der weniger stabilen CF<sub>3</sub>-Gruppe. Diese Eigenschaften machen die SF<sub>5</sub>-Gruppe neben der oben bereits ausgeführten Anwendung in der Pharmazie auch interessant für die Materialwissenschaften. So lassen sich beispielsweise Flüssigkristalle, Fluorophore oder auch OLED-Materialien mit einer SF<sub>5</sub>-Gruppe funktionalisieren und dadurch deren Eigenschaften beeinflussen.<sup>[32]</sup>



**Abbildung 4:** Pt (II)-Komplexe mit einer SF<sub>5</sub>-Funktionalisierung des Phenyl-Pyridin-Liganden in *meta* bzw. *para*-Position.

Die in Abbildung 4 dargestellten Platin-Komplexe der Arbeitsgruppe ZYSMAN-COLMAN zeigen interessante photophysikalische Eigenschaften.<sup>[33]</sup> Der meta-substituierte Komplex hat eine rotverschobene Emission, während der para-Komplex eine blaue Emission aufweist, was lange Zeit ein Problem im Bereich der OLED-Emitter darstellte, da es dort an langlebigen und effizienten blauen Emittern mangelt.

### 2.1.1 Die Darstellung von SF<sub>5</sub>-Verbindungen

Während die Nachfrage und Anwendbarkeit Pentafluorsulfanylierter Verbindungen steigt, ist der synthetische Zugang dieser Verbindungen noch limitiert.<sup>[34]</sup> Die meisten dieser Syntheseansätze nutzen harsche Bedingungen, oft mit der Anwendung toxischer Verbindungen wie SF<sub>5</sub>Cl oder Fluor-Gas (F<sub>2</sub>) verbunden. Generell lassen sich Darstellungsmethoden hauptsächlich in zwei Übergruppen unterteilen: die Fluorierung niedervalenter Schwefel-Verbindungen und dem Transfer hochfluorierter Schwefelgruppen, also von SF<sub>5</sub>-Gruppen.

Die erste, in der Literatur dokumentierte SF<sub>5</sub>-Verbindung wurde von SILVEY *et al.* im Jahr 1950 dargestellt.<sup>[35]</sup> Es handelte sich dabei um Trifluoromethylschwefelpentafluorid (F<sub>3</sub>C-SF<sub>5</sub>), dieses wurde durch die Fluorierung von Methylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH) in Anwesenheit von Cobaltrifluorid bei einer Temperatur von 200 - 275 °C erhalten. In den folgenden Jahren wurden zahlreiche weitere Pentafluorsulfanylierte Verbindungen beschrieben, die durch die Fluorierung niedervalenter Schwefelverbindungen erhalten wurden.<sup>[36-38]</sup> Diese beschränkten sich im Wesentlichen auf aliphatische Verbindungen.

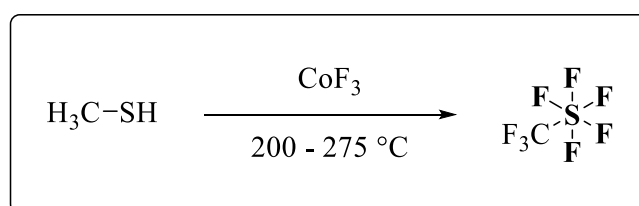
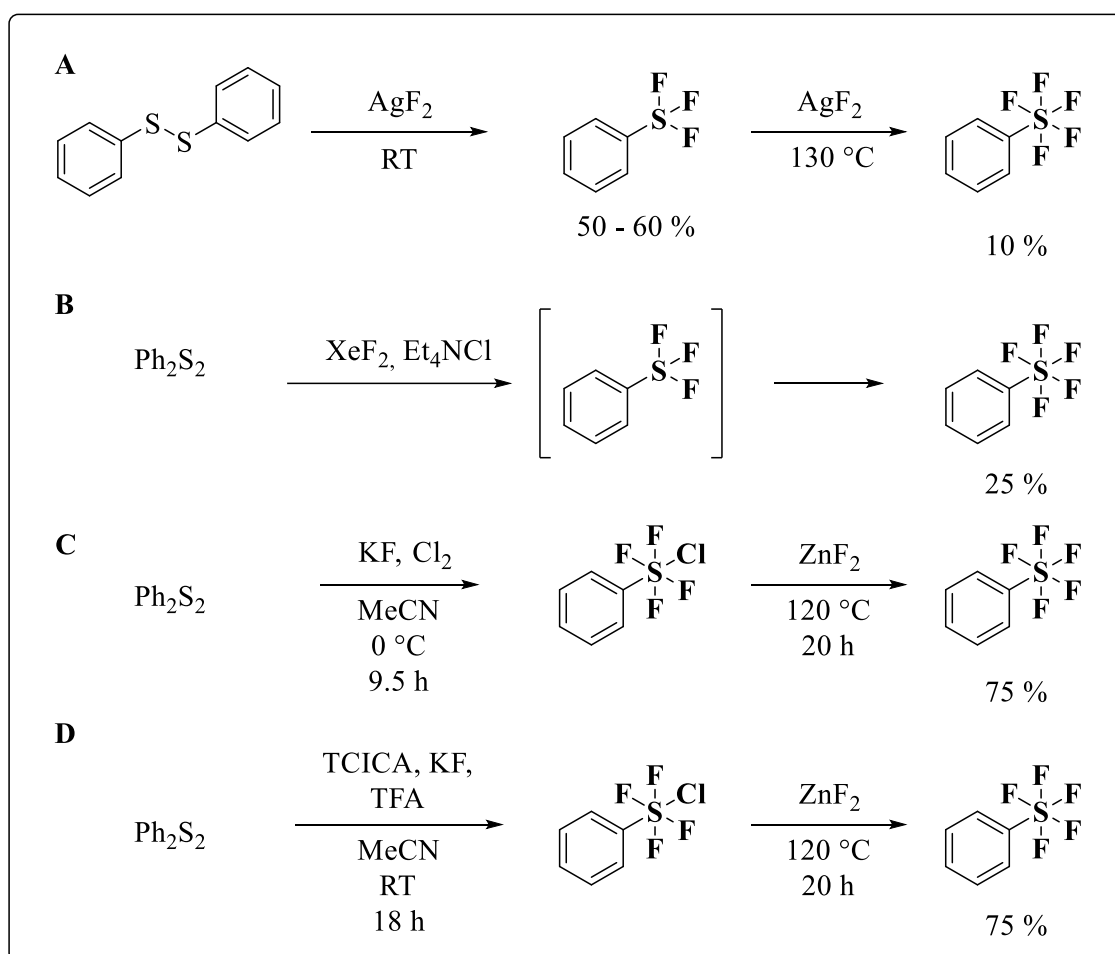


Abbildung 5: Darstellung der ersten SF<sub>5</sub>-Verbindung nach SILVEY *et al.* (1950).<sup>[35]</sup>

Der nächste Durchbruch im Bereich dieser Chemie war die erste Synthese einer Ary-SF<sub>5</sub>-Verbindung, die von SHEPPARD *et al.* im Jahr 1960 publiziert wurde.<sup>[39]</sup> Dabei wurde Phenyldisulfid mit Silber(II)-Fluorid in einem Kupfergefäß umgesetzt,

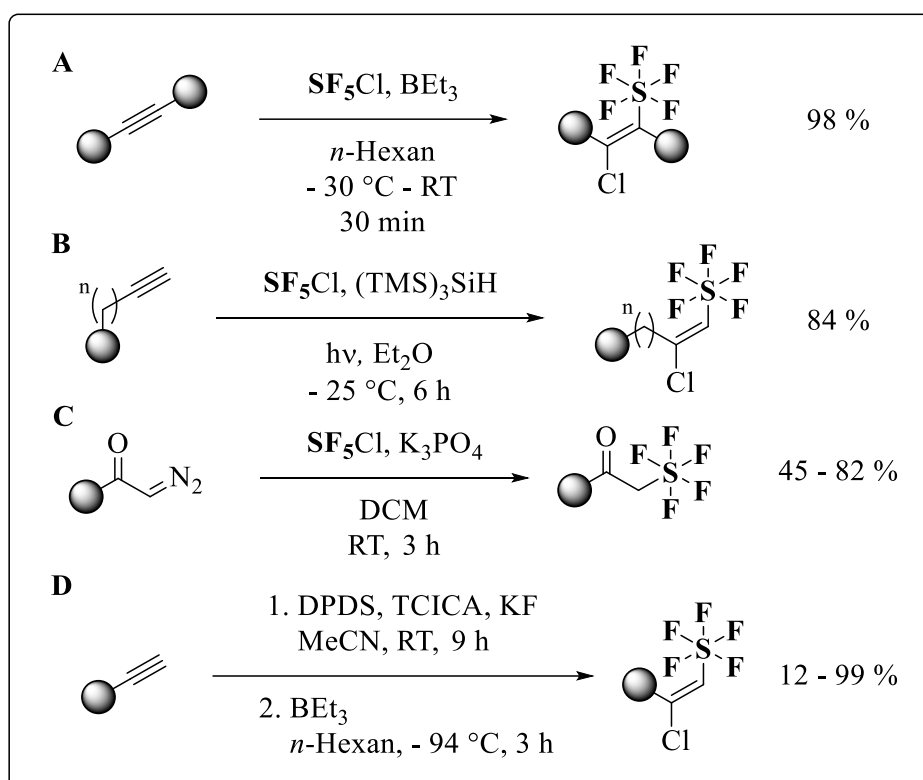
wodurch zuerst das entsprechende Schwefeltrifluorid (Ph-SF<sub>3</sub>) und durch weitere Fluorierung das Pentafluorsulfanylbenzol (Ph-SF<sub>5</sub>) erhalten wird (Abbildung 6A). Die Ausbeuten dieser Reaktion waren zu diesem Zeitpunkt jedoch auf etwa 10 % limitiert. Gesteigert werden konnte dies durch einen anderen Ansatz von JANZEN und seinen Mitarbeiter (Abbildung 6B). Sie konnten eine direkte, oxidative Fluorierung von Aryldisulfiden durch Xenondifluorid eine Ausbeute von bis zu 25 % erreichen.<sup>[40]</sup> In den folgenden Jahren konnte zudem weitere Derivate arylsubstituierter SF<sub>5</sub>-Verbindungen dargestellt werden.<sup>[41]</sup> Im Jahr 2008 wurde von UMEMOTO *et al.* eine weitere Methode zur Darstellung von Aryl-SF<sub>5</sub>-Verbindungen veröffentlicht. Dabei konnte Kaliumfluorid (KF) als Fluorierungsreagenz verwendet werden, was gegenüber den zuvor verwendeten Fluorierungsmitteln eine wesentlich günstigere Alternative darstellte.<sup>[42]</sup> Ein negativer Aspekt dieser Methode besteht in der Verwendung von giftigem Chlorgas als Oxidationsmittel. Das dabei entstehende Chlor-tetrafluorsulfanylbenzol (Ph-SF<sub>4</sub>Cl) kann durch die Reaktion mit Zinkfluorid (ZnF<sub>2</sub>) zum entsprechenden Phenyl-SF<sub>5</sub>-Derivat umgesetzt werden (Abbildung 6C).<sup>[43]</sup> Diese Methode konnte durch die TOGNI-Gruppe durch eine gasfreie Alternative erweitert werden.<sup>[44]</sup> Dabei wurde das Chlorgas als Oxidationsmittel durch Trichlorisocyanursäure (TCICA) ersetzt, welches deutlich mildere Reaktionsbedingungen und eine einfachere Handhabung ermöglicht (Abbildung 6D).



**Abbildung 6:** Fluorierungsmethoden niedervalenter Schwefelverbindungen. **A** Erste Synthese von Ph-SF<sub>5</sub> nach SHEPPARD (1960),<sup>[39]</sup> **B** Synthese von Ph-SF<sub>5</sub> nach JANZEN (2000),<sup>[40]</sup> **C** Synthese von Ph-SF<sub>5</sub> nach UMEMOTO (2008),<sup>[42]</sup> **D** Erste gasfreie Synthese von Ph-SF<sub>5</sub> nach PITTS (2018).<sup>[44]</sup>

Die zuvor beschriebenen Methoden zur Pentafluorsulfanylierung niedervalenter Schwefelspezies haben gemeinsam, dass sie sich nicht auf aliphatische Strukturen übertragen lassen. Der Zugang zu aliphatischen Pentafluorsulfanyl-Verbindungen ist durch eine Gruppenübertragung möglich, wie sie Folgenden betrachtet werden sollen. Dokumentationen von ROBERTS *et al.* zeigen die Bildung von Pentafluorsulfanylbenzol durch die Reaktion von Benzol mit Dischwefeldecafluorid.<sup>[45]</sup> Die Reaktion ergab nur geringe Ausbeuten, jedoch kann daraus die Möglichkeit zum Übertrag von SF<sub>5</sub>-Radikalen abgeleitet werden. Ebenso war es ROBERT *et al.* möglich, mit Schwefelpentafluoridchlorid (SF<sub>5</sub>Cl) eine Verbindung darzustellen, die zum einen weniger giftig als Dischwefeldecafluorid war, aber auch eine hohe Reaktivität aufweist. So ist es möglich, ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit SF<sub>5</sub>Cl durch Addition an Alkenen in guten Ausbeuten zu

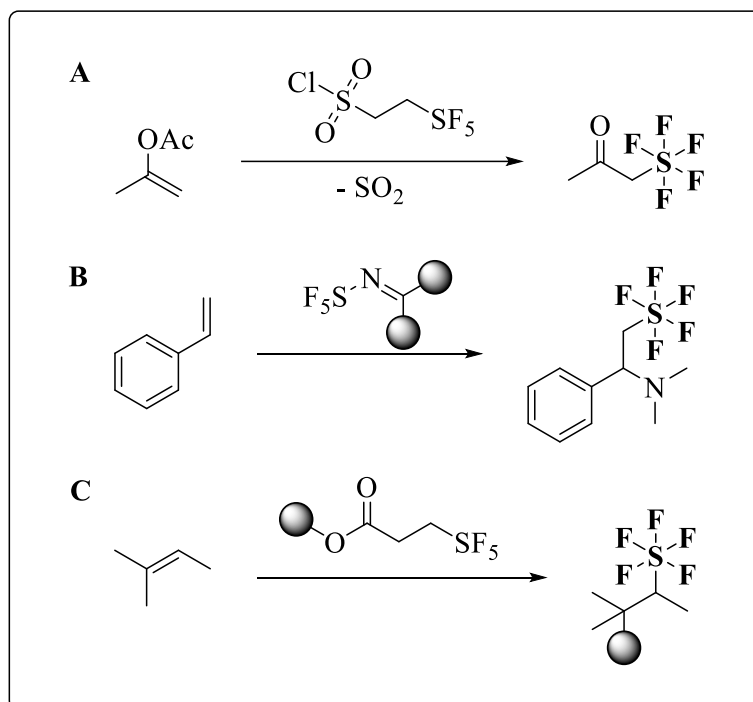
funktionalisieren.<sup>[46-47]</sup> Die Verwendung von SF<sub>5</sub>Cl zur Pentafluorsulfanylierung entwickelte sich rasch zu einer viel verwendeten Methode. Der Arbeitsgruppe von DOLBIER war es möglich, aliphatische Alkene und Alkine zu funktionalisieren, dabei wurde Triethylboran (BEt<sub>3</sub>) als Initiator verwendet (Abbildung 7A). Erhalten wurden aus diesen Reaktionen meist 1-Chlor-2-pentafluorsulfanylalkane/-alkene.<sup>[48-49]</sup> Neben der Aktivierung durch eine Lewisäure,<sup>[50]</sup> konnten BIREPINTE *et al.* zeigen, dass auch ein photoinitierte Aktivierung von SF<sub>5</sub>Cl möglich ist (Abbildung 7B). Die durch die Belichtung freigesetzten SF<sub>5</sub>-Radikale können genutzt werden, um in Anwesenheit eines Wasserstoffatom-Donors Alkene darzustellen.<sup>[51]</sup> SHOU *et al.* konnten die Anwendung von, zuvor aus elementarem Schwefel erzeugten SF<sub>5</sub>Cl in einer Multikomponentenreaktion zeigen, wodurch die Synthese verschiedener SF<sub>5</sub>-funktionalisierter Verbindungen, wie Amide, Ester und Sulfone, möglich ist (Abbildung 7C).<sup>[52]</sup> Durch die Verwendung von 4,4'-Dipyridyl-disulfid (DPDS) und TCICA war es KORDNEZHADIAN *et al.* möglich, *ex-situ* SF<sub>5</sub>Cl in kleinen, direkt umsetzbaren Mengen darzustellen und dieses zur Funktionalisierung von Alkenen und Alkinen zu verwenden (Abbildung 7D).<sup>[53]</sup> Eine weitere Methode zur *ex situ*-Generation von SF<sub>5</sub>Cl und die direkte Umsetzung davon wird von TAPONARD *et al.* beschrieben.<sup>[54]</sup> Durch die Zugabe von Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE) ist es möglich, Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) unter Belichtung formal in ein SF<sub>5</sub>-Fluorid-Anionenpaar zu zerlegen. Mit TDAE<sup>2+</sup> als Gegenion kann das gespaltene SF<sub>6</sub>-Dianion als Feststoff isoliert werden. Neben der Anwendung als Fluorierungsreagenz kann aus diesem durch die Zugabe von TCICA SF<sub>5</sub>Cl generiert werden, welches zur Pentafluorsulfanylierung von Alkenen und Alkinen verwendet werden kann. Die erste Beschreibung dieses SF<sub>6</sub>-TDAE-Salzes gehen auf KIRSCH *et al.* zurück, nach der allerdings die präparative Darstellung des Dianions nur wenig ausführlich erläutert wird.<sup>[55]</sup> Eine nähere Betrachtung zu SF<sub>6</sub> und dessen möglicher Verwendung zu Pentafluorsulfanylierung soll in Kapitel 2.1.2 beschrieben werden.



**Abbildung 7:** Literaturbekannte Methoden zur Pentafluorsulfanylierung mit  $\text{SF}_5\text{Cl}$ .  
**A** Erste Methode nach AIT-MOHAND (2002),<sup>[48]</sup> **B** Methode nach BIREPINTE (2022),<sup>[51]</sup>  
**C** Methode nach SHOU (2022),<sup>[52]</sup> **D** *ex-situ*-Generation von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  nach KORDNEZHADIAN (2023).<sup>[53]</sup>

Wie bereits die Arbeiten der Gruppe DE BORGGRÆVE zeigen,<sup>[53]</sup> besteht nicht die Notwendigkeit, Reaktionen zur Pentafluorsulfanylierung unter direkter Verwendung von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  durchzuführen. Dies ist zum einen durch die bereits gezeigte *ex-situ*-Generation von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  möglich, wodurch im Wesentlichen immer noch  $\text{SF}_5\text{Cl}$  das Pentafluorsulfanylierungsreagenz darstellt, dieses aber nicht mehr als solches primär eingesetzt werden muss, wodurch sich Risiken der Arbeit mit diesem reduzieren lassen. Zum anderen lassen sich organische Reagenzien darstellen, die für den Übertrag von  $\text{SF}_5$ -Gruppen geeignet sind (engl. *SF<sub>5</sub> transfer reagents*). Ein erstes Beispiel für eine solche Verbindung wurde von VERRET *et al.* beschrieben (Abbildung 8A).<sup>[56]</sup> Das von ihnen dargestellte Reagenz kann durch die photochemische Anregung mittels Thioxanthon (TXO) unter Bildung von Schwefeldioxid  $\text{SF}_5$ -Radikale freisetzen, welche von VERRET *et al.* dazu verwendet wurden,  $\alpha$ -Pentafluorsulfanylierte Ketone darzustellen. Diese Radikale können anschließend Reaktion mit Olefinen eingesetzt werden. Ein weiteres Beispiel für einen  $\text{SF}_5$ -Radikalvorläufer wurde von YANG *et al.* dargestellt (Abbildung 8B).<sup>[57]</sup> Sie konnten ein  $\text{SF}_5$ -basiertes Imin-Reagenz entwickeln, welches sie zum einen in einer

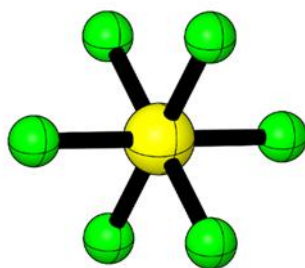
1,2-Addition an Styrolerivate addieren konnten und zum anderen unter geeigneten Bedingungen zur HydroPentafluorsulfanylierung von Styrol-Derivaten verwenden konnten.<sup>[58]</sup> Aktuellste Forschungen der Arbeitsgruppe QIN zeigen die Verwendung eines neuartigen SF<sub>5</sub>-Reagenzes zur Funktionalisierung von Alkenen und zur Synthese von stickstoffverbrückten SF<sub>5</sub>-Azetidinen (Abbildung 8C).<sup>[58-59]</sup>



**Abbildung 8:** Die Verwendung neuartiger SF<sub>5</sub>-Transferreagenzien.  
A Pentafluorsulfanylierung nach VERRET (2025),<sup>[56]</sup> B nach YANG (2025),<sup>[57]</sup> C LI nach (2025).<sup>[59]</sup>

### 2.1.2 Die Chemie des Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>)

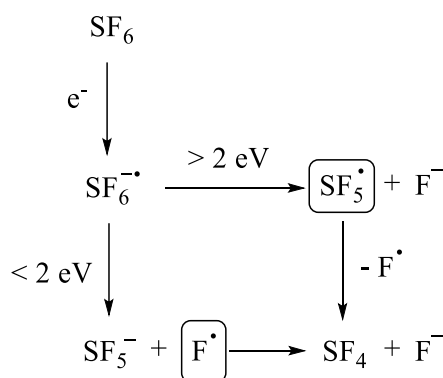
Ein weiteres Reagenz, das im vergangenen Jahrzehnt für eine mögliche Pentafluorsulfanylierung untersucht wurde, ist das Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>). Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein inertes, farb- & geruchloses Gas. Dieses weist neben einer sowohl chemischen wie auch thermischen Stabilität auch Eigenschaften auf, die eine Anwendung beispielsweise als gasförmiges Dielektrikum zur Isolation von Hochspannungsanlagen ermöglichen.<sup>[60-62]</sup> Neben der geringen Toxizität weist dieses Gas allerdings auch eine starke Infrarot (IR)-Aktivität auf. Diese ist unter anderem Grund dafür, dass SF<sub>6</sub> eines der stärksten, dem Menschen bekannten Treibhausgase ist. Das Treibhauspotential entspricht etwa 22.800 bis 24.300 Äquivalenten (Äq.) Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>).<sup>[60, 63]</sup> Eine Aktivierung dieses Gases ist anspruchsvoll, verspricht jedoch ein nicht-toxisches und günstiges Reagenz zur Pentafluorsulfanylierung.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung von SF<sub>6</sub> in seiner oktaedrischen Struktur.

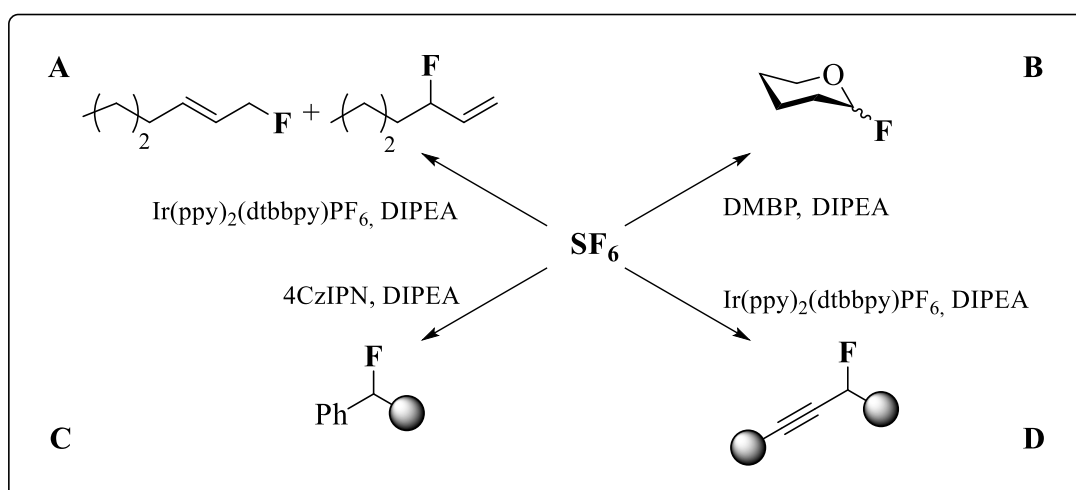
Aufgrund der hohen Symmetrie und einer mittleren Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von 328 kJ/mol stellt die Aktivierung von SF<sub>6</sub> eine große Herausforderung dar. Es lässt sich feststellen, dass die Energien der einzelnen Bindungsdissoziationen alternierend verlaufen, wobei insbesondere die erste Dissoziation mit einer Energie von 381 kJ/mol besonders hoch ist.<sup>[64]</sup> Die Stabilität von SF<sub>6</sub> lässt sich neben den genannten thermodynamischen Größen auch auf die elektronische Struktur zurückführen. In der hypervalenten Elektronenstruktur des Schwefels besitzt dieses keine freien Elektronenpaare, die sechs gleichwertigen Bindungen zu den Fluoratomen sorgen in ihrer Kompaktheit für eine enorm hohe Symmetrie der Punktgruppe O<sub>h</sub>, wodurch das SF<sub>6</sub> als Ganzes seine Stabilität erhält. Durch die Verwendung starker Lewisbasen -und -säuren lässt sich dieses dennoch aktivieren.<sup>[61]</sup> Durch ein hochreduktives Umfeld ist es möglich, SF<sub>6</sub> ebenfalls zu aktivieren, dies wurde in verschiedenen Arbeiten unter Verwen-

dung reduktiver Metallkomplexe gezeigt. Die Arbeitsgruppen BRAUN und CORNELLA beschreiben den Abbau von  $\text{SF}_6$ .<sup>[65-67]</sup> Ein weiteres Werkzeug reduktiver Aktivierung stellt die Photoredoxkatalyse dar. Dazu soll die Reduktion von  $\text{SF}_6$  näher betrachtet werden. Durch Elektroneneinfang bildet sich bereits bei geringer Elektronenüberschussenergie von  $E_{\text{ex}} > \sim 0,2 \text{ eV}$  das Radikalkation  $\text{SF}_6^{\cdot-}$ . Die Fragmentierung dieses Radikalkations ist abhängig von der Höhe der Elektronenüberschussenergie  $E_{\text{ex}}$ . Energien im Bereich von  $\sim 0,3$  bis  $1,5 \text{ eV}$  (unterhalb von  $2 \text{ eV}$ ) führen zur einer Fragmentierung des Radikalkations in ein Fluorradikal und das entsprechende  $\text{SF}_5$ -Radikalanion.<sup>[68-69]</sup> Dieses kann durch die Wahl eines geeigneten Kations stabilisiert und als Salz isoliert werden, wie RUEPING *et al.* zeigen konnten.<sup>[70]</sup> Wird das Anion nicht ausreichend stabilisiert, folgt eine weitere Fragmentierung in Schwefeltetrafluorid ( $\text{SF}_4$ ) und ein Fluorid-Anion. Liegt die Elektronenüberschussenergie über  $1,5 \text{ eV}$ , besser aber  $2 \text{ eV}$ , kommt es bei einer ersten Fragmentierung zur Bildung eines  $\text{SF}_5$ -Radikals und einem Fluorid-Anion. Das entstehende Radikal konnte erfolgreich in ersten synthetischen Arbeiten zur Pentafluorsulfanylierung verwendet werden, worauf später genauer eingegangen werden soll.<sup>[71-75]</sup> Eine sekundäre Fragmentierung des Radikals führt zur Bildung eines Fluorradikals und ebenfalls  $\text{SF}_4$ .



**Abbildung 10:** Scheme der  $\text{SF}_6$ -Fragmentierung infolge einer Reduktion. Energieangaben entsprechen der Elektronenüberschussenergie  $E_{\text{ex}}$ .

Als erstes Beispiel einer Fluorierungsreaktionen konnten McTEAGUE *et al.* SF<sub>6</sub> durch die Verwendung von des Übergangsmetallkatalysators Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)PF<sub>6</sub> aktivieren. Der Photoredoxkatalysator wurde dazu durch die Zugabe von Diisopropylethylamin (DIPEA) reduziert und im Elektronenrücktransfer konnte das SF<sub>6</sub> zum entsprechenden Radikalanion reduziert werden. Das dabei entstehende Fluorradikal wurde in einer Desoxyfluorierung zur Darstellung von Allylfluoriden verwendet (Abbildung 11A).<sup>[76]</sup> Der Gruppe um NAGORNY war es ebenfalls möglich, das bei der Aktivierung entstehende Fluorradikal produktiv zu nutzen und durch die Verwendung von 4,4'-Dimethoxybenzophenon (DMBP) als Photosensibilisatoren damit in hohen Ausbeuten Glykosylfluoride darzustellen (Abbildung 11B).<sup>[77]</sup> Spätere Arbeiten dieser Gruppe zeigen auch eine mögliche Anwendung von SF<sub>6</sub> in einer elektrochemischen Zelle.<sup>[78]</sup> Arbeiten von ZHAO *et al.* zeigen eine angepasste Methodik von McTEAGUE zur Desoxyfluorierung von Propargylalkoholderivaten (Abbildung 11C).<sup>[79]</sup> Weitere Beispiele zur Aktivierung von SF<sub>6</sub> können den Arbeiten der Arbeitsgruppe WANG entnommen werden (Abbildung 11D).<sup>[80-81]</sup> Neben dem zuvor in vorigen Arbeiten organometallischen Photoredoxkatalysatoren Iridiumkatalysator, wird hier auf einen weiteren organischen Photosensibilisator zurückgegriffen. Das verwendete 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzol (4CzIPN) wurde, analog zum System der Arbeiten von McTEAGUE und WANG, zuvor reduziert, um anschließend im Elektronenrücktransfer das SF<sub>6</sub> mit ausreichend Reduktionskraft zu aktivieren.



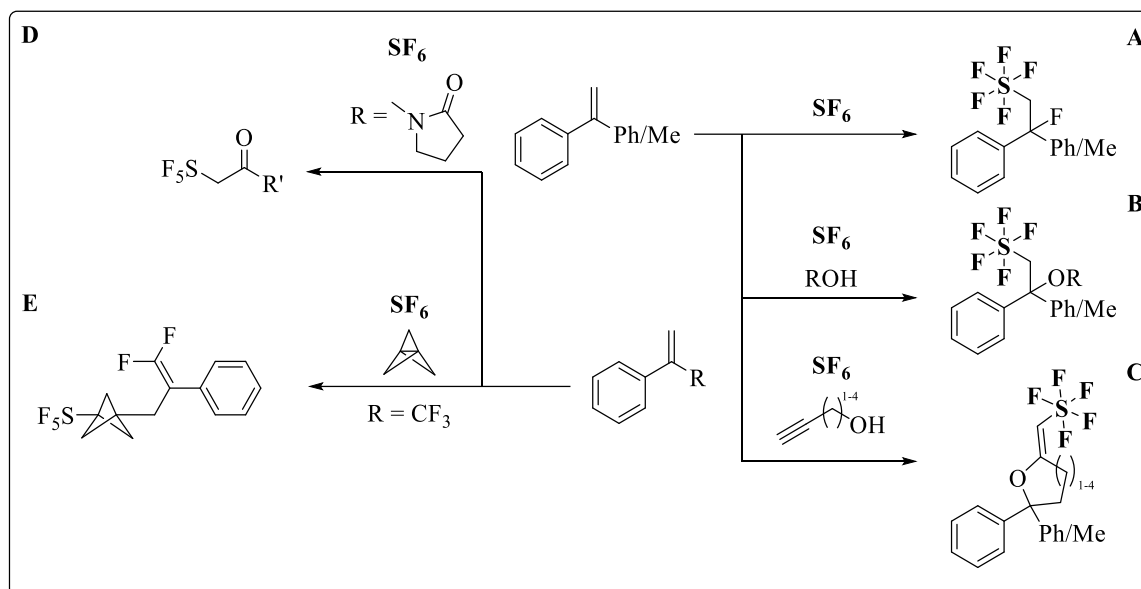
**Abbildung 11:** Photochemische Fluorierungsreaktionen mit  $\text{SF}_6$  als Fluorierungsreagenz.

**A** Fluorierung nach McTEAGUE (2016),<sup>[76]</sup> **B** Fluorierung nach KIM (2021),<sup>[77]</sup>

**C** Fluorierung nach ZHAO (2025),<sup>[79]</sup> **D** Fluorierung nach ZHANG (2024).<sup>[81]</sup>

Wie die Beispiele im vorigen Abschnitt zeigen, ist es durchaus möglich,  $\text{SF}_6$  präparativ zu nutzen. Der Anteil an Elektronenüberschussenergie der verwendeten Katalysatoren ist jedoch zu gering für die Erzeugung von  $\text{SF}_5$ -Radikalen. Somit wird für die gewünschte Fragmentierung ein Katalysator mit mehr Reduktionskraft benötigt. Genau dies ist den Aufzeichnungen zur ersten Pentafluorsulfanylierung durch  $\text{SF}_6$  zu entnehmen, diese wurde von ROMBACH *et al.* im Jahr 2018 beschrieben.<sup>[71]</sup> Bei dem dabei verwendeten Photoredoxkatalysatoren handelte es sich um *N*-Phenyl-Phenothiazin (PPTA), welches ein Reduktionspotential im angeregten Zustand von  $E_{\text{ox}}(\text{PPTA}^+/\text{PPTA}^*) = -2,1$  vs. SCE besitzt. Im Vergleich zu den, für die Fluorierungsreaktionen verwendeten Katalysatoren, ist das PPTA wesentlich reduktiver.<sup>[82-83]</sup> Wie ROMBACH *et al.* zeigen, kann das PPTA in einer direkten Interaktion das  $\text{SF}_6$  hinreichend aktivieren und daraus  $\text{SF}_5$ -Radikale generieren, die in der weiteren Reaktion an Styrolerivate addiert wurden. Eine genauere mechanistische Betrachtung dazu folgt in Kapitel 4.2. Neben einer ersten erfolgreichen Pentafluorsulfanylierung von 1,1-Diphenylethylen und  $\alpha$ -Methylstyrol konnten in den folgenden Jahren weitere Reaktionen zur Erweiterung des chemischen Raums der  $\text{SF}_5$ -Verbindungen etabliert werden (Abbildung 12D und 12E). Erst in jüngster Zeit konnten JIANG *et al.* weitere Transformationen zur Synthese von  $\text{SF}_5$ -Verbindungen beschreiben.<sup>[75]</sup> Neben der Aktivierung von  $\text{SF}_6$  unter Verwendung von *N*-Phenyl-Phenothiazin an Vinylpyrrolidin-2-on-Derivaten zu entsprechenden  $\text{SF}_5$ -Ketonen und der Aktivierung von Vinylthern konnte

auch eine neuartige Methodik zur Synthese von bicyclo-[1.1.0]-butan-verbrückten SF<sub>5</sub>-Verbindungen beschrieben werden.



**Abbildung 12:** Pentafluorsulfanylierungsreaktionen mit SF<sub>6</sub>. **A** Pentafluorsulfanylierung von α-Methyl- und α-Phenylstyrol,<sup>[71]</sup> **B** α-Alkoxy-Pentafluorsulfanylierung α-Methyl- und α-Phenylstyrol,<sup>[72]</sup> **C** Pentafluorsulfanylierte Domino-Cyclisierung von Styrolen,<sup>[73]</sup> **D** Pentafluorsulfanylierung von Enaminen,<sup>[75]</sup> **E** Synthese von Pentafluorsulfanylierten Bicyclo[1.1.1]pentan-Motiven.<sup>[75]</sup>

## 2.2 Photochemische & -physikalische Grundlagen

Für ein besseres Verständnis der zuletzt gezeigten photochemischen und-redoxkatalytische Reaktionen sollen die Grundlagen dazu besser beleuchtet werden.

### 2.2.1 Grundlagen der Photoredoxkatalyse

Das Wort Katalyse stammt aus dem altgriechischen und bedeutet übersetzt Auflösung. Im chemischen Sinne ist eine Katalyse die Beschleunigung einer Reaktion in Anwesenheit eines Fremdmoleküls, eines Katalysators. Dieser Katalysator wird dabei selbst nicht verbraucht und beeinflusst auch nicht die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion (OSTWALD, 1894).<sup>[84]</sup> Der Nutzen des Katalysators besteht darin, die energetische Barriere, die Aktivierungsenergie, der Reaktion abzusenken, um somit die chemische Umwandlung möglich zu machen.<sup>[85]</sup> Für diese Erkenntnisse wurde OSTWALD 1909 der Nobelpreis verliehen.<sup>[86]</sup> Betrachtet man nun die im Rahmen dieser Arbeit genutzte Photoredoxkatalyse kann dieses Konzept der thermischen Katalyse nicht auf diese übertragen werden. Während bei der thermischen Katalyse die Aktivierungsbarriere abgesenkt wird, stellt der Katalysator in der Photoredoxkatalyse einen alternativen Reaktionspfad da, der ohne den Katalysator nicht möglich wäre und es demnach auch nicht zu Produktbildung kommen würde.<sup>[87-88]</sup>

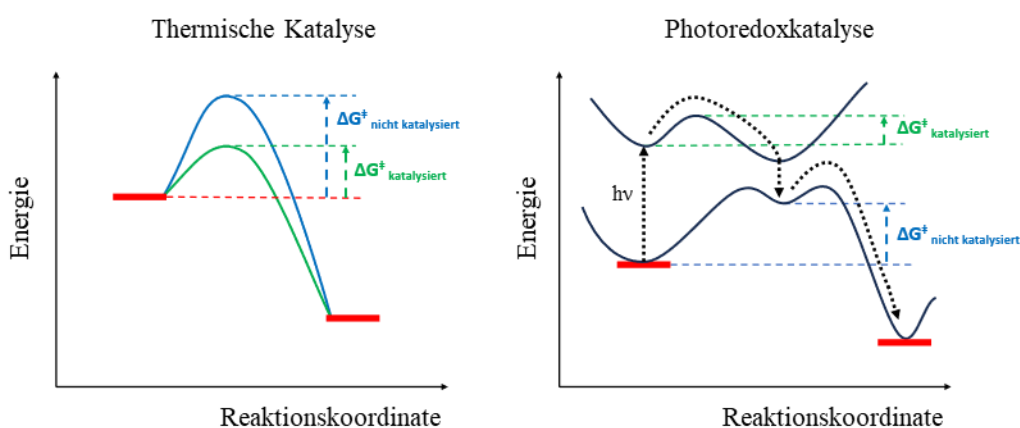
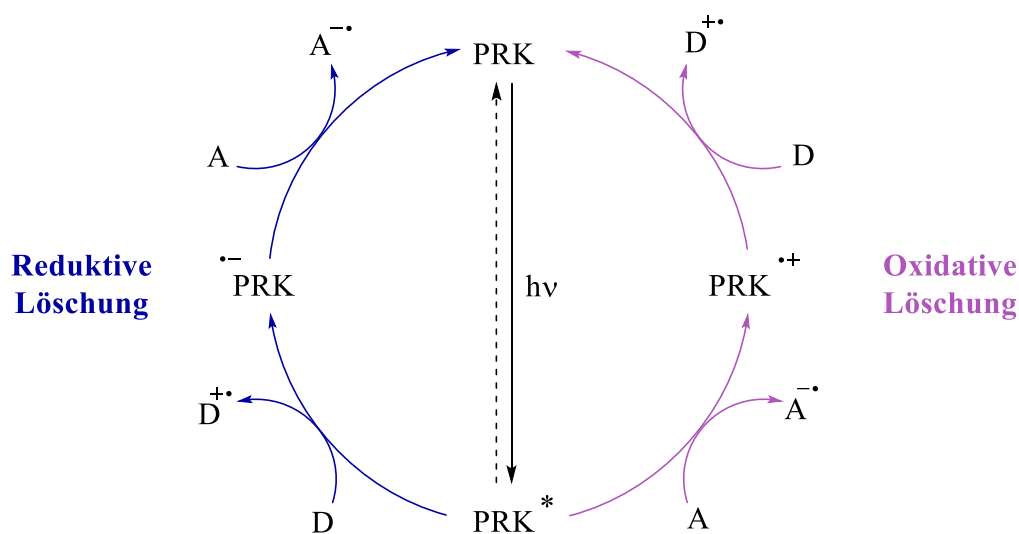


Abbildung 13: Vergleich von thermischer Katalyse (links) und Photoredoxkatalyse (rechts).

Durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge kann der verwendete Sensibilisator (siehe Kapitel 2.2.2) vom energetischen Grundzustand in den angeregten Zustand angehoben werden. Dabei findet eine Anregung in den Singulettzustand statt. Durch die Interkombination (engl. *inter system crossing*, ISC) ein photophysikalischer Sekundärprozess, kommt es zum Übergang in den Triplett-Zustand.<sup>[89-90]</sup> Beim Relaxieren in den Grundzustand kann der Katalysator dann ein Elektron abgeben bzw. aufnehmen und damit eine Reaktion initiieren (Abbildung 14). Dies bezeichnet man als Ein-Elektronenübertrag (engl. *single electron transfer* (SET)). Man unterscheidet hierbei zwischen oxidativer bzw. reduktiver Löschung, je nach Richtung des Übertrags (Abbildung 14). Ob es zur oxidativen oder reduktiven Löschung kommt, lässt sich meistens auf die elektronische Struktur eines Katalysators zurückführen. Während ein elektronenarmer Katalysator durch die Aufnahme eines Elektrons reduktiv gelöscht wird, führt die Abgabe eines Elektrons eines elektronenreichen Katalysators zur oxidativen Löschung des angeregten Zustands.

Im zweiten Schritt folgt dann der Rückelektronentransfer, entweder nimmt der Katalysator ein Elektron auf oder gibt eines ab, wodurch der Katalysator wieder in den Grundzustand zurück gelangt. Idealerweise sorgt der erste Elektronenübertrag beim Akzeptor bzw. Donor für die Initiation einer chemischen Reaktion und der damit verbundenen Bildung eines Intermediates, welche durch den Elektronen-Rücktransfer mit dem Katalysator zur Umsetzung des Intermediats und damit zur finalen Produktbildung führt.

Da dies nicht in jedem Fall gegeben ist, muss der Zyklus in so einem Fall durch den Zusatz eines geeigneten Oxidations- bzw. Reduktionsmittel geschlossen werden. Diese, in dem Fall auch als Opfermoleküle bezeichneten Substrate werden meist stöchiometrisch bzw. überstöchiometrisch zugegeben, um ein Schließen des Zykluses zu garantieren. Ein häufig verwendetes Opfermolekül ist DIPEA, aufgrund dessen relativ niedrigen Oxidationspotentials eignet als Donormolekül oft für einen Elektronentransfer.<sup>[91]</sup> Dabei kann das Opfermolekül entweder den ersten oder auch den zweiten Elektronentransfer moderieren und so zur Produktbildung beitragen.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der reduktiven bzw. oxidativen Löschung eines Photoredoxkatalysators. A: Akzeptor, D: Donor, PRK: Photoredoxkatalysator.

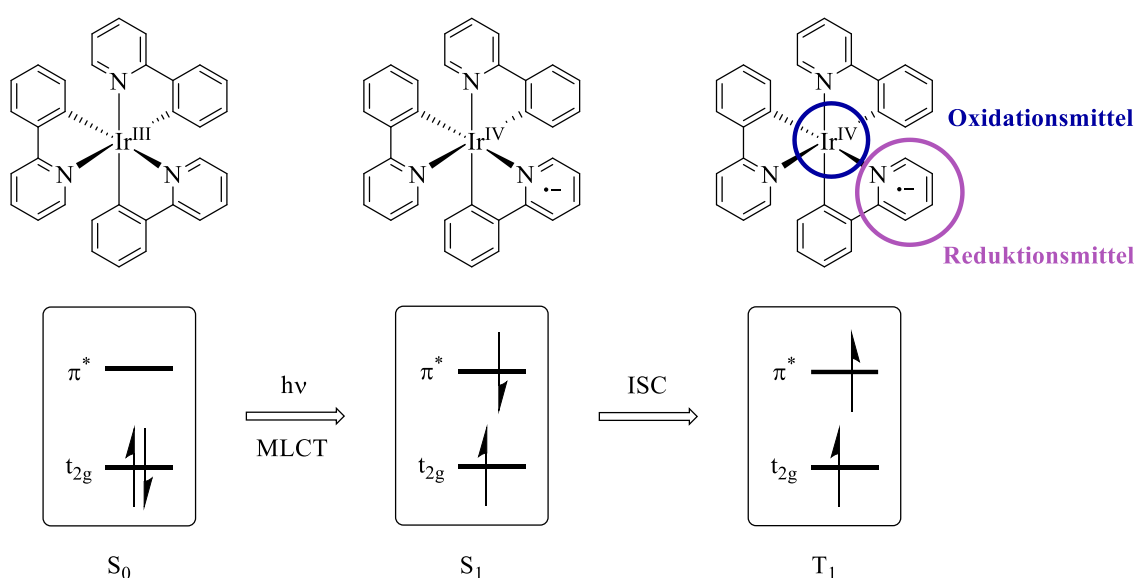
Je nach Katalysator wird für die Anregung mehr oder weniger Energie benötigt, die in diesem Fall durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (UV-A, 315-400 nm) oder sichtbares Licht erhalten wird. Die direkte  $\sigma, \sigma^*$ -Anregung einer C-C bzw. C-H-Bindung benötigt wesentlich mehr Energie durch Licht einer wesentlich kürzeren Wellenlänge (UV-C,  $< 180$  nm). Dieses hochenergetische Licht führt unselektiv zu Bindungsbrüche, die unter anderem in ungewollten Nebenreaktionen resultieren. Daher eignet sich die direkte Anregung organischer Verbindungen nicht für die präparative Chemie, weshalb auch das Interesse an Photoredoxkatalysatoren steigt, die mit sichtbarem Licht anregbar sind.

### 2.2.2 Organometallische & organische Photokatalysatoren

Die Wahl des Katalysators ist im Wesentlichen abhängig von der gewünschten Anwendung. Diese lassen sich in erster Instanz in organometallische Katalysatoren und organische Photokatalysatoren unterscheiden.

Einer der wohl verbreitetsten Vertreter der organometallischen Photoredoxkatalysatoren ist *fac*-(Trisphenylpyridin)Iridium  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ . Er vereint eine hohe Redox-Stabilität, einen hohen Extinktionskoeffizienten mit langen Lebensdauern der angeregten Zuständen.<sup>[92-93]</sup> Wird Licht einer geeigneten Wellenlänge auf diesen Metallkomplex gestrahlt, kommt es zu einem *Metal-to-Ligand-Charge-Transfer*-Prozess (MLCT). Der Komplex wird

durch die Bestrahlung in den angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  angehoben. Durch das zuvor genannte ISC findet ein Übergang in den langlebigeren Triplett-Zustand  $T_1$  statt. Dieser nach Spin-Auswahlregeln eigentlich verbotene Übergang wird durch eine Spin-Bahn-Kopplung (engl. *spin-orbit-coupling*, SOC) der d-Elektronen ermöglicht, welches im Fall des schweren Iridiumkerns zusätzlich verstärkt ist (Schweratomeffekt).<sup>[94]</sup> Es kommt im Anschluss an die Interkombination zu einem intramolekularen Elektronentransfer, zu einer Ladungstrennung, die dazu führt, dass der angeregte Zustand sowohl reaktiv wie auch oxidativ gelöscht werden kann (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Anregung von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  mit sichtbarem Licht gefolgt von MLCT und Interkombination (ISC).

Die in Abbildung 16 dargestellte Reaktion läuft über eine oxidative Löschung des elektronenreichen Katalysators ab,<sup>[95]</sup> allerdings ist, durch die zuvor beschriebene Ladungstrennung und durch die Verwendung eines geeigneten Reduktionsmittels, auch eine reduktive Löschung möglich, wie sie auch im Laufe dieser Arbeit zu sehen sein wird.

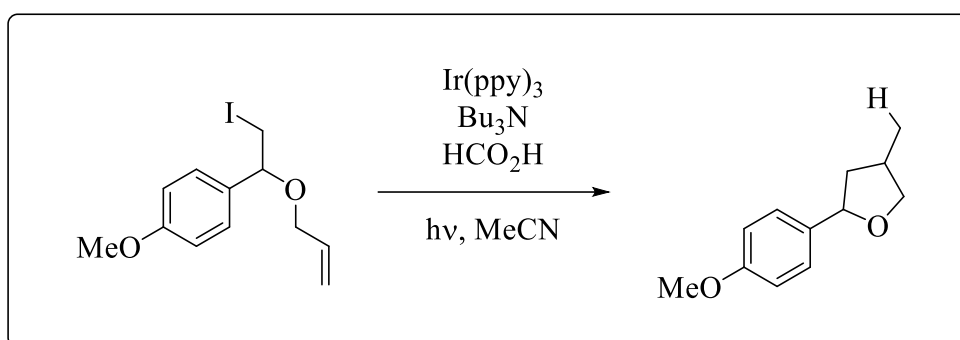


Abbildung 16: Reduktive Cyclisierung von Alkyljodiden nach NGUYEN.<sup>[95]</sup>

Ein weiterer viel verwendeter organometallischer Photoredoxkatalysator ist Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>. Wie für das zuvor beschriebene Ir(ppy)<sub>3</sub> gibt es auch für diesen, aufgrund seiner hervorragender photophysikalischen Eigenschaften,<sup>[96-99]</sup> zahlreiche Anwendungsbeispiele. YOON *et al.* konnten unter Verwendung von Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition elektronenreicher Alkene durchführen. Dadurch konnten funktionalisierte Cyclobutan-Derivate erhalten, wie sie auch in Naturstoffen wie dem Grandisol vorkommen, und daher von synthetischem Interesse sind.<sup>[100]</sup> In einem weiteren Beispiel der Arbeitsgruppe SAKURAI konnte die photoredoxkatalytische Reduktion elektronenarmer Olefine gezeigt werden (Abbildung 17).<sup>[101]</sup>

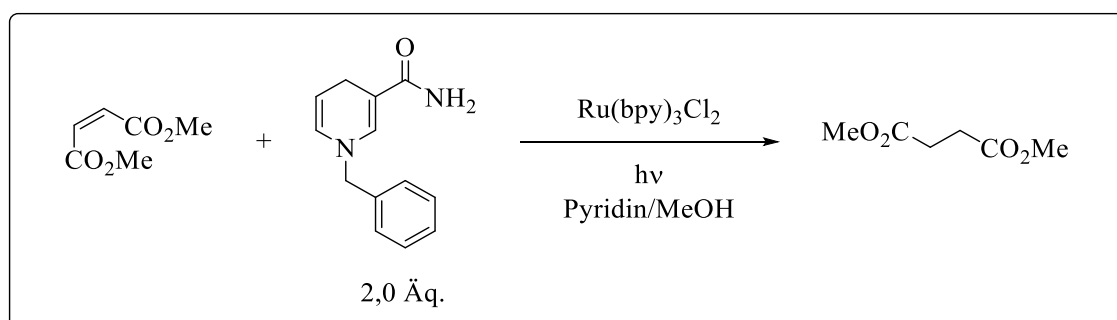
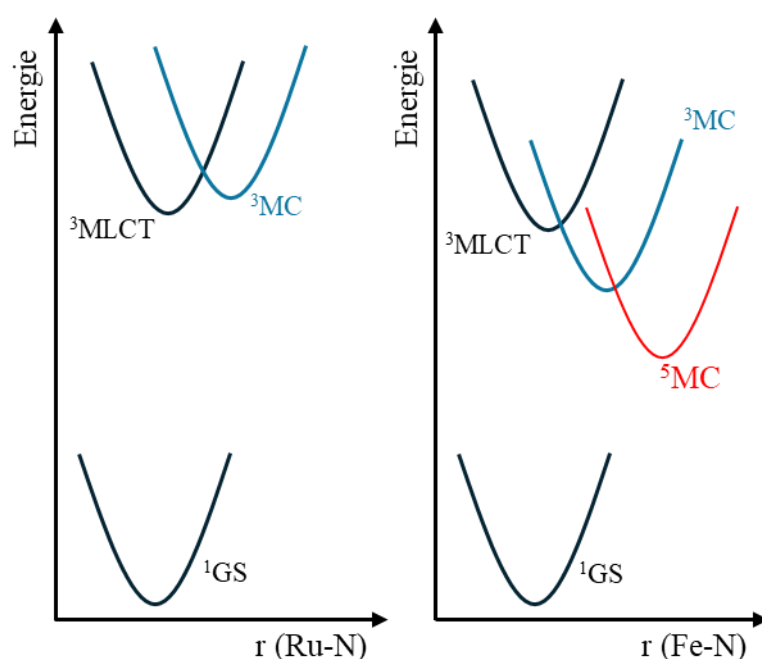


Abbildung 17: Photoredoxkatalytische Reduktion elektronenarmer Olefine nach PAC.<sup>[101]</sup>

Die beiden gezeigten Beispiele haben neben ihren sehr guten chemischen und photophysikalischen Eigenschaften auch eine Schattenseite. Beide Elemente verfügen über ein geringe Vorkommen in der Erdkruste, für Ruthenium liegt dieses bei etwa 1 µg pro Kilogramm kontinentaler Erdkruste, für Iridium ist dieses mit 0,022 µg/kg nochmal wesentlich geringer, was in einem dementsprechend hohem Preis resultiert. Jedoch eignen sich Metallkomplexe mit häufigeren Metallen, wie Eisen oder Chrom, jedoch weniger für die Photoredoxkatalyse. Vergleicht man die elektronischen Zustände von

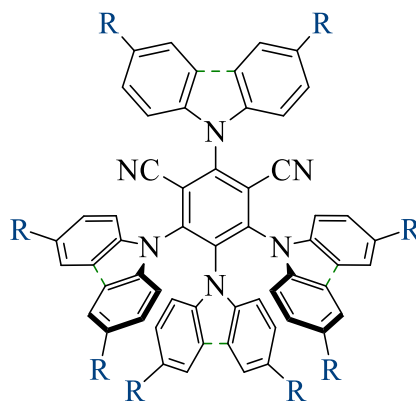
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  mit dem Eisen-Analogon  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  kann man für das Eisen-Derivat eine ungünstige Lage der metallzentrierten Übergänge (MC) beobachten, die dazu führen, dass die Energie aus  $^3\text{MLCT}$  in die metallzentrierten Zustände relaxiert, wodurch die Triplett-Lebensdauer stark verkürzt wird. Diese deutlich verkürzte Lebensdauer macht diese Komplexe für eine photochemische Anwendung ungeeignet. Durch die Wahl der Liganden ist eine Anpassung des Ligandenfeldes möglich, diese kann in einer Änderung der energetischen Zustände resultieren, wodurch in diesem Fall Lumineszenz erhalten werden kann. Beispiele dazu werden von WEGEBERG *et al.* berichtet.<sup>[102]</sup>



**Abbildung 18:** Vereinfachtes Potentialtopf-Diagramm der wichtigsten energetischen Zustände von  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (links) und  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  (rechts).

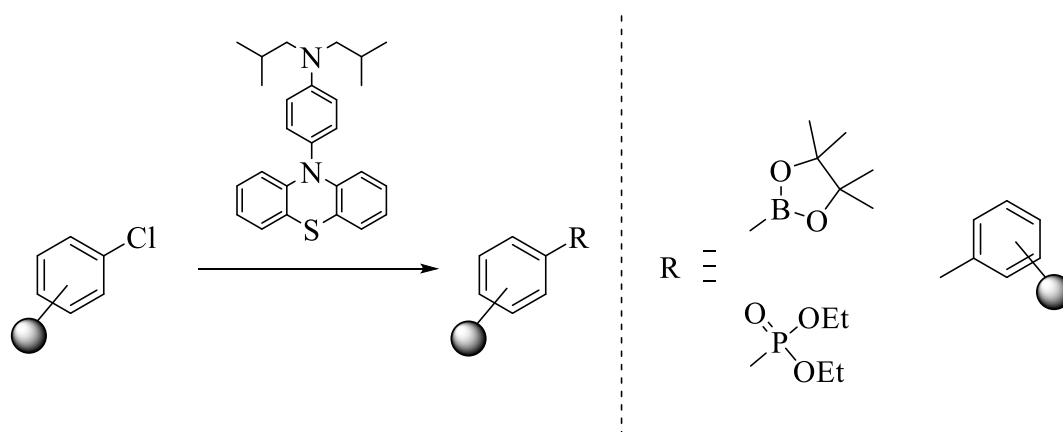
Der limitierten Verfügbarkeit seltener Metalle oder geeigneter Komplexe häufiger vorkommender Metalle gegenüber stehen organische Photokatalysatoren. Aufgebaut aus größeren konjugierten Systemen sind sie ebenso wie die anorganischen Katalysatoren auch durch das Einführen funktioneller Gruppe veränderbar, um sie so auf ihren Zweck zu zuschneiden.<sup>[103]</sup> Interessante Beispiele liefert SPECKMEIER *et al.* mit der modularen Veränderung von Cyanoarenen und deren Hauptvertreter 4CzIPN.<sup>[83]</sup> In Abbildung 19 ist die Modularität der Donorstärke in Form verschiedener Amins substituenten dargestellt. Die Akzeptorstärke lässt sich durch Veränderung des Grundkörpers erhalten,

worauf im Zuge der Übersichtlichkeit an dieser Stelle verzichtet wurde. Diese Modularität ermöglicht es, dass die Cyanoarene in verschiedensten Reaktionen verwendet werden können.



**Abbildung 19:** 4CzIPN mit modularer Donorstärke.  
Gestrichelte Bindung (grün): Diphenylamin, R (blau): -H: Carbazol; R: -OMe: 3,6-Dimethoxy-Carbazol.

Neben dieser Gruppe organischer Photokatalysatoren eignen sich auch *N*-Aryl-Phenothiazine als Katalysatoren, von denen auch Vertreter im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und auch eingesetzt wurden. Durch Substitution am Phenothiazin-Grundgerüst und an der Variation des stickstoffgebundenen Aromaten lassen sich auch hier chemische sowie physikalische Eigenschaften verändern.<sup>[103-104]</sup> Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das *N*-Phenyl-Phenothiazin, welches mit einem Reduktionspotential von  $E_{ox}(PPTA^+/PPTA^*) = -2,1 \text{ V vs. SCE}$  ein stark reduktiver Photoredoxkatalysator ist. Nach der initialen oxidativen Löschung dieses Katalysators kann dieser erneut angeregt werden; diese Zwei-Photonen-Anregung soll in einem späteren Abschnitt näher beschrieben werden (Kapitel 4.2). Neben der bereits in Kapitel 2.1.2 dargestellten Anwendung von PPTA in der Aktivierung von  $SF_6$  lässt sich dies in vielen weiteren Reaktionen einsetzen. Durch Substitution des Phenylrings durch eine Diisobutyl-Anilin-Gruppe ( $N(iBu)_2$ -PPTA) wird das Reduktionspotential auf  $E_{ox}(N(iBu)_2\text{-PPTA}^+/N(iBu)_2\text{-PPTA}^*) = -2,9 \text{ V vs. SCE}$  abgesenkt. WEICK *et al.* zeigten, dass durch dieses hohe Reduktionspotential auch schwer reduzierbare Verbindungen, wie Arylchloride, funktionalisierbar sind (Abbildung 20).<sup>[105]</sup> Die reduktive Aktivierung dieser Verbindung setzt ein Arylradikal frei, welches vielseitig verwendbar ist für eine Funktionalisierung einsetzbar ist.

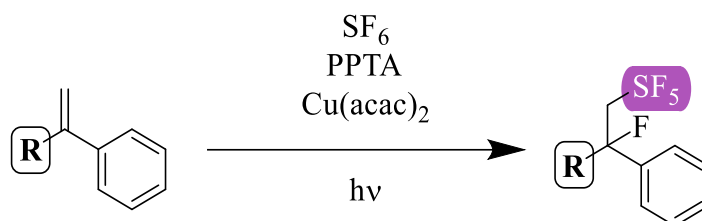


**Abbildung 20:** Schematische Darstellung der photoreduktiven Aktivierung von Arylchloriden mit N(*i*Bu)<sub>2</sub>-PPTA. Umsetzung des entstehenden Arylradikal durch Borylierung, Phosphorylierung und photoinduzierte Kreuzkupplung.

### 3 Themenstellung

Wie bereits beschrieben, ist das Interesse und auch die Nachfrage an Pentafluorsulfanylierten Verbindungen in den vergangenen Jahren stark angestiegen. Der synthetische Zugang zu diesen ist nach wie vor limitiert, es muss auf harsche Methoden zurückgegriffen werden, die teilweise auch die Arbeit mit hochtoxischen Gasen erfordert. Der Zugang über die Aktivierung von SF<sub>6</sub> wurde erfolgreich von ROMBACH *et al.* gelegt,<sup>[71]</sup> jedoch ist hier die Anwendbarkeit auf wenig Beispiele beschränkt.

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, die bereits bekannte Methode zur Aktivierung von SF<sub>6</sub> auszuweiten, die Reaktion sollte auf die Tolerierbarkeit verschiedenster funktioneller Gruppen und damit einhergehender Veränderungen der Oxidationspotentiale mittels Cyclovoltammetrie untersuchen und darüber hinaus so neue SF<sub>5</sub>-Verbindungen dargestellt werden. Dabei sollte insbesondere eine Möglichkeit geschaffen werden, elektronenreiche Olefin-Derivate zu funktionalisieren.



**Abbildung 21:** Reaktionsschema der Pentafluorsulfanylierung von Styrolen.  
R: Verschieden substituierte Arene, Heterozyklen.

Neben der Ausweitung des Substratspektrums soll auch das bestehende System verändert werden. Dazu sollen neue elektronenreiche *N*-Phenyl-Phenothiazine dargestellt und deren spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Diese neuen Photoredoxkatalysatoren sollen in ihrer möglichen Anwendbarkeit zur Aktivierung von SF<sub>6</sub> untersucht werden. Zusätzlich sollen diese Katalysatoren auf ihre Funktionalität in der photoredoxkatalytischen Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol untersucht werden.

Im weiteren Verlauf soll ein Weg gefunden werden, die photoredoxkatalytischen Aktivierung von  $\text{SF}_6$  zu vereinfachen. Für die Anwendbarkeit des bisher eingesetzten PPTA ist eine komplexere Reaktion notwendig, da die eingesetzten Substrate nur durch eine zweite Anregung des Katalysators aktivierbar sind. Neben dieser notwendigen zweiten Anregung des Katalysators sollte durch eine Vereinfachung des System auch die für die Reaktion mit PPTA kritische und ineffiziente Radikal-Radikal-Rekombination umgangen werden. Dafür sollten weitere Katalysatoren auf ihre mögliche Fähigkeit zur Aktivierung von  $\text{SF}_6$  untersucht werden. Ein dafür vielversprechender Kandidat scheint der Übergangsmetall-Katalysator  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  zu sein. An eine erfolgreiche Optimierung der Reaktion anschließend, sollen Wege zu neuen Substratklassen, wie Alkinen geöffnet und so der chemische Raum an  $\text{SF}_5$ -Verbindungen vergrößert werden.

## 4 Erweiterung des Substratspektrums

Zu Beginn sollte im Rahmen dieser Arbeit die Bandbreite der literaturbekannten Reaktion zur Aktivierung von SF<sub>6</sub> an  $\alpha$ -Methyl- und -Phenylstyrol-Derivaten untersucht und erweitert werden.<sup>[71]</sup> Während sich diese bisher im Wesentlichen auf die Reaktion an  $\alpha$ -Methylstyrol und 1,1-Diphenylethylen beschränkte, soll im Folgenden der Einfluss funktioneller Gruppen und heterozyklischer Systeme auf die Pentafluorsulfanylierungsreaktion ermittelt werden.

### 4.1 Synthese der Katalyseprodukte

Im Folgenden soll der Einfluss verwendbarer funktioneller Gruppen untersucht werden. Dazu wurden, wie beschrieben, 1,1-Diphenylethylen-Derivate in 4-Position eines der beiden Aromaten mit verschiedenen elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten dargestellt. Auf die Synthese dieser zum Teil bereits Literaturbekannten Derivate soll im Folgenden, nach ihrer Grundfunktionalität unterschieden, eingegangen werden. Zuerst sollen alle Verbindungen mit einer Aminfunktion bzw. Verbindungen derer die Aminfunktion als Ausgangsfunktion diente, beschrieben werden. Danach werden die Synthesen beschrieben, derer die Hydroxyfunktion als Vorstufe diente. Anschließend folgen Verbindungen einer Amidvorstufe. Zuletzt wird dann auf die Synthese der heterozyklischen Indolyl bzw. Indazolyl-Derivate eingegangen.

Als Ausgangsverbindung für alle, sofern nicht anders beschrieben, dargestellten Verbindung mit einem Amin als Grundfunktion dient Verbindung **1**. Die Synthese dieser Verbindung ist in Abbildung 22 dargestellt.

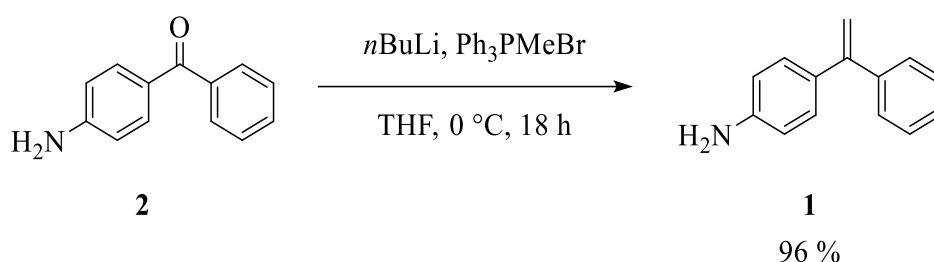


Abbildung 22: Synthese von 1.

Dazu wurde 4-Aminobenzophenon **2** in einer WITTIG-Olefinierung zum entsprechenden Olefin umgesetzt.<sup>[106-107]</sup> Dafür wurde aus Triphenylmethylphosphoniumbromid ( $\text{Ph}_3\text{MePBr}$ ) mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) ein Ylid erzeugt, welches dann in einer [2+2]-Cycloaddition und anschließenden Cycloreversion mit **2** zum entsprechenden Olefin umgesetzt wird.<sup>[108]</sup> **1** konnte in einer Ausbeute von 96 % isoliert werden. Wie bereits oben beschrieben, wurde diese Verbindung als Ausgangsverbindung für die weiteren Synthesen von **3**, **4** und **5** verwendet.

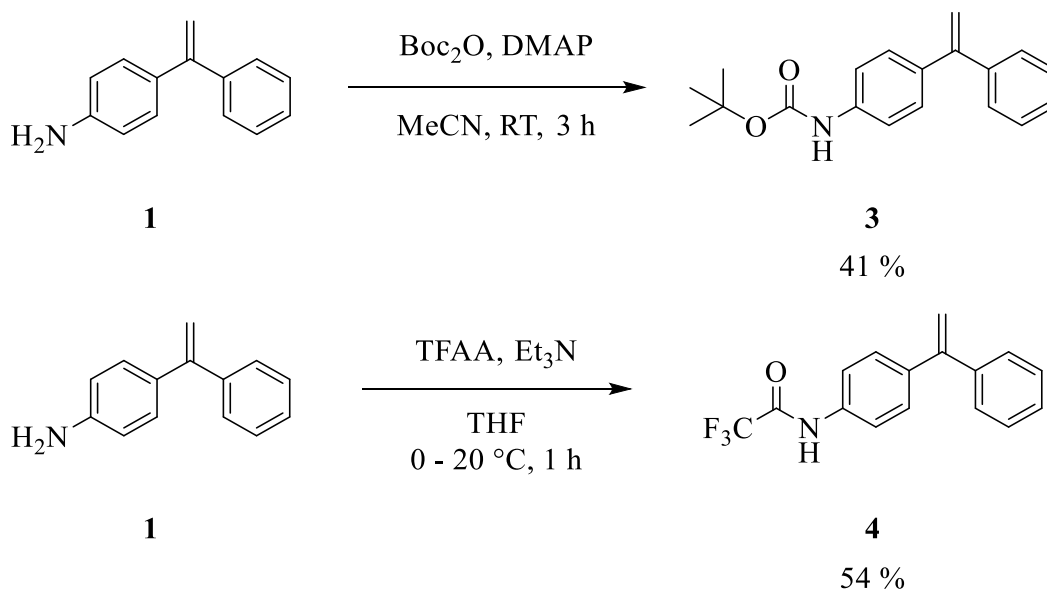
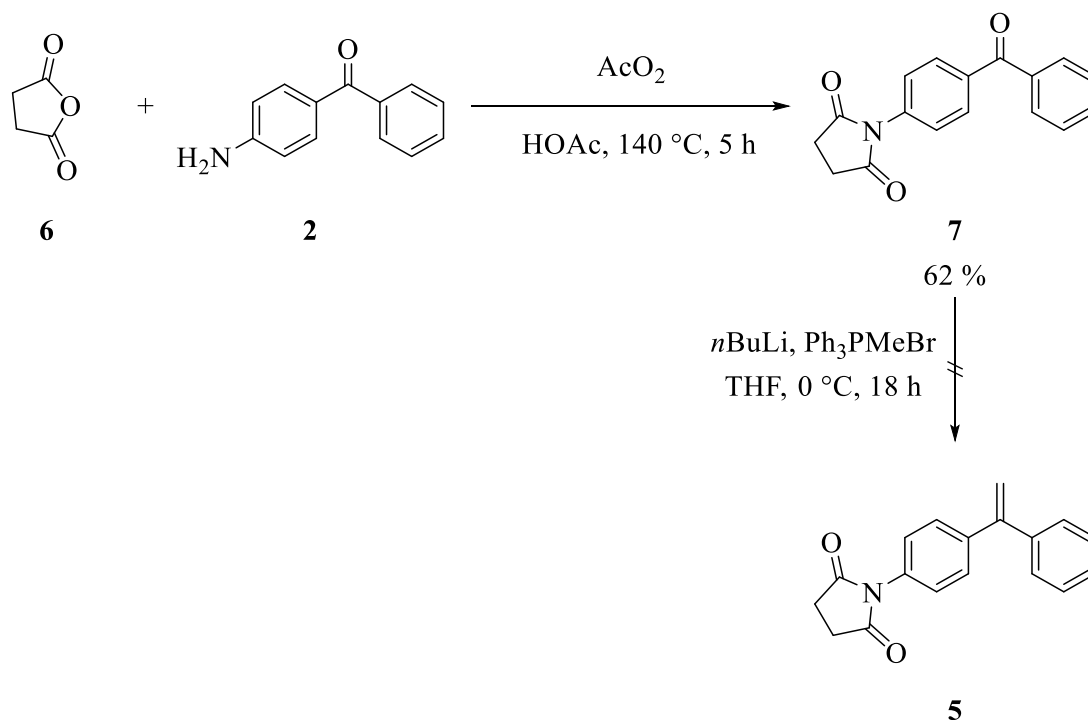


Abbildung 23: Synthese von 3 und 4.

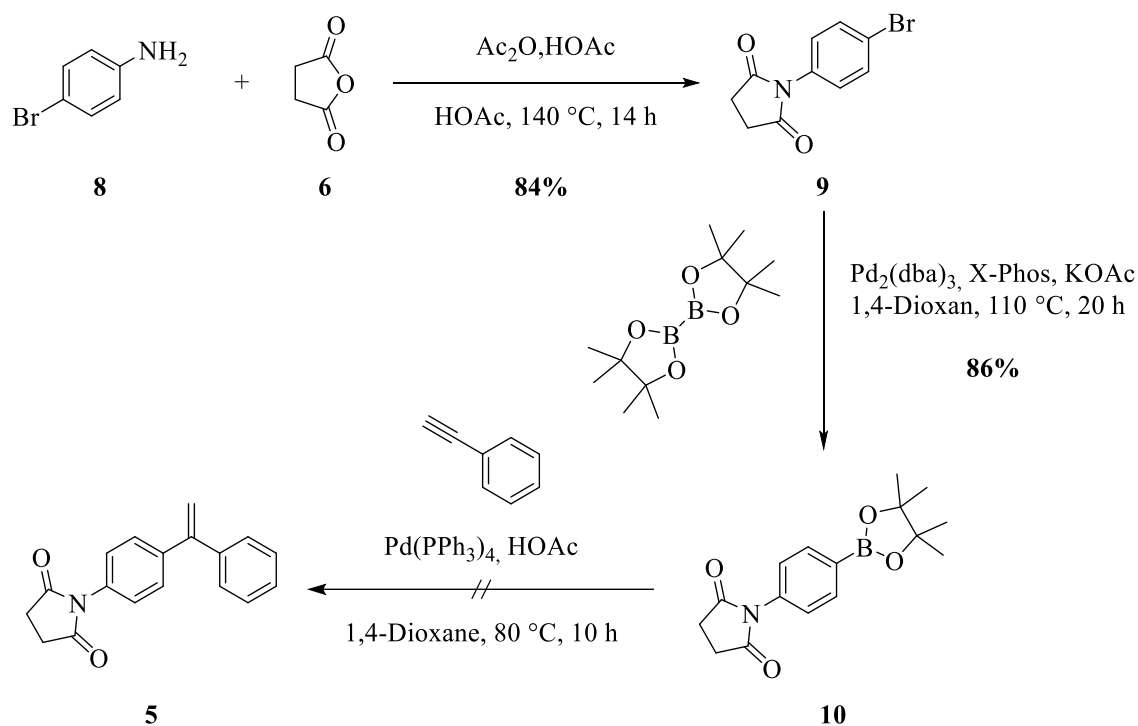
Für die Synthese von **3** wurde **1** nach UNSINN *et al.* mit Di-*tert*-butyldicarbonat ( $\text{Boc}_2\text{O}$ ) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) umgesetzt (Abbildung 23).<sup>[109]</sup> Die verwendete Base deprotoniert dabei das Amin und dieses wird anschließend von einem der Carbonylsauerstoffe des Boc-Anhydrids angegriffen. Neben der Bildung des gewünschten Carbamates entstehen Kohlenstoffdioxid und *tert*-Butanol. Das daraus resultierende,

Boc-geschützte Amin **3** wurde in einer Ausbeute von 41 % erhalten. Die Verbindung **4** wurde durch die Reaktion von **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) und Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) erhalten. Analog zur Boc-Schätzung wurde hier nucleophil das deprotonierte Amin durch das TFAA angegriffen. **4** wurde in einer Ausbeute 54 % erhalten (Abbildung 23). Um die harschen Reaktionsparameter der Amidierung des Olefins **1** für die Synthese von **5** zu umgehen, sollte ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen werden. Dafür sollte **2** mit Bernsteinsäureanhydrid und Essigsäure zur Keton-Vorstufe von **5** umgesetzt werden. Die Synthese dieses Baustein war erfolgreich und ergab Verbindung **7** in einer Ausbeute von 62 % (Abbildung 24). Bedauerlicherweise konnte durch die nachfolgende WITTIG-Olefinierung das gewünschte Produkt **5** nicht erhalten werden.



**Abbildung 24:** Synthese von **7**. Reaktionsansatz zur Synthese von **5** aus **7**; es konnte kein Produkt isoliert werden.

Eine weitere alternative Syntheseroute ist in Abbildung 25 dargestellt. Ausgehend von 4-Bromanilin **8** wurde **9** in einer Ausbeute von 84 % dargestellt. Mittels MIYAU-RA-Borylierung wurde aus dem bromierten Baustein der Borsäureester **10** in einer Ausbeute von 86 % hergestellt.<sup>[110-111]</sup> Leider konnte durch die nachfolgende SUZUKI-Kupplung mit Phenylacetylen die gesuchte Verbindung **5** nicht erhalten werden.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 25:** Versuchte Synthese von **5**. Der erste Syntheseschritt zeigt die Amidierung des Bromanilins **8** zu **9**, gefolgt von einer Miyaura-Borylierung zu **10**.

Letztendlich konnte die Verbindung **5** doch durch die direkte Amidierung von **1** erhalten werden. Durch Umsetzen von **1** mit Essigsäure und Bernsteinsäureanhydrid **6** konnte **5** in einer moderaten Ausbeute von 48 % erhalten werden (Abbildung 26). Analoge Synthesegesuche mit Maleinsäureanhydrid zum entsprechenden Maleimid waren bedauerlicherweise nicht erfolgreich.

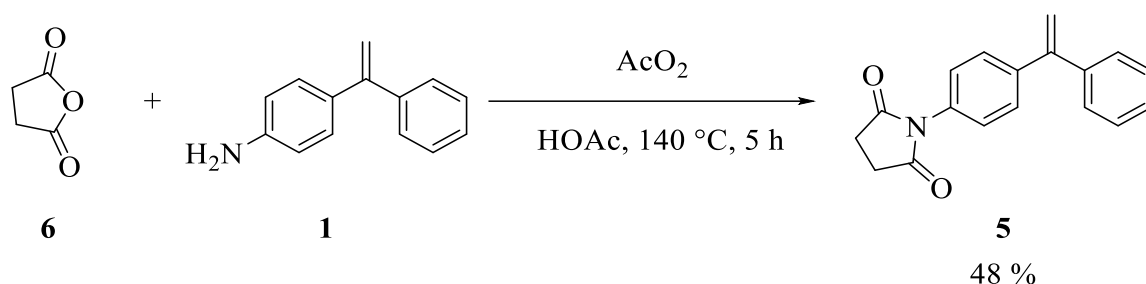


Abbildung 26: Synthese von 5.

Eine weitere Ausgangsverbindung für mehrere Bausteine stellt Verbindung **11** dar. In diesem Fall erwies sich die WITTIG-Olefinierung von 4-Hydroxybenzophenon nicht als zielführend. Die Verbindung **11** konnte durch eine GRIGNARD-Reaktion von 4-Hydroxyacetophenon **12** mit Phenylmagnesiumbromid.<sup>[113-114]</sup> Der intermediär entstandene Alkohol wurde durch die Zugabe *p*-Toluolsulfonsäure in das gewünschte Olefin überführt.<sup>[115]</sup> **11** konnte durch dadurch in einer moderaten Ausbeute von 33 % erhalten werden (Abbildung 27).

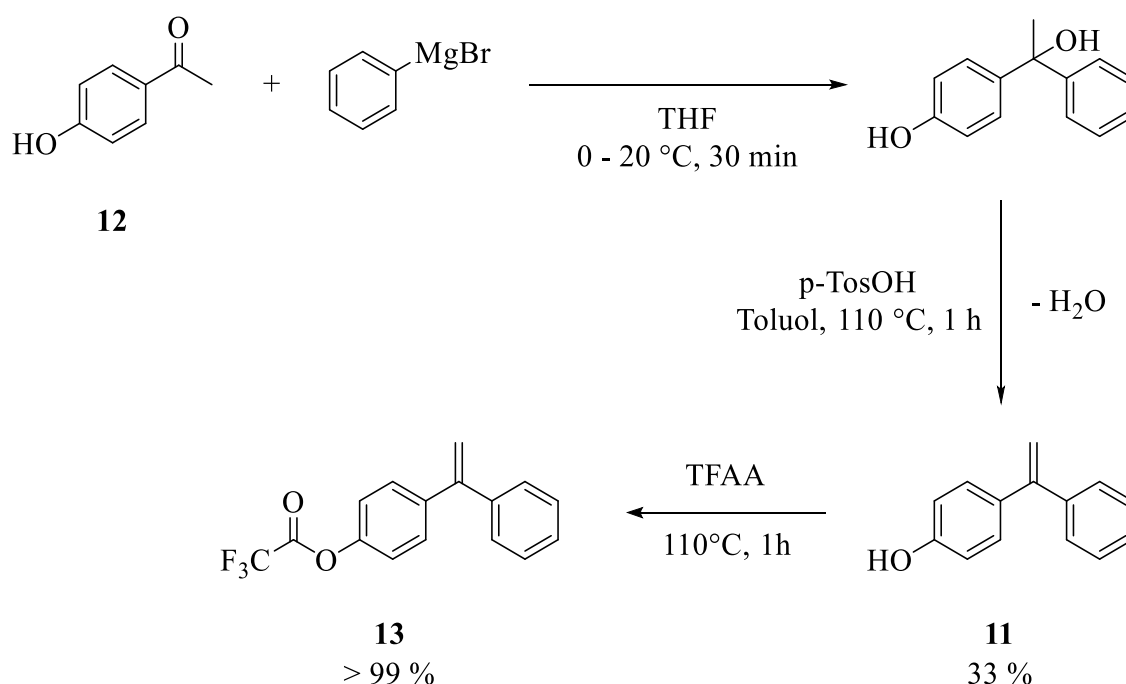


Abbildung 27: Synthese von 11 und 13.

Für die Synthese von **13** wurde die Vorstufe **11** mit TFAA versetzt und unter Schutzgas-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Um das Produkt zu erhalten, wurde anschließend die überschüssige, freiwerdende Trifluoressigsäure unter vermindertem Druck entfernt. **13** konnte in quantitativer Ausbeute erhalten werden (Abbildung 27).

Um die triflierte Verbindung **14** zu erhalten wurde ein anderer Reaktionsweg gewählt. In diesem Fall wurde 4-Hydroxybenzophenon **15** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) zur Vorstufe **16** umgesetzt.<sup>[116]</sup> Das entstandene Sulfonat konnte ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Wittig-Olefinierung mit  $\text{Ph}_3\text{PMeBr}$  und  $n\text{BuLi}$  eingesetzt werden, wodurch Verbindung **14** in einer Ausbeute von 31 % erhalten wurde (Abbildung 28).

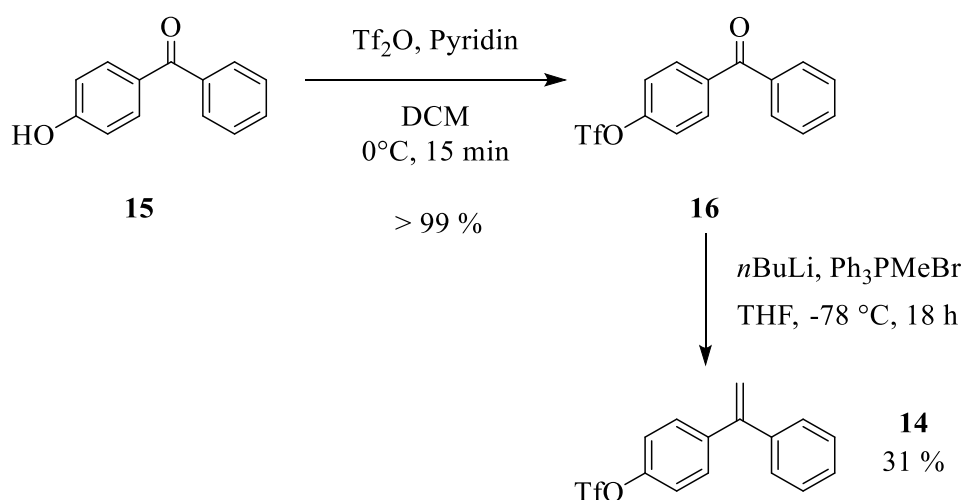


Abbildung 28: Synthese von **14** via **16**.

Die Verbindungen **17** und **18** wurden ausgehend vom jeweiligen Aryl-Boronsäuren zusammen mit Phenylacetylen in einer SUZUKI-artigen-Kupplung umgesetzt werden.<sup>[112, 117]</sup> Beide Olefine konnten in einer befriedigenden Ausbeute von 30 - 34 % erhalten werden (Abbildung 29).

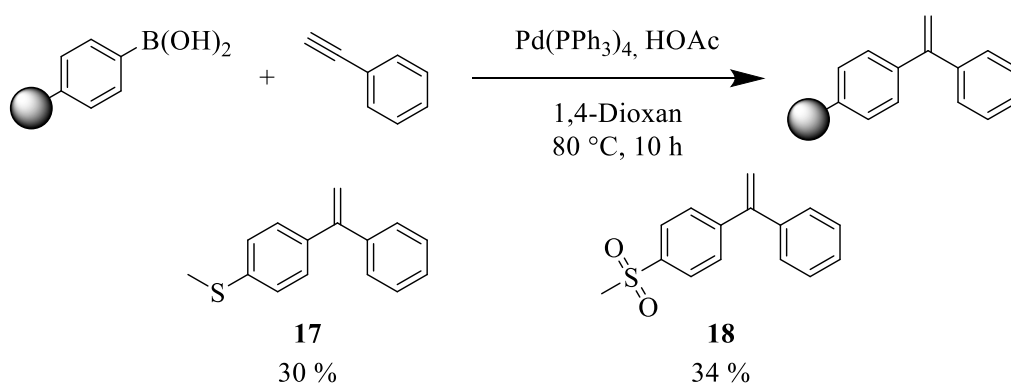
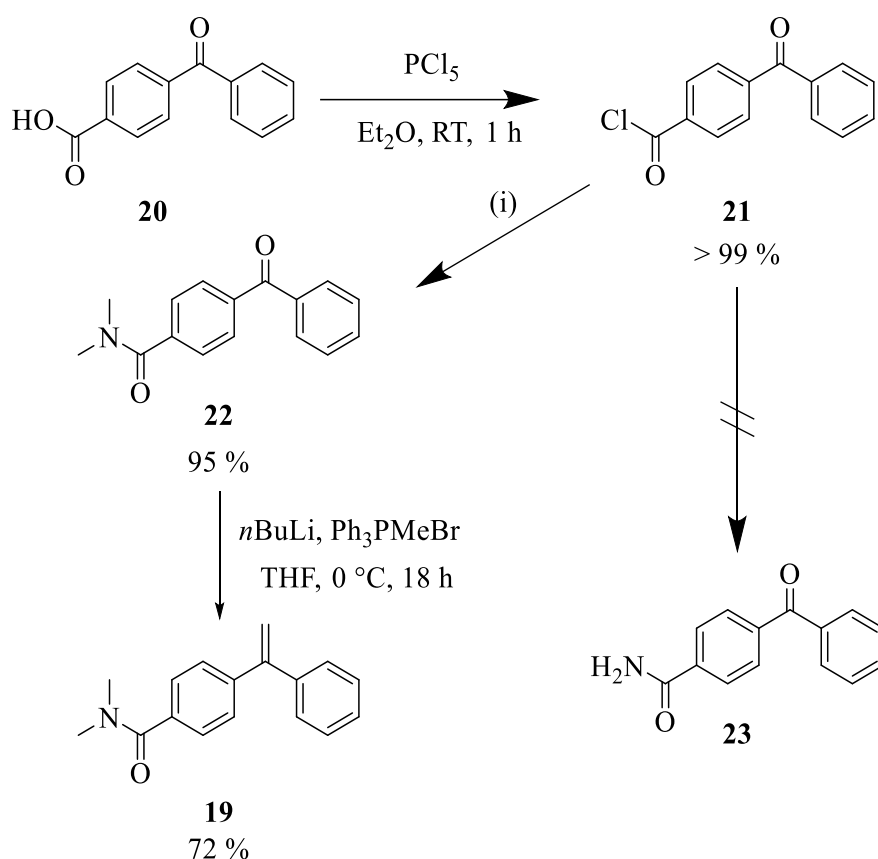


Abbildung 29: Synthese von **17** und **18**.

Zur Synthese des verwendeten Amids **19** wurde 4-Benzoyl-Benzoesäure **20** durch die Reaktion mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende aktivierte Carbonsäurechlorid **21** in quantitativer Ausbeute überführt.<sup>[118]</sup> Dieses Carbonsäurechlorid **21** wurde mit Dimethyl-Amin umgesetzt (Abbildung 30). Das daraus resultierende Keton **22** wurde dann in einer WITTIG-Olefinierung umgesetzt, wobei das gewünschte Olefin **19** erhalten werden konnte.



**Abbildung 30:** Reaktionsschema zur Synthese von **21**. Dieses wurde erfolgreich zur Verbindung **22** und **19** umgesetzt. Die analoge Reaktion zu **23** war nicht erfolgreich. (i) NMe<sub>2</sub>H, THF, 70 °C, 2 h.

Neben den bisher gezeigten, nur auf 1,1-Diphenylethylen basierten Verbindungen, sollten auch heterozyklische Verbindungen mit einer Indol- und Indazolgrundeinheit dargestellt werden. Um die indolylbasierten Verbindungen **26** und **27** darzustellen, wurde ausgehend von 3-Acetylintol **25** mittels GRIGNARD-Reaktion die Verbindung **24** dargestellt.<sup>[119]</sup> Das daraus erhaltene Ethylenderivat wurde in einer moderaten Ausbeute von 55 % isoliert (Abbildung 31). Der durch die GRIGNARD-Reaktion zu erwartende Alkohol wurde nicht isoliert. Es wurde angenommen, dass der Elektronenschub auf die C3-Position des Indols direkte Eliminierung von Wasser induziert. Durch die Zugabe von Kieselgel und Magnesiumsulfat sollte das dieses Wasser dem System entzogen werden, um das Gleichgewicht der Reaktion zu verschieben.

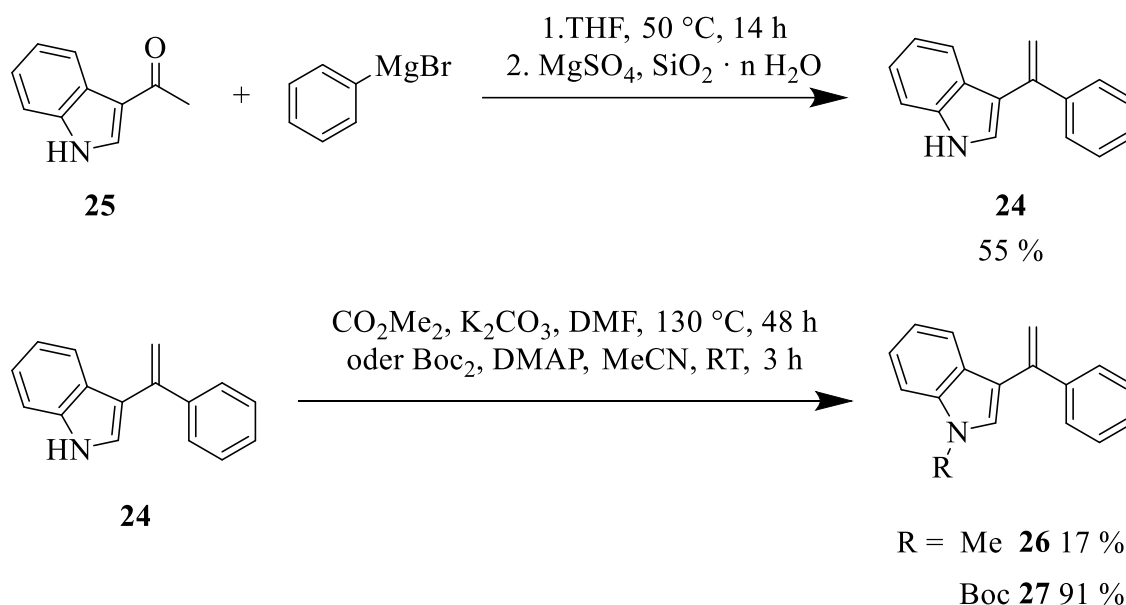


Abbildung 31: Synthese von **24**, **26** und **27**.

Um die Bandbreite des Spektrums zu erweitern, sollte die Verbindung **24** am Stickstoff sowohl methyliert als auch mit einer Boc-Schutzgruppe versehen werden (Abbildung 31). Für die Methylierung von Verbindung **24** wurde Dimethylcarbonat als Methylierungsreagenz verwendet und die Verbindung wurde in einer geringen Ausbeute von 17 % erhalten.<sup>[120]</sup> Die geringe Ausbeute der Reaktion kann durch eine verminderte Stabilität der Verbindung gegenüber dem unsubstituierten Indolderivat erklärt werden. Eine geringere Stabilisierung durch die erhöhte Elektronendichte (+I-Effekt) macht die Verbindung anfälliger gegenüber Oxidation, weswegen diese nach der Isolation stets unter Schutzgas-Atmosphäre gelagert wurde. Um die Stabilität zu erhöhen, sollte die

Verbindung **24** an der N-Position mit Boc geschützt werden. Die Verbindung **27** konnte in einer Ausbeute von 91 % erhalten werden.<sup>[109]</sup> Die erhöhte Stabilität dieser Verbindung gegenüber dem zuvor beschriebenen Methyl-Derivat **26** ließ sich sowohl durch die deutlich höhere Ausbeute wie auch durch die synthetische Handhabung feststellen, da diese Verbindung auch unter Sauerstoff-Atmosphäre stabil ist. Die Verwendung der N-Boc-Schätzung des Indols ist ein bekanntes Werkzeug zur Verhinderung von Oxidation und Polymerisation, wodurch eine nachfolgende Verwendung gewährleistet werden soll.<sup>[121]</sup>

Neben den Indolylbasierten Verbindungen **24**, **26** und **27** sollten auch weitere heterozyklische Verbindungen erschlossen werden. Zur Synthese von **28** und **29** wurde zunächst die Indazol-3-carbonsäure **30** in einer WEINREB-NAHM-Ketonsynthese zum entsprechenden WEINREB-Amid **31** umgesetzt.<sup>[122]</sup> Dieses konnte in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden. (Abbildung 32) Im Folgeschritt bildet sich aus dem WEINREB-Amid zusammen mit einem GRIGNARD-Reagenz, in diesem Fall Phenylmagnesiumbromid, ein Chelatkomplex, der durch saure Aufarbeitung in das gewünschte Keton **32** überführt werden kann (Abbildung 32).

Da eine direkte Umsetzung des Ketons zum entsprechenden Olefin nicht erfolgreich war, die methylierten und Boc-geschützten Verbindungen **33** und **34** dargestellt. Diese konnten in guten Ausbeuten von 71 bzw. 75 % nach analogen Vorschriften wie die Indolyl-derivate isoliert werden.<sup>[109, 120]</sup> Die hier deutlich bessere Ausbeute der Methylierung lassen sich durch eine wesentlich höhere Stabilität des Ketons gegenüber dem Indolyl-derivat erklären. Nach erfolgreicher N-Substitution konnten beide Derivate auch in guten Ausbeuten von 71 bzw. 61 % mittels WITTIG-Olefinierung in die gewünschten Verbindungen **28** und **29** umgewandelt und isoliert werden (Abbildung 32).

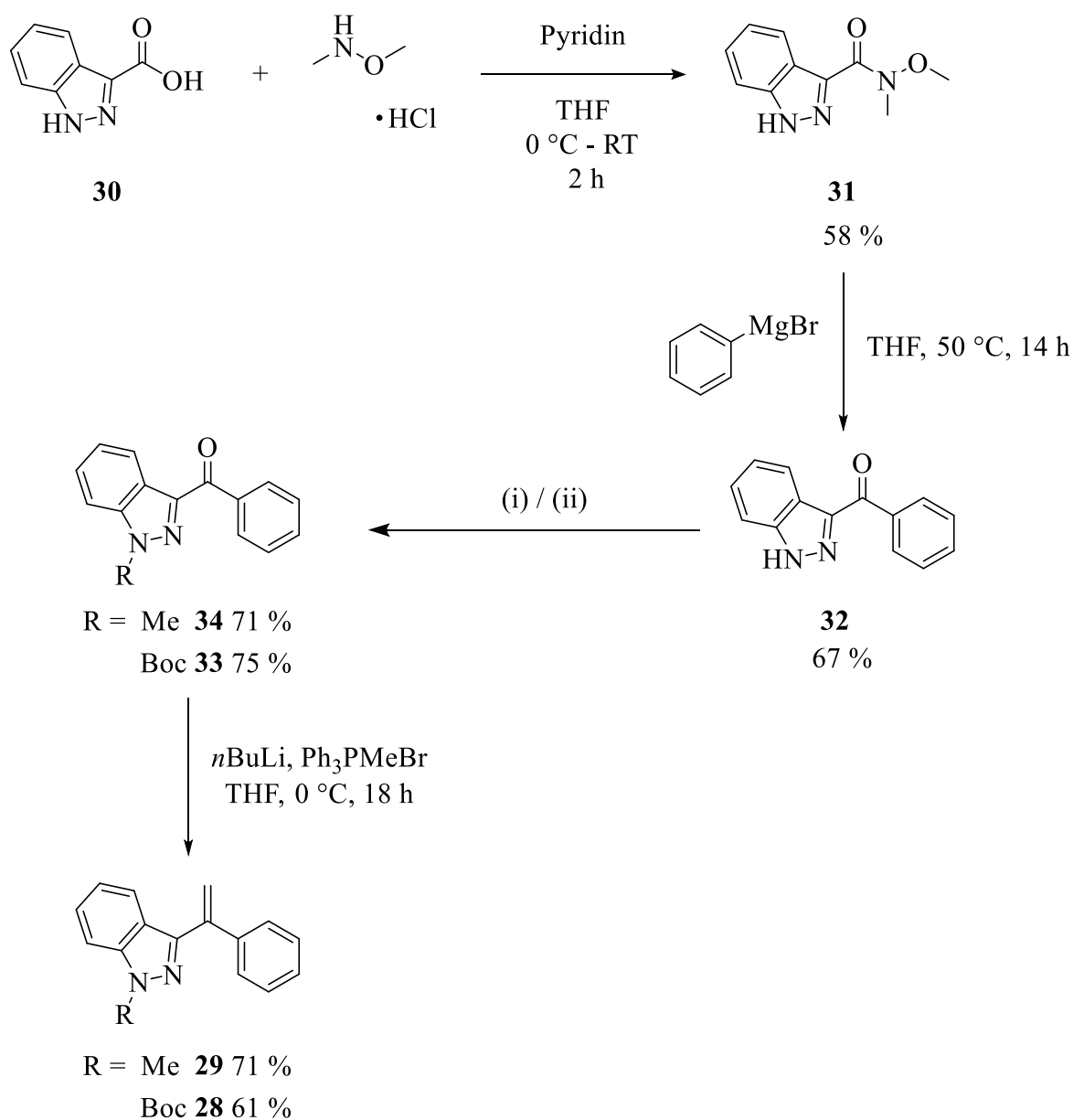
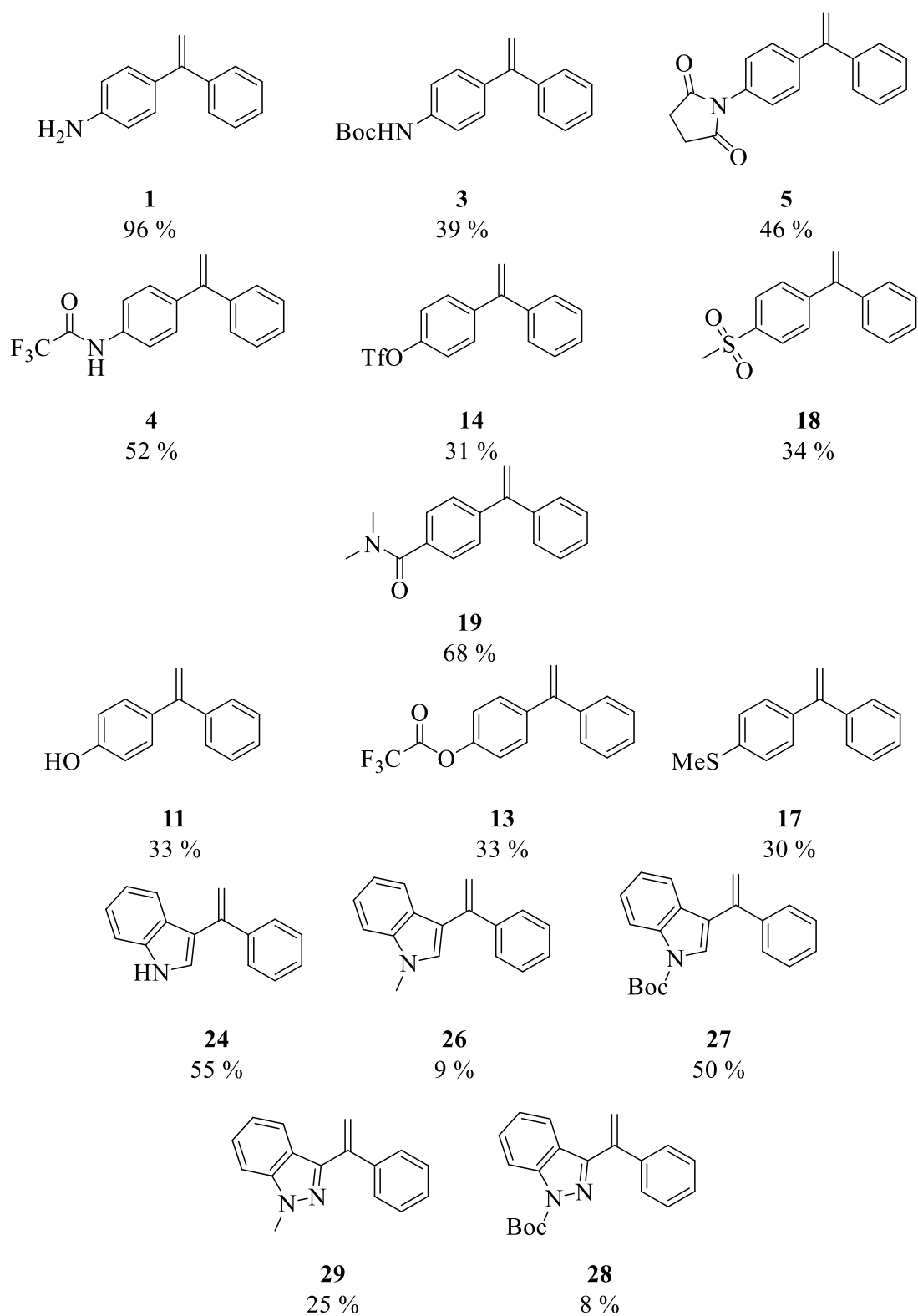


Abbildung 32: Synthese von 28-34.

(i):  $\text{CO}_2\text{Me}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF,  $130^\circ\text{C}$ , 48 h; (ii):  $\text{Boc}_2$ , DMAP, MeCN, RT, 3 h.

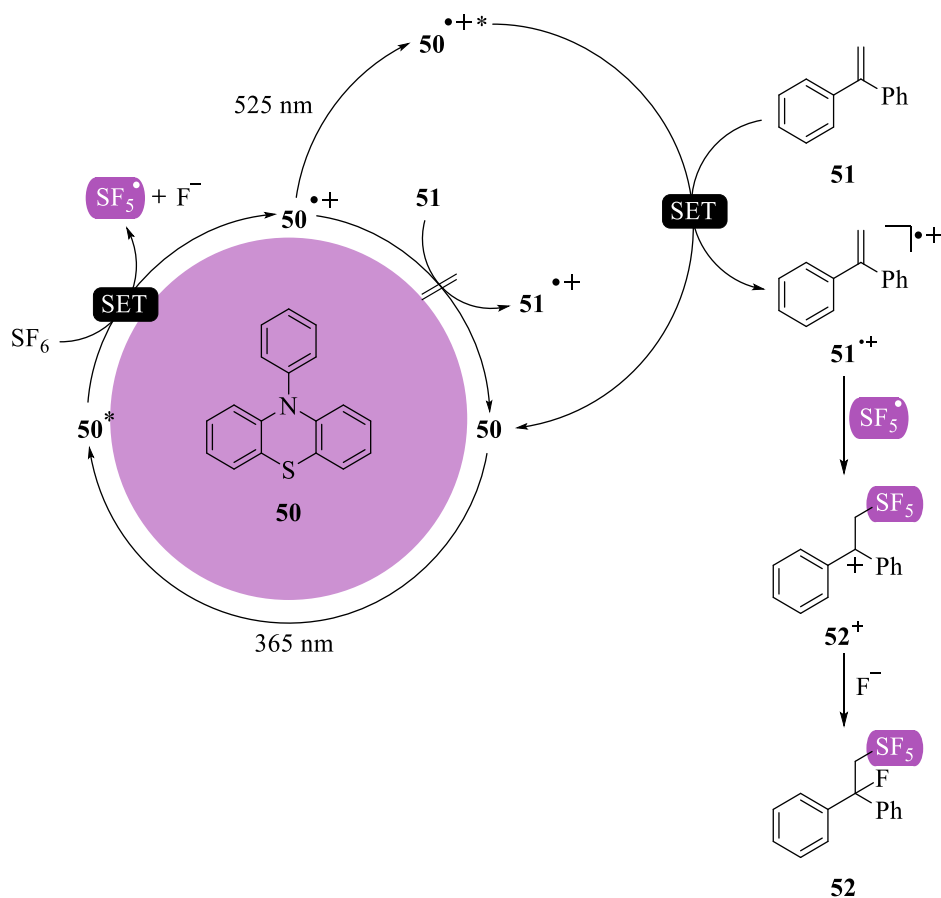
Im vorangegangenen Kapitel konnte die erfolgreiche Synthese zahlreicher Olefin-Derivate dargestellt werden. Diese sind zum besseren Überblick gesammelt dargestellt (Abbildung 33). Die Verbindungen **35-49** die zum Teil als Ausgangspunkt für Synthesen oder den in Kapitel 4.2 folgende Katalysen verwendet wurden, wurden dankenswerterweise von Hannes Kucher zu Verfügung gestellt.



**Abbildung 33:** Überblick aller dargestellten im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Olefin-Derivate. Die Ausbeuten sind über mehrere Stufen angegeben.

## 4.2 Photoredoxkatalytische Addition von SF<sub>6</sub> an Styrol-Derivate

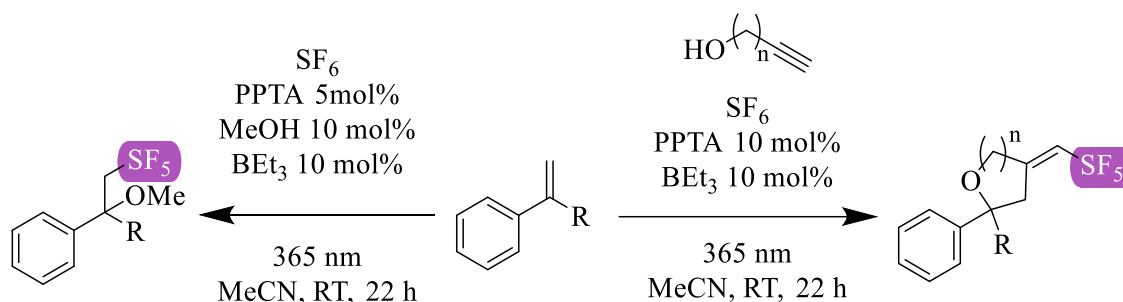
Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Verbindungen wurden mit dem Vorhaben dargestellt, diese in der im Folgenden beschriebene Katalysereaktion einzusetzen. Zuerst soll diese Reaktion, die photoredoxkatalytische Aktivierung von SF<sub>6</sub> an Styrolderivaten genauer betrachtet werden.



**Abbildung 34:** Postulierter Katalysezyklus der Aktivierung von SF<sub>6</sub> zur Pentafluorsulfanylierung von α-Methyl & -Phenylstyrol-Derivaten am Beispiel von 1,1-Diphenylethylen **51**.<sup>[71]</sup>

Der Katalysemechanismus ist in Abbildung 34 zu sehen und lässt sich auch ROMBACH *et al.* entnehmen.<sup>[71]</sup> Der verwendete Photoredoxkatalysator (PRK) *N*-Phenyl-Phenothiazin **50** (PPTA) wird im ersten Schritt mit einer Wellenlänge von 365 nm angeregt. Die angeregte Spezies **50\*** überträgt nun ein Elektron auf das Schwefelhexafluorid, dabei spricht man von der oxidativen Löschung des Katalysators (siehe Kapitel

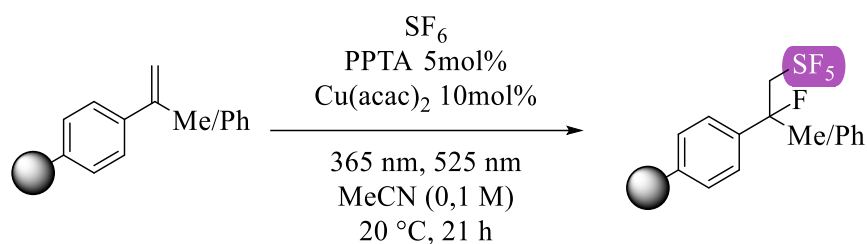
2.2.1). Durch den Elektronenübertrag erhält man das Radikalanion des  $\text{SF}_6^-$  und das Radikalkation des Katalysators  $50^{+\cdot}$  (Abbildung 34). Das Radikalanion spaltet sich in  $\text{SF}_5$ -Radikal und Fluorid-Ion.  $50^{+\cdot}$  wird mit einer Wellenlänge von 525 nm erneut angeregt. Die erneute Anregung sorgt für eine deutlich erhöhte Oxidationskraft, die auch notwendig ist, denn, wie die Literatur zeigt ist der direkte Elektronenrücktransfer zwischen  $50^{+\cdot}$  und **51** mit einer Differenz von 100 kJ/mol endergonisch.<sup>[71]</sup> Nach erneuter Anregung des Radikalkations  $50^{+\cdot}$  ist die Oxidation des Substrates **51** möglich, es bildet sich das Radikalkation  $51^{+\cdot}$ . Durch diesen Elektronentransfer (SET) wird auch **50** wiederhergestellt. Das zuvor erzeugte  $\text{SF}_5$ -Radikal und  $51^{+\cdot}$  können im Folgenden zu  $52^+$  rekombinieren. Dieses kann anschließend durch das ebenso in Lösung befindliche Fluorid-Ion abgefangen werden, es bildet sich **52** (Abbildung 34). Alternativ können der Reaktion auch andere Nucleophile hinzugefügt werden, wie beispielsweise Methanol oder verschiedene Alkinole, wodurch die alkoxyPentafluorsulfanylierte Produkte bzw. Oxaheterozyklen dargestellt werden können (Abbildung 35).<sup>[72-73]</sup>



**Abbildung 35:** Überblicksreaktionen zu möglichen alternativen Reaktionen der Styrol-Derivate. Links zeigt die Zugabe eines Alkohols als Nucleophil zur AlkoxyPentafluorsulfanylierung. Rechts zeigt die Pentafluorsulfanylierung eines Styrol-Derivats mit konsekutiver Cyclisierungs-Reaktion durch die Zugabe eines Alkinols. R: Me/Ph; n: 1-4

Wie beschrieben, ist neben der Radikal-Radikal-Rekombination, die hohe stationäre Konzentrationen beider Radikale benötigt, der zweite Elektronentransfer, die Oxidation des Styrol-Derivats eine kritische Größe dieser Reaktion und auch nur durch Zuhilfenahme der erneuten Anregung des Katalysators möglich ist. Durch die Modifikation der elektronischen Struktur des Styrols soll untersucht werden, inwiefern diese Reaktion dadurch beeinflusst werden kann.

Um die sonstigen Einflüsse, wie die sterische Hinderung, auf die Reaktion gering zu halten, wurde bei gleichbleibender Grundstruktur lediglich die funktionelle Gruppe in der 4-Position eines Ringes geändert. Mit Substitution der funktionellen Gruppe durch elektronenschiebende bzw. elektronenziehende Gruppen sollte sich das Oxidationspotential des Moleküls verändern.



**Abbildung 36:** Reaktionsschema zur Aktivierung von  $\text{SF}_6$  an den dargestellten Diphenylethylen-Derivaten.  
**R:** Elektronenschiebende & Elektronenziehende Gruppen.

Dies konnte durch die dazu durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen einiger Verbindungen auch bestätigt werden, welche in Tabelle 1 dargestellt sind. Alle Potentiale sind gegen SCE (engl. *standard calomel electrode*) referenziert. Zusätzlich dazu sind in dieser Tabelle auch die jeweiligen HAMMETT-Substituentenparameter  $\sigma_{p/m}$  dieser funktionellen Gruppen gegenübergestellt.<sup>[123]</sup> Dieser Parameter stellt eine dimensionslose Konstante dar, die elektronenschiebende und -ziehende Effekte beschreibt.<sup>[124]</sup> Die Werte sind in Relation zur Substitution mit einem Wasserstoffatom H gesetzt, demnach tragen elektronenschiebende Substituenten ein negatives und elektronenziehende Substituenten ein positives Vorzeichen. Je größer dieser Wert, desto mehr Elektronendichte wird aus dem Molekül gezogen bzw. in das Molekül geschoben. Die Richtung des Elektronenflusses wird dabei, wie zuvor genannt, durch das Vorzeichen definiert. Der Parameter unterscheidet sich zudem nach der Substitutionsstelle, was hier nur in einem Beispiel zum Tragen kommt. Sofern nicht anders beschrieben, werden im Folgenden nur die Parameter, für die hier hauptsächlich untersuchte *para*-Substitution verglichen.

**Tabelle 1:** Übersicht der Oxidationspotentiale ausgewählter Diphenylethylen-Derivate.

	Funktionelle Gruppe	$E_{\text{ox}}(X^+/X) / \text{V vs. SCE}$	Hammett-Konstante $\sigma$
<b>51</b>	H	1,54 <sup>[125]</sup>	0
<b>53</b>	Me	1,86	-0,17
<b>54</b>	OMe	1,70	-0,27
<b>55</b>	<i>meta</i> -OMe	1,70	0,12 <sup>[a]</sup>
<b>11</b>	OH	1,15	-0,37
<b>37</b>	OCOMe	1,90	0,31
<b>13</b>	OCOCF <sub>3</sub>	2,07	0,46
<b>14</b>	OTf	2,20	0,53
<b>1</b>	NH <sub>2</sub>	0,88	-0,66
<b>38</b>	NMe <sub>2</sub>	0,72	-0,83
<b>35</b>	NHCOMe	2,08	0
<b>4</b>	NHCOCF <sub>3</sub>	1,95	0,83
<b>3</b>	NHBoc	2,09	-0,17
<b>5</b>	N(Succ)	1,92	0,33
<b>17</b>	SMe	1,56	0
<b>20</b>	COOH	2,11	0,45
<b>36</b>	CONH <sub>2</sub>	1,53	0,36
<b>44</b>	COOMe	2,20	0,45
<b>18</b>	SO <sub>2</sub> Me	2,10	0,72

<sup>[a]</sup>  $\sigma_{\text{meta}}$

Die Auswertung der durchgeführten Photoredoxkatalysen soll im Folgenden wie auch schon die Beschreibung der einzelnen Synthesen ausgehend von ihrer Funktionalität unterteilt werden.

Betrachtet man nun stark elektronenschiebende Substrate, wie **11** und **1**, die beide auch ein niedriges Oxidationspotential besitzen (siehe Tabelle 1), zeigen diese Umsatz aber keine Produktbildung. Das geringe Oxidationspotential von  $E_{\text{ox}}(\mathbf{11}^+/\mathbf{11}) = 1,15$  vs. SCE bzw.  $E_{\text{ox}}(\mathbf{1}^+/\mathbf{1}) = 0,88$  V vs. SCE führt dazu, dass anstatt der gewollten Addition von  $\text{SF}_6$  an das Olefin eine Nebenreaktion abläuft, bei der es nach Bildung des Radikalkation  $\mathbf{51}^{\bullet+}$  zur Dimerisierung mit einem weiteren **51** kommt. Die Bildung dieses Dimers in Anwesenheit von PPTA wurde schon früh von MOUTET *et al.* beschrieben.<sup>[126]</sup> Dieses Konkurrenzprodukt kann mittels GCMS detektiert werden. Die geringen Oxidationspotentiale von **11** und **1** führen nun zu einer Erhöhung der stationären Konzentration der entstehenden Radikalkationen wodurch die Dimerisierung des jeweiligen DPES wahrscheinlicher wird als die Rekombination mit einem  $\text{SF}_5$ -Radikal.

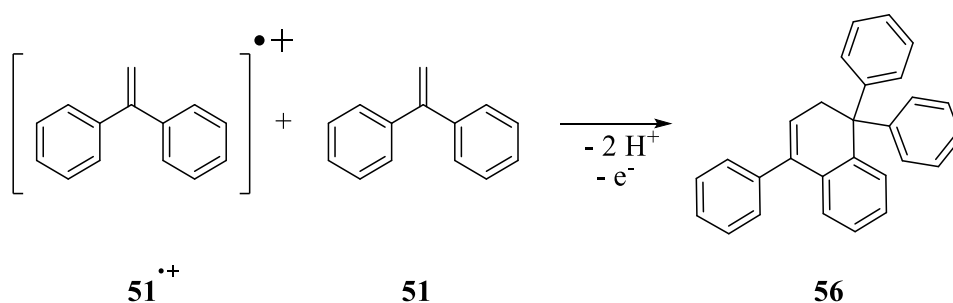
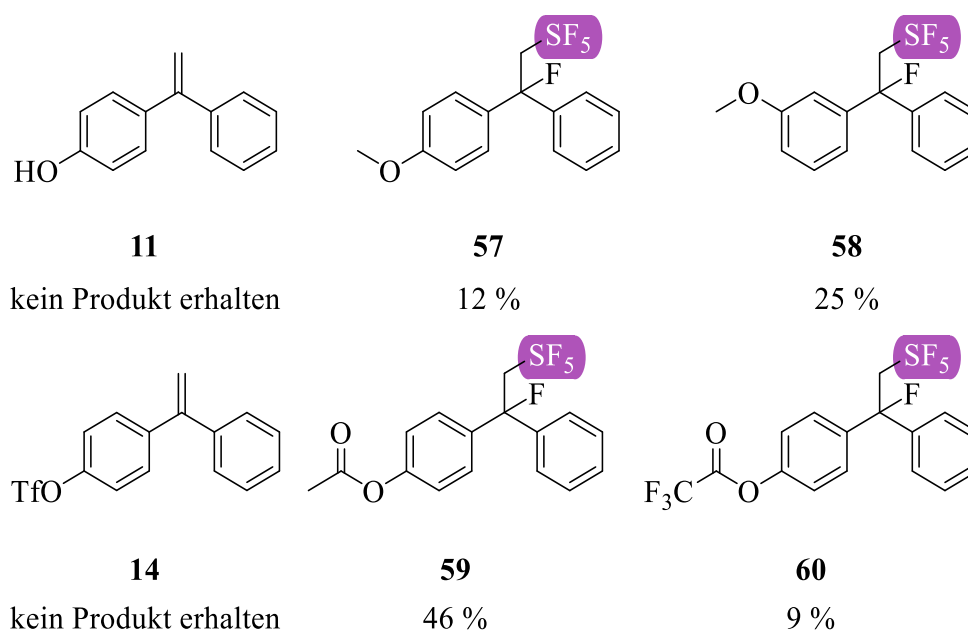


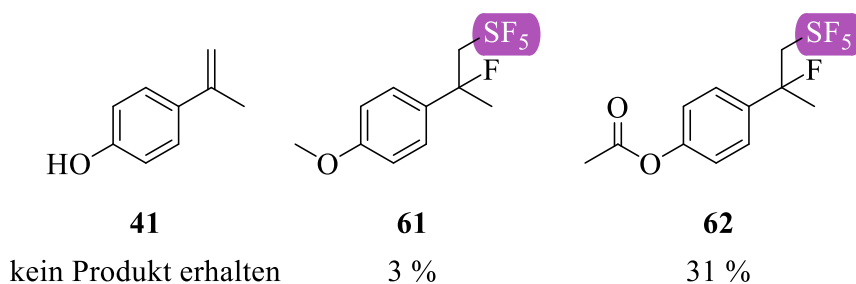
Abbildung 37: Dimerisierung von **51**.

Die Methylierung der Aminfunktion von **1** hat eine weitere Absenkung des Oxidationspotentials zur Folge ( $E_{\text{ox}}(\mathbf{38}^+/\mathbf{38}) = 0,88 \text{ V vs. SCE}$ ), was wiederum den oben beschriebenen Effekt verstärkt und kein  $\text{SF}_5$ -Produkt erhalten wird. Die Methylierung der Hydroxyfunktion, also die Bildung des Ethers **54**, erhöht das Oxidationspotential, was auch einen positiven Effekt auf die Produktbildung hat, es wurde eine Ausbeute von 12 % erhalten. Als einziges Beispiel für eine *meta*-Substitution wurde hier auch das 3-Methoxy-DPE **55** untersucht. Für dieses konnte gegenüber der *para*-Substitution eine Erhöhung der Ausbeute auf 25 % festgestellt werden. Bei gleichem Oxidationpotential der beiden Methoxy-Derivate **54** und **55** kann die deutlich erhöhte Ausbeute bei einer Substitution dadurch erklärt werden, dass durch die sterische Hinderung der Methoxygruppe möglicherweise der elektrophile Angriff der Dimerisierungsreaktion gestört wird. Substituiert man die Methylgruppe durch eine Acetylgruppe, wie in Verbindung **37**, so erhöhen sich sowohl Oxidationspotential ( $E_{\text{ox}}(\mathbf{37}^+/\mathbf{37}) = 1,90 \text{ V vs. SCE}$ ) sowie die Ausbeute auf 46 %. Vergleicht man **37** mit dem  $\text{CF}_3$ -Analogon **13**, welches einen nochmal höheren elektronenziehenden Charakter hat, sieht man eine wesentlich geringere Ausbeute von 9 % (Abbildung 38), was aber auch auf eine wesentlich geringere Stabilität der Verbindung **13** zurückführbar sein kann. Die Verwendung einer Triflat-Schutzgruppe (siehe **14**) wirkt sich nicht vorteilhaft für die Reaktion aus und es kann keine  $\text{SF}_5$ -Spezies erhalten werden. Das Oxidationspotential der Verbindung liegt bei  $E_{\text{ox}}(\mathbf{14}^+/\mathbf{14}) = 2,20 \text{ V vs. SCE}$  und damit außerhalb der Katalysatorreichweite.



**Abbildung 38:** Übersicht der Ausbeuten der hydroxyfunktionalisierten Diphenylethylen-Derivate. Ausbeuten wurden mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt.

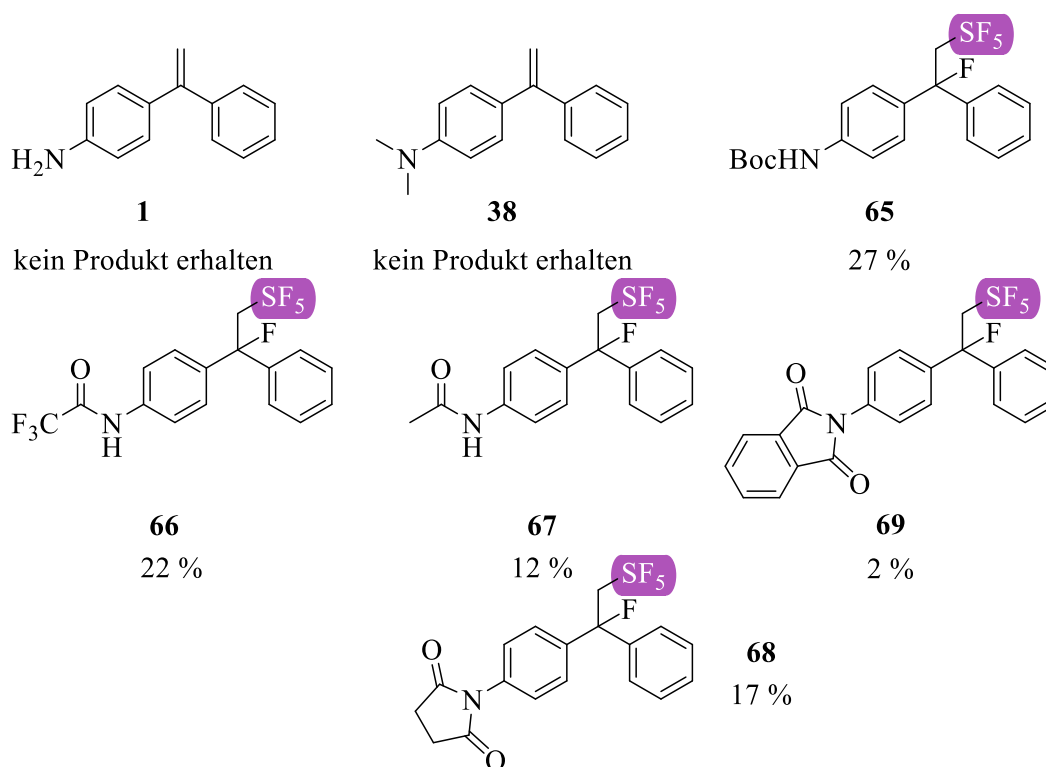
Zu vergleichbaren Ergebnissen kommt man bei der Betrachtung der Katalysen der verwendeten  $\alpha$ -Methylstyrolerivate. Das hydroxyfunktionalisierte **41** zeigt keine Bildung einer  $\text{SF}_5$ -Spezies, wird eine Methylgruppe zum entsprechenden Anisolderivat **64** hinzugefügt, ist Aktivität zu sehen, die sich aber auf sehr geringe Ausbeute von 3 % beschränkt. Analog zum  $\alpha$ -Phenylstyrolerivat **37** steigert auch hier das Einführen einer Acetylgruppe (siehe **42**) die Ausbeute, in diesem Fall auf 31 %.



**Abbildung 39:** Übersicht der Ausbeuten der hydroxyfunktionalisierten  $\alpha$ -Methylstyrolerivate. Ausbeuten wurden mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt.

Die Funktionalisierung des Amin-Derivats **1** mit verschiedenen funktionellen Schutzgruppen erwies sich, wie bei der Hydroxyfunktion auch schon zu sehen, ebenfalls weitestgehend als vorteilhaft. So erhöht die Boc-Schätzung die Ausbeute der Reaktion auf 27 %. Die Acetylierung und auch die TFA-Schätzung zeigen ebenfalls eine Erhöhung

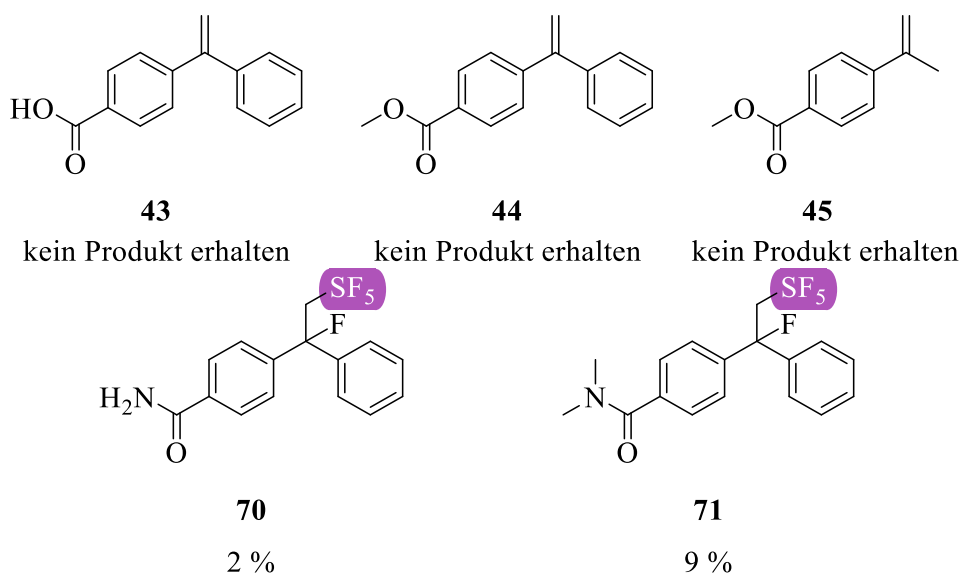
der Ausbeute auf 12 bzw. 22 % gegenüber der Aminfunktion **1**. Für alle drei Moleküle **3**, **4** und **35** zeigt sich gegenüber der ungeschützten Verbindung **1** ein Anstieg des Oxidationspotentials (Tabelle 1), ein Befund, der in Kapitel 4.3 näher betrachtet werden soll. Die Katalysen der Imide **5** und **40** zeigten ebenfalls Produktbildung. Im Fall des Phthalimids **40** fällt diese sehr gering aus, dies lässt sich durch die eigene Photoaktivität dieses Moleküls erklären.<sup>[127-128]</sup> Durch Bestrahlung mit UV-Licht lassen sich Phthalimide anregen und in Anwesenheit eines geeigneten Donors kann dieses chemisch umgewandelt werden. OELGEMÖLLER *et al.* beschreiben verschiedene intra- und intermolekulare Reaktionen des Phthalimids<sup>[129]</sup> Verkleinert man das konjugierte System, wie bei dem verwendeten Succinimid **5** steigt die Ausbeute auf 17 %.



**Abbildung 40:** Übersicht der Ausbeuten der aminofunktionalisierten Diphenylethylen-Derivate. Ausbeuten wurden mittels <sup>19</sup>F NMR-Spektroskopie ermittelt.

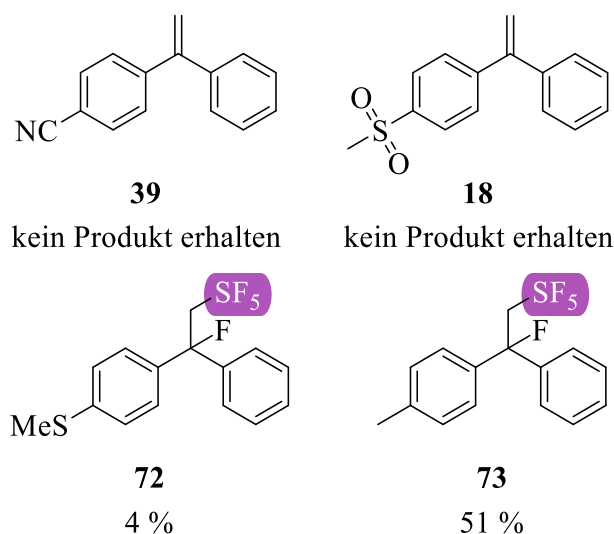
Elektronenarme Substituenten wie Carbonsäuren **43** und deren Ester **44** und **45** zeigen keine Aktivität in der Katalyse, denkbar ist hier die Ursache zu hoher Oxidationspotentiale wie es sich auch in Tabelle 1 ablesen lässt. Im Fall dieser Substrate reicht, wie auch für **14**, das erhöhte Potential der zweiten Photonenanregung nicht aus um diese zu Oxi-

dieren. Wird die Carbonsäure in ein Carbonsäureamid umgewandelt, können für die Substrate **36** und **19** Spuren an SF<sub>5</sub>-Produkten erhalten werden, was sich auf eine Absenkung des Oxidationspotentials zurückführen lässt ( $E_{\text{ox}}(\mathbf{36}^+/\mathbf{36}) = 1,53 \text{ V}$ ;  $E_{\text{ox}}(\mathbf{19}^+/\mathbf{19}) = 1,86 \text{ V}$ ).



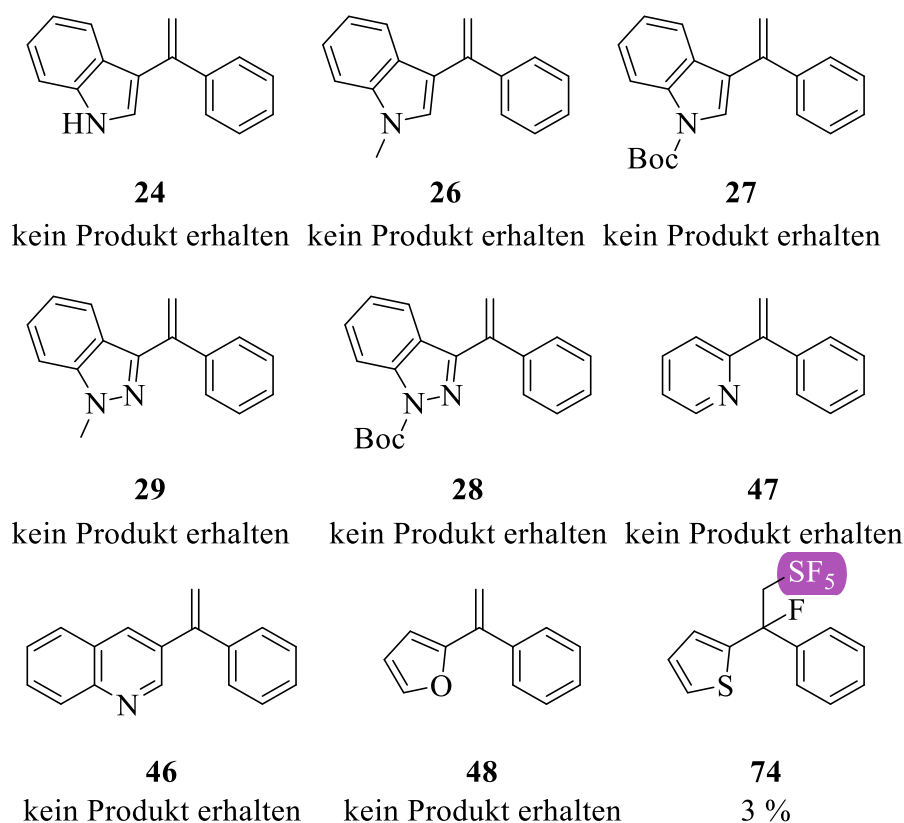
**Abbildung 41:** Übersicht der Ausbeuten der Carbonsäure- und Amid-funktionalisierten DPEs. Ausbeuten wurden mittels <sup>19</sup>F NMR-Spektroskopie ermittelt.

Weitere, in der Katalyse eingesetzte Verbindungen sind in Abbildung 42 dargestellt. Das methylsubstituierte DPE **53** hat ein Oxidationspotential ( $E_{\text{ox}}(\mathbf{53}^+/\mathbf{53}) = 1,86 \text{ V vs. SCE}$ ) und erzielt mit 51 % eine sehr gute Ausbeute für diese Reaktion. Die elektronenarmen Substrate **39** und **18** lassen sich in der Reaktion nicht umsetzen, auch hier ist das auf eine deutlich erhöhte Oxidationspotential zurückzuführen (Tabelle 1). Verbindung **35** zeigt Aktivierung, es konnten SF<sub>5</sub>-Signaturen in der <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie detektiert werden.



**Abbildung 42:** Übersicht der Ausbeuten weiterer Diphenylethylen-Derivate. Ausbeuten wurden mittels  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektroskopie ermittelt.

Im Weiteren ebenfalls wurden die heterozyklischen Verbindungen, hauptsächlich stickstoffhaltige Verbindungen untersucht (Abbildung 43). Die indolyl- und indazolylbasierten Verbindungen **24** und **26-29** zeigen bei vollem Umsatz keine Bildung von  $\text{SF}_5$ -Produkten. Gleiches gilt auch für weiteren heterozyklischen Derivate, die von Hannes Kucher dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurden. Die chinolin- und pyridin-haltigen Derivate **46** und **47**, sowie das furanoylsubstituierte Derivat **48** ergaben keine Bildung von Pentafluorsulfanylierten Verbindungen. Bei Chinolinen handelt es sich um elektronenarme Verbindungen, was in diesem Fall dazu führen könnte, dass das Oxidationspotential zu niedrig für eine effiziente Reaktion ist. Dasselbe gilt für das Pyridinderivat **47**. Gegenteiliges erklärt die katalytische Inaktivität des Furanderivats. Dieses ist zu elektronenreich und die Oxidation dadurch erschwert. Die einzige heterozyklusbasierte Verbindung, die katalytische Aktivität zeigte, war die thiophenbasierte Verbindung **49**, wobei lediglich Spuren erhalten werden konnten. Es wurde allerdings eine verringerte Stabilität dieser Spezies festgestellt.

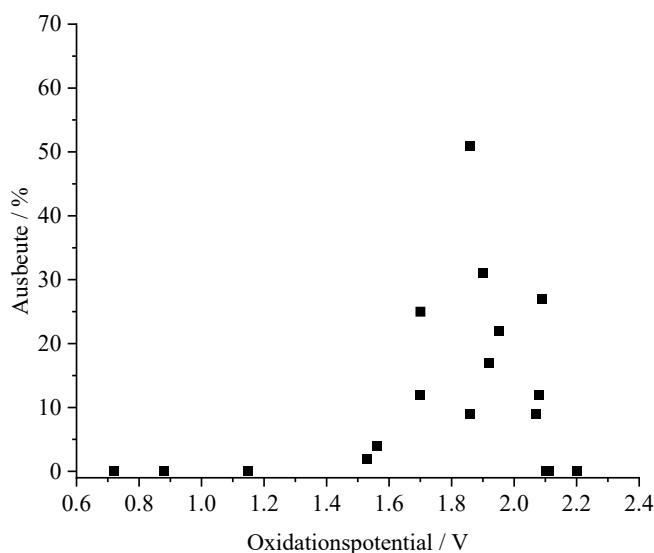


**Abbildung 43:** Übersicht der Ausbeuten Heterozyklischer Olefin-Derivate. Ausbeuten wurden mittels  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektroskopie ermittelt.

Im vorangegangenen Kapitel konnte der Einsatz der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten  $\alpha$ -Methyl &  $\alpha$ -Phenylstyrol-derivate in der photoredoxkatalytischen Pentafluorsulfanylierung gezeigt werden. Es konnte festgestellt werden, dass elektronenreiche Derivate wesentlich bessere Ausbeuten erzielen. Elektronenarme Strukturen waren auf geringe Ausbeuten limitiert, sofern diese überhaupt in der Reaktion mit  $\text{SF}_6$  aktivierbar waren. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den bereits literaturbekannten Ausbeuten des 1,1-Diphenylethylens bzw.  $\alpha$ -Methylstyrols,<sup>[71]</sup> kann nur für vereinzelte Substrate eine ähnlich gute Ausbeute erhalten werden, wie für das Methyl-derivat **73**. Für dieses liegt die Ausbeute mit 51 % in derselben Größenordnung wie die der Stammverbindung (63 %). Dennoch konnte das Spektrum der Reaktion durch eine Vielzahl an funktionellen Gruppen erweitert werden, deren Ausbeuten für die  $\text{SF}_5$ -Chemie durchaus in einem vergleichbaren Rahmen liegt.

### 4.3 Konzept der *Redox-convertible groups*

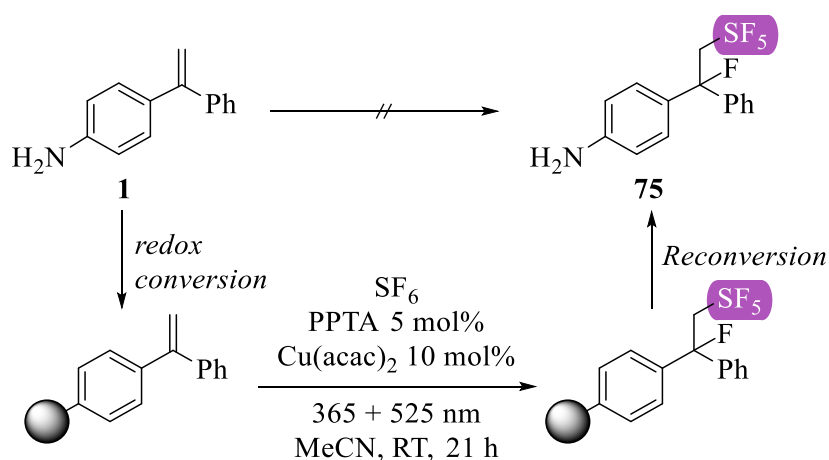
Wie in vorangegangene Kapitel 4.2 beschrieben, zeigten sich vor allem, dass elektro-nenschiebende Substituenten vorteilhaft für die Reaktion sind. Betrachtet man nun die Ausbeuten der Katalyse gegenüber den Oxidationspotentialen der Ausgangsverbindungen, so lässt sich erkennen, dass es einen für diese Reaktion einen Bereich gibt, indem sich das Oxidationspotential des Styrolderivats befinden darf (Abbildung 44). Dieser soll in der folgenden Erklärung des Konzepts der *Redox-convertible groups* als redox-aktiver Bereich bezeichnet werden.



**Abbildung 44:** Visualisierung der Ausbeuten der Pentafluorsulfanylierung gegen die jeweiligen Oxidationspotentiale der untersuchten 1,1-Diphenylethylenderivate. Jeder Datenpunkt stellt ein Derivat mit der zugehörigen erhaltenen Ausbeute dar.

Betrachtet man die verwendeten funktionellen Gruppen, ist auffällig, dass es sich bei vielen um dieselbe Grundstruktur handelt. So lässt sich das, durch eine Carbonsäure-substituierte, 1,1-Diphenylethylen **43** aufgrund eines zu hohen Oxidationspotentials nicht in der Katalyse funktionalisieren. Eine Veresterung von Carbonsäure **43** erzielte auch nicht den gewünschten Effekt und das Oxidationspotential bleibt weiterhin zu hoch. Wird die Carbonsäure aber durch das Carbonsäureamid (**36**) derivatisiert, senkt sich das Oxidationspotential ab und es können Spuren SF<sub>5</sub>-Produkts erhalten werden. Gleiches gilt für das Dimethylamid **19**, hier sind die Ausbeuten leicht erhöht. Dadurch

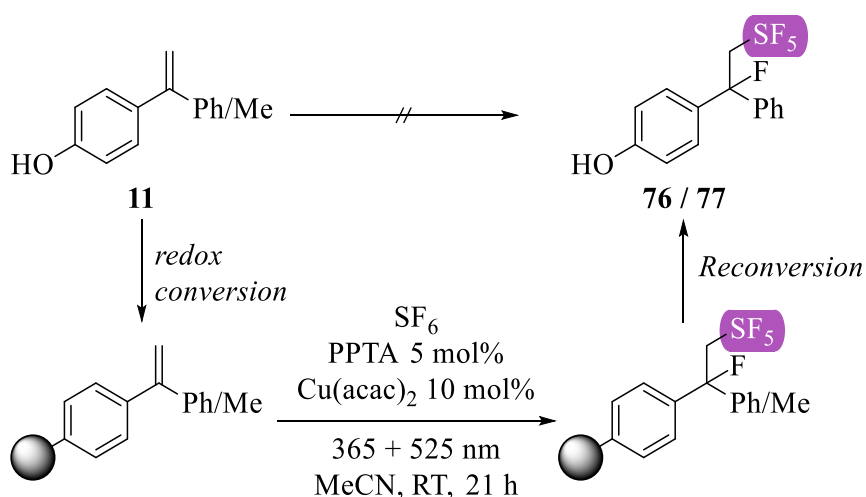
kann gezeigt werden, dass durch Funktionalisierung ein für diese Reaktion redox-inaktives Substrat aktiviert werden kann. Auch für stark elektronenschiebende Gruppen, wie **1** und **11**, kann dieses Konzept angewendet werden. Die jeweiligen Diphenylethylenderivate besitzen ein sehr niedriges, für die Reaktion ungeeignetes Oxidationspotential. Werden diese aber funktionalisiert, durch sogenannte *Redox-convertible groups*, kann das Oxidationspotential aus dem inaktiven in den aktiven Bereich angehoben werden. Betrachtet man zunächst das 4-aminofunktionalisierte Derivat **1**, dieses hat ein Oxidationspotential von  $E_{\text{ox}}(\mathbf{1}^+/\mathbf{1}) = 0,88 \text{ V vs. SCE}$ . Wird dieses Molekül mit einer der *Redox-convertible groups* funktionalisiert, steigt das Oxidationspotential an (siehe Tabelle 1). Eine Boc-Schützung der Aminofunktion (**3**) erhöht das Oxidationspotential von 0,88 auf 2,09 V vs. SCE. Setzt man diese dann redox-aktivierten Verbindungen in der Katalyse ein, so kann die entsprechende SF<sub>5</sub>-Verbindung in einer, für diese Reaktion, moderaten Ausbeute von 27 % erhalten werden. Dies lässt sich auch für weitere funktionelle Gruppen am Stickstoff beobachten, für die in Abbildung 45 gezeigten redox-aktiven Amine können Ausbeuten zwischen 2 und 22 % erhalten werden.



**Abbildung 45:** *Redox-conversion* der Verbindung **1** zu den entsprechenden Verbindungen **3,4,5** und **35**. Durch die Katalyse können die Pentafluorsulfanylierten Produkte **65-68** erhalten werden. Durch eine Entschützung (*Reversion*) kann dann das gewünschte Produkt **75** erhalten werden. Die Ausbeuten wurden mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Vergleichbare Ergebnisse können mit dem 4-Hydroxy-DPE **11** erhalten werden. Dieses hat im Vergleich zu **1** ein leicht höheres Oxidationspotential von  $E_{\text{ox}}(\mathbf{11}^+/\mathbf{11}) = 1,15 \text{ V vs. SCE}$ , dieses fällt hier aber auch noch nicht in den redox-

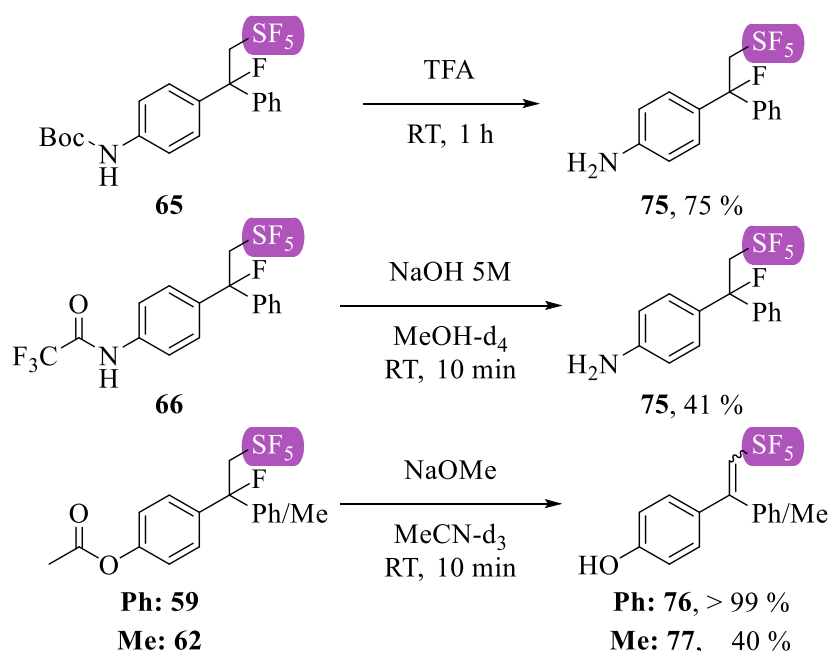
aktiven Bereich des Photoredoxkatalysators und es kann keine SF<sub>5</sub>-Verbindung erhalten werden. Wird die Hydroxyfunktion aber durch eine Acetyl (**37**) bzw. Trifluoracetylgruppe (**13**) geschützt kann das Oxidationspotential angehoben werden, die Verbindung wird redox-aktiv. Dadurch konnte durch die Katalyse der redox-funktionalisierten Verbindungen **37** bzw. **13** Ausbeuten von 46 % bzw. 9 % erhalten werden. Somit konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen **1** und **11** mit stark elektronenschiebenden Substituenten dennoch aktiviert werden konnten. Neben den Diphenylethylen-Derivaten kann dies auch für die  $\alpha$ -Methylstyrol-derivate beobachtet werden. Das hier verwendete 4-Hydroxy- $\alpha$ -Methylstyrol **41** lässt sich in der Katalyse nicht aktivieren, wird die Hydroxyfunktion mit einer Acetylgruppe (**42**) geschützt, kann die zugehörige SF<sub>5</sub>-Verbindung in einer Ausbeute von 31 % erhalten werden.



**Abbildung 46:** Redox-conversion der Verbindung **11** zu den entsprechenden Verbindungen **13**, **37** und **42**. Diese können in der Katalyse die Pentafluorsulfanylierten Produkte **59**, **60** und **62** erhalten. Durch eine Entschützung (*reconversion*) kann dann das gewünschte Produkt **76** und **77** erhalten werden. Die Ausbeuten wurden mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Um den Zweck der *redox convertible groups* vollständig zu erfüllen, sollten diese nach der erfolgreichen Katalyse wieder entfernt werden, um doch die Amino- bzw. Hydroxy-substituierten Produkte zu erhalten (*Reconversion*). Dazu wurden die erhaltenen Verbindungen in einer ihrer Schutzgruppe entsprechenden Entschützungseingangsreaktion eingesetzt. Die Verbindung **65** wurde für eine Stunde (h) bei Raumtemperatur (RT) in Trifluoressigsäure. Dabei konnte eine Entschützung von 75 % erreicht werden. Das Trifluoracetamid **66** wurde zur Entschützung in 5M Natronlauge in Methanol-d<sub>4</sub> aufgenommen und für eine bessere Durchmischung wurde das Reaktionsgemisch für 10

Minuten (min) in einem Ultraschallbad sonifiziert. Es konnte eine Entschützung von 41 % erhalten werden, wobei der Entschütungsgrad über das Verhältnis von **66** und den Nebenprodukten Trifluoressigsäure und Natrium-Trifluoracetat bestimmt wurde. Bestrebungen, das Acetamid **67** und das Succinimid **68** zu entschützen, waren nicht erfolgreich. Die Acetate **59** und **62** konnten durch eine Reaktion mit Natrium-Methanolat in Methanol-d<sub>4</sub> entschützt werden. **59** konnte dabei quantitativ entschützt werden, es wurde simultan zur Entschützung Fluorwasserstoff eliminiert. Es wurde ein Gemisch aus E- und Z-Isomer in einem Verhältnis von 10:1 erhalten. Analog wurde bei der Entschützung von **62** eine Entschützung von 40 % erhalten werden, was bei gleichzeitiger Eliminierung ebenfalls ein 10:1-Gemisch von E und Z ergab.



**Abbildung 47:** Entschützungsreaktionen (*Reconversion*) zu den der Verbindungen **59,62,65** und **66**.

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Styrolerivate für eine Erweiterung des Substratspektrums in der Katalyse genutzt werden konnten. Es konnten katalytische Ausbeuten bis 51 % erhalten werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die vorliegende Reaktion ein redox-aktives Fenster besitzt welches stark elektronenziehende & elektronenschiebende Substituenten ausschließt. Durch die Funktionalisierung mit sogenannten *Redox-convertible groups* lassen sich auch für Substrate mit einem Oxidationspotentials außerhalb dieses Berei-

ches das Potential in das geeignete Fenster schieben. Dadurch wird der Einsatz in der Katalyse ermöglicht. Die zuvor eingeführte Gruppe kann anschließend wieder entfernt werden und die zuvor ungeeigneten, jetzt mit SF<sub>5</sub>-funktionalisierten Substraten konnten erhalten werden. Dieses Konzept konnte erfolgreich für Derivate der Amin- und Hydroxy-Gruppe als Beispiel stark elektronenschiebender Substituenten gezeigt werden.

## 5 Entwicklung einer alternativen photoredoxkatalytischen Aktivierung von Schwefelhexafluorid

Wie vorangegangene Arbeiten zur Aktivierung von Schwefelhexafluorid zeigten,<sup>[71]</sup> wurde die Grenzen dieser durch verschiedene Parameter der Reaktion abgesteckt. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 bedarf es einer hohen Reduktionskraft, um das SF<sub>6</sub> in den gewünschten Kanal zu spalten. Dieses beträgt -1,90 V (vs. SCE) bzw. -2.17 V (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc).<sup>[77, 130]</sup> Wird eine Elektron auf SF<sub>6</sub> übertragen, kann das entstehende Radikalanion auf verschiedene Wege zerfallen. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, wird eine Elektronenüberschussenergie von über 2 eV benötigt, um SF<sub>6</sub> in das gewünschte SF<sub>5</sub>-Radikal und ein Fluorid-Ion zu spalten. Unterhalb dieser Energie kommt es zur Bildung von Fluorradikalen. Ein solch hohes Reduktionspotential schränkt die Reaktion insofern ein, als dass es nur eine überschaubare Anzahl literaturbekannter Photoredox-Katalysatoren gibt, die ein solches Potential aufweisen, unter anderem das in vorangehenden Arbeiten und im Kapitel 3.1 beschriebene Phenyl-Phenothiazin (PPTA).<sup>[71-74]</sup>

Ein weiterer limitierender Faktor bringt das bisher verwendete PPTA mit sich. Um das entstandene Radikalkation des Katalysators nach Elektronenübertrag auf das SF<sub>6</sub> wieder in den Grundzustand zu versetzen, bedarf es einer Oxidation, deren Potential, selbst nach konsekutiver Anregung mittels einer zweiten Wellenlänge, elektronisch limitiert ist. Dies führt dazu, dass die Reaktion auf Substrate beschränkt ist, deren Oxidationspotential sich in einem Fenster von 1,20 V bis 2,10 V vs. SCE befindet (siehe Kapitel 4.3).<sup>[74]</sup> Um eine breitere Anwendung für die Aktivierung von SF<sub>6</sub> zu etablieren, soll im Folgenden eine neue Methode entwickelt werden, die beide zuvor genannten Probleme adressiert.

## 5.1 Synthese und Charakterisierung neuer Katalysatoren

Um ein höheres Oxidationspotential für ein breitere Anwendung des Systems zu ermöglichen, sollte der zuvor verwendete Photoredox-Katalysator PPTA durch die Funktionalisierung mit elektronenschiebenden Substituenten (-OMe) verändert werden. Zum einen sollten die dadurch erhaltenen Katalysatoren ein erhöhtes Reduktionspotential aufweisen, des Weiteren sollten Analysen zum Elektronenrücktransfer durchgeführt werden, um die Möglichkeit zur Erweiterung des Substratspektrums zu ausschöpfen zu können. Zur Untersuchung sterischer Einflüsse der Methoxy-Gruppe wurden verschiedenen substituierte Derivate dargestellt (Abbildung 48) und sowohl spektroskopisch wie auch elektrochemisch mit der Mutterverbindung verglichen.

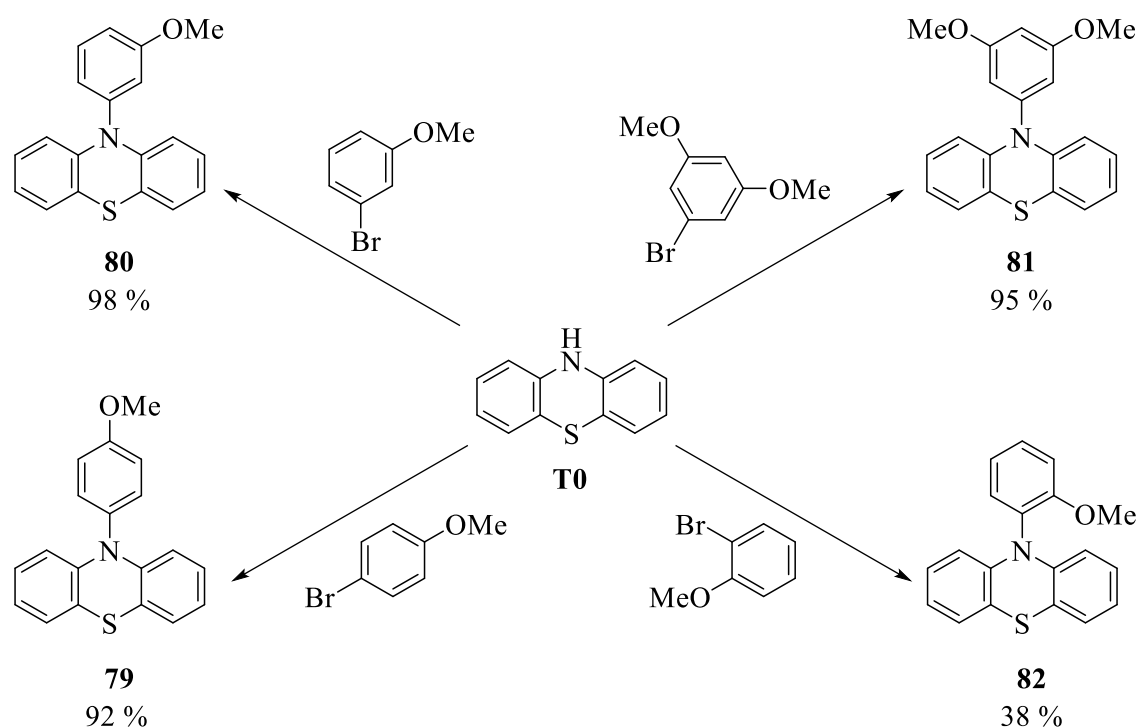


Abbildung 48: Übersicht der *N*-Phenyl-Phenothiazine 78-81.

Um die in Abbildung 48 gezeigten *N*-Phenyl-Phenothiazine darzustellen, wurden ausgehend von 10H-Phenothiazin **82** mit dem jeweiligen Bromanisol-Derivat **83-86** umgesetzt. Da es sich um eine literaturbekannte Synthese handelt, wird im Folgenden nur in Form einer Übersichtsreaktion der Derivate **78-81** auf diese eingegangen.

Die Reaktion zur Knüpfung einer C-N-Bindung beruht auf der BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung.<sup>[131-133]</sup> Diese, wie auch die meisten anderen Kreuzkupplungen, ist ebenfalls eine palladiumkatalysierte Reaktion, deren Ablauf aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung besteht.

Zur Synthese der Verbindungen **78-81** wurde Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium als Palladium(0)-Verbindung eingesetzt, welche mit Tricyclohexylphosphan die für die katalytische Reaktion notwendige Spezies bildete. Die Verbindungen **78-80** konnten mittels dieser Reaktion in einer hohen Ausbeute von 92 – 98 % erhalten werden. Die dagegen deutlich verringerte Ausbeute der Verbindung **81** von 35 % lässt sich auf eine gesteigerte sterische Hinderung des Arylbromids **86** zurückführen. Diese geringe Ausbeute könnte durch die Wahl des Phosphan-Liganden verbessert werden. GESSNER *et al.* haben gezeigt, dass sich Tri-*tert*-butyl-Phosphan (*Pt*Bu<sub>3</sub>) für *ortho*-substituierte Arylhalogenide besser eignet als das hier verwendete Tricyclohexylphosphan.<sup>[134]</sup> Darauf wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da der Fokus mehrheitlich auf die Anwendung zur Pentafluorsulfanylierung lag.

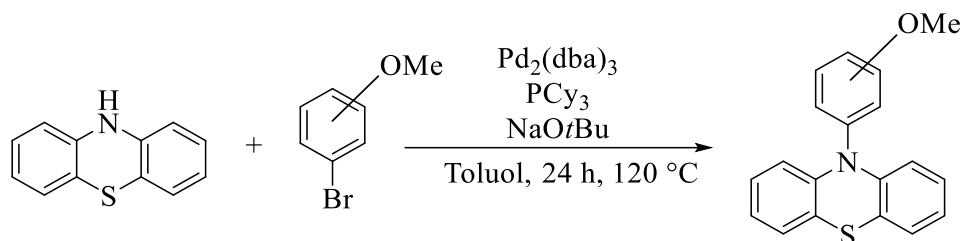
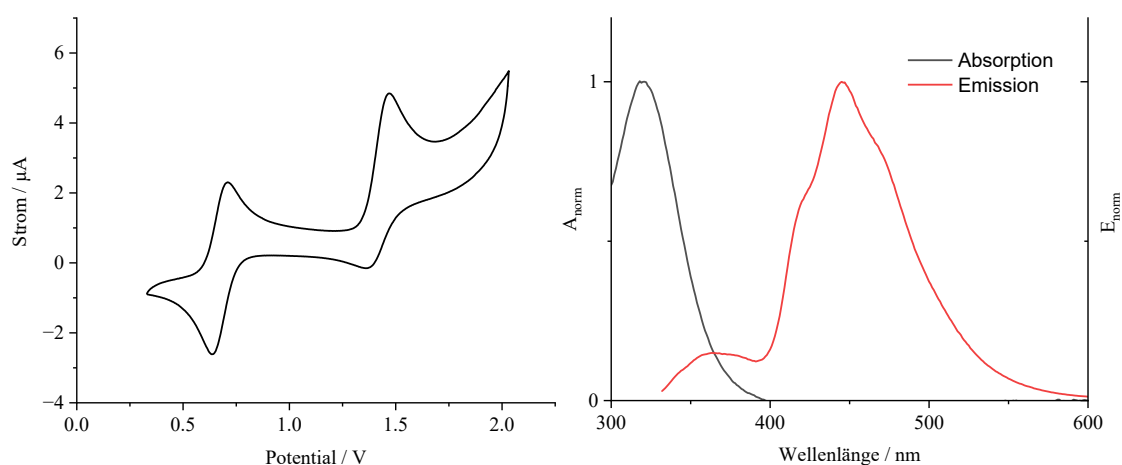


Abbildung 49: Synthese der *N*-Phenyl-Phenothiazine **78-81**.

Nach erfolgreicher Synthese und Isolation der Katalysatoren **78-81** wurden diese elektrochemisch und spektroskopisch untersucht. Dazu wurden sowohl Cyclovoltammogramme wie auch UV/Vis-Absorption und Emission der Verbindungen gemessen. Diese sind beispielhaft für **78** in Abbildung 50 dargestellt. Mittels Cyclovoltammetrie-Messung ließen sich die Grundzustandspotentiale  $E_{ox_1}(\text{PRK}^{+}/\text{PRK}) = 0,67 \text{ V}$  und  $E_{ox_2}(\text{PRK}^{2+}/\text{PRK}^{+}) = 1,42 \text{ V}$  gegen SCE ermitteln. Die Messung der Absorption ergab ein Absorptionsmaximum bei 322 nm, die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\lambda}$  durch konzentrationsabhängige Absorptionsmessung ergaben für die Verbindung **78** einen Extinktionskoeffizienten von  $3900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  am Absorptionsmaximum. Für

eine selektivere Anregung und um Nebenreaktionen durch höherenergetische Strahlung zu vermeiden, sollten Reaktionen mit einer 365 nm-LED durchgeführt werden, der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{365\text{ nm}}$  der Verbindung **78** beträgt  $700\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Messungen der Emission von **78** ergaben ein, aufgrund der Stokes-Verschiebung, bathochrom verschobenes Maximum von 448 nm. Aus den Messungen der Absorption und Emission kann durch die Bestimmung des Schnittpunkts der beiden Funktionen empirisch die HOMO-LUMO-Lücke von  $E_{00} = 3,27\text{ eV}$  errechnet werden. Wird diese dem ersten Grundzustandspotential zugerechnet ergibt sich ein Potential von  $E_{\text{ox}_1}^*(X^+/X^*) = -2,71\text{ V vs. SCE}$  im angeregten Zustand. Die spektroskopischen und elektrochemischen Daten aller Katalysator sind in Tabelle 2 gegenübergestellt. Weitere Daten können WAGENKNECHT *et al.* entnommen werden.<sup>[103]</sup>



**Abbildung 50:** Cyclovoltammogramm des Grundzustandes von **78** (links). Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von **78** (schwarz: Absorption; rot: Emission); Konzentration der Messung  $125\text{ }\mu\text{M}$  (rechts).

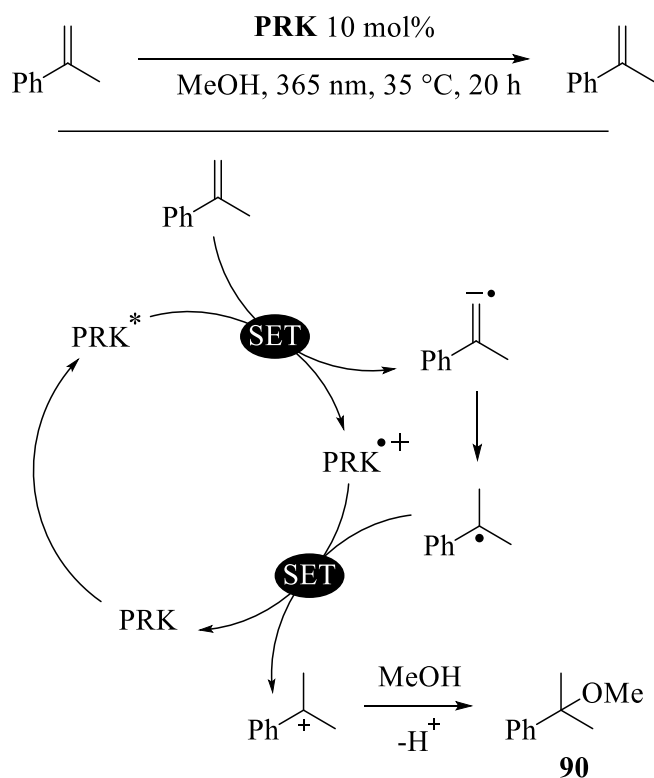
**Tabelle 2:** Übersicht der elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Photoredoxkatalysatoren **78-81**.

	$E_{ox_1}(\text{PRK}^{*+}/\text{PRK})$ / V vs. SCE	$E_{ox_2}(\text{PRK}^{2+}/\text{PRK}^{*+})$ / V vs. SCE	$E_{ox_1}^*(\text{PRK}^{*+}/\text{PRK})$ / V vs. SCE	$\epsilon_{\text{max}}$ / L mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>
<b>78</b>	0,67	1,42	-2,71	3500
<b>79</b>	0,73	1,47	-2,52	3400
<b>80</b>	0,77	1,41	-2,52	3600
<b>81</b>	0,71	1,47	-2,57	3900

Im Rahmen dieses Kapitels konnte die Synthese und spektro- und elektrochemische Untersuchungen unterschiedlich mit Methoxy-Gruppen substituierter Phenyl-Phenothiazine dargestellt werden. Nach erfolgreicher Synthese konnten mittels UV/Vis-Absorptions und Emissions-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie (CV) für Photoredoxkatalysatoren wichtige Eigenschaften wie UV/Vis-Absorption und Emission, sowie deren Halbstufenpotentiale bestimmt werden.

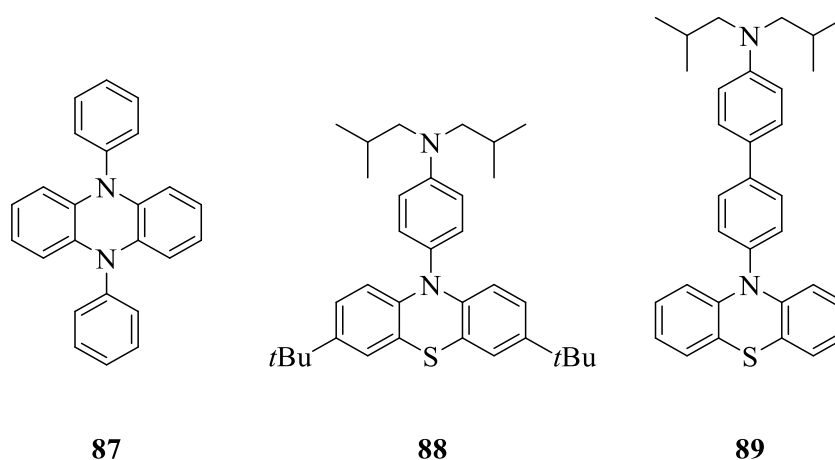
### 5.1.1 Anwendung der Katalysatoren in der Methoxylierung

*N*-Aryl-Phenothiazine, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und angewendet werden, eignen sich als reduktive Photoredoxkatalysatoren.<sup>[135]</sup> In den vergangenen Jahren wurden diese in der Arbeitsgruppe WAGENKNECHT vielseitig weiterentwickelt.<sup>[103-104]</sup> So ist es möglich, mit Katalysatoren selbst stark reduktive Substrate, wie Arylchloride ( $E_{\text{red}}(\text{ArCl}/\text{ArCl}^{\cdot-}) = -2,8 \text{ V}$ ), zu aktivieren und diese beispielsweise zu borylieren und phosphorylieren.<sup>[105]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten *N*-Aryl-Phenothiazine sollten verschiedene Phenothiazine und Phenazine auf Basis elektro- und spektrochemischer Eigenschaften verglichen werden. Weiter sollten die Katalysatoren in Form einer Methoxylierungsreaktion von Alkenen als Testreaktion gegenübergestellt werden.<sup>[103]</sup> Neben diesem Vergleich der verschiedenen Katalysatoren, diente diese Reaktion ebenfalls dazu, die Katalysatoren in einer einfacheren reduktiven Anwendung zu testen, deren elektrochemischen Anforderungen allerdings vergleichbar mit der Aktivierung von  $\text{SF}_6$  ist, um eine mögliche Aktivität im Voraus zu evaluieren.



**Abbildung 51:** Reaktion und photoredoxkatalytischer Mechanismus der Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol.  
PRK: Verwendete Phenothiazine und Phenanzine.

Betrachtet man die Leistung der methoxyfunktionalisierten Katalysatoren (Abbildung 48), so sieht man mit 48 -73 %, im Vergleich zu den anderen verwendeten Photoredoxkatalysatoren, mäßig bis gute Ausbeuten. Die Katalysatoren **87-89**, die von Madeleine Giraud und Mathis Mitha zur Verfügung gestellt wurden (Abbildung 52), liefern selbst bei deutlich kürzerer Reaktionszeit bzw. geringerer Katalysatorladung bessere oder gleichwertige Ausbeuten.<sup>[103]</sup>



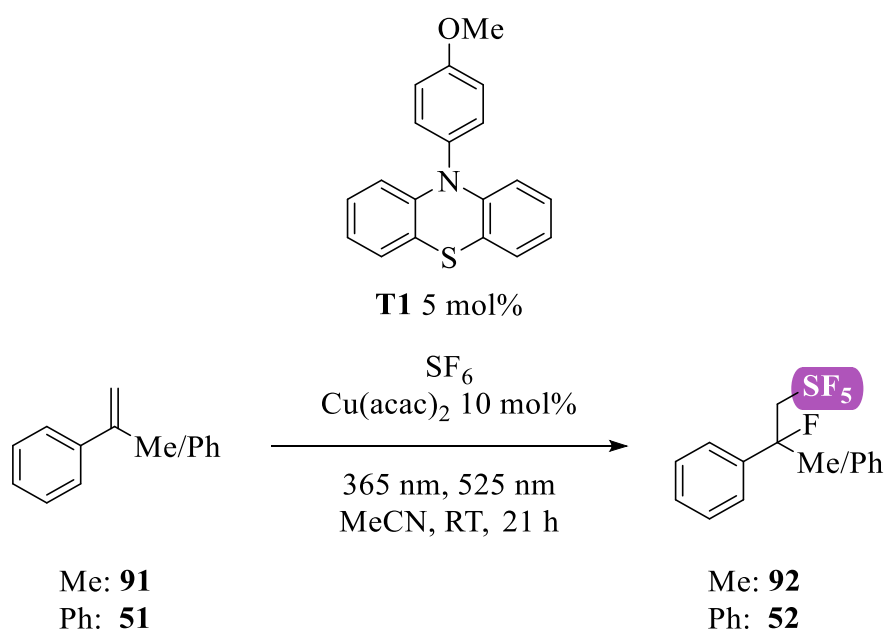
**Abbildung 52:** Ausgewählte Photoredoxkatalysatoren **87-89**.<sup>[103]</sup>

Die deutlich gesteigerten Ausbeuten der den Verbindungen **87** und **89** in der Methoxylierungsreaktion lassen sich auf Unterschiede in den photochemischen Eigenschaften der Verbindungen zurückführen. Während den Katalysator **78** bei der Belichtungswellenlänge von 365 nm lediglich einen Extinktionskoeffizienten von 700 L/mol·cm besitzt, sind diese für die Verbindungen **87** und **89** um ein Vielfaches höher (5900 bzw. 3200 L/mol·cm). Dies bedeutet, dass diese beiden wesentlich mehr Photonen absorbieren wie **78**. Die in **88** vorhandenen *t*-Butyl-Gruppen führen zu einer wesentlich besseren Löslichkeit des Moleküls in Acetonitril und Methanol. Weiter wird bei den Verbindungen **88** und **89** von einer Zwei-Photonen-Anregung ausgegangen, nach der eine zweite Anregung der Verbindungen möglich ist, welche ebenfalls vorteilhaft für die Katalyse sein kann. Erstmals beschrieben wird dieses bei KÖNIG *et al.*, die diesen photophysikalischen Prozess bei Perylenbisimidinen (PBI) untersuchten.<sup>[136-137]</sup> Dieses beschriebene Verhalten konnte für die Verbindungen **78-81** nicht belegt werden.

## 5.1.2 Anwendung der Katalysatoren in der SF<sub>6</sub>-Aktivierung

Im Anschluss an Untersuchung der Katalysatoren **78-81** in der photoreduktiven Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol sollten diese in der komplexeren Reaktion zur Aktivierung von SF<sub>6</sub> eingesetzt werden. Da mit einem Potential des angeregten Zustands von  $E_{\text{ox}_1}^*$ (PRK<sup>+</sup>/PRK) > -2,52 V vs. SCE die elektrochemische Bedingung zur Aktivierung von SF<sub>6</sub> hinreichend erfüllt ist, sollte **78**, stellvertretend für die dargestellten Katalysatoren, in der Katalyse verwendet werden, da dieser das stärkste Reduktionspotential besitzt.

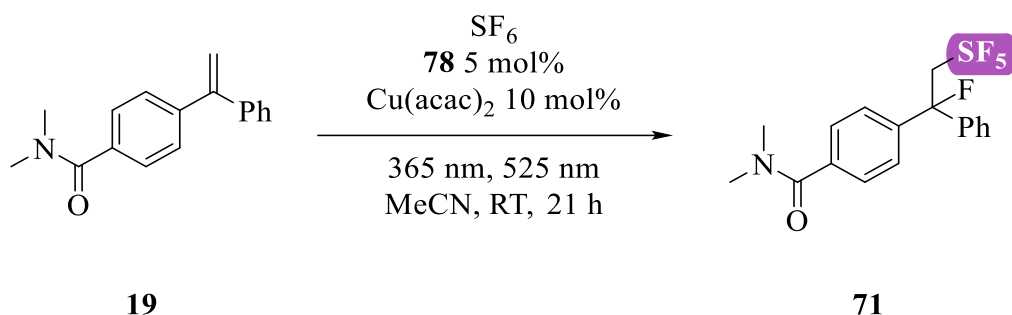
Dafür sollten  $\alpha$ -Methylstyrol **91** und 1,1-Diphenylethylen **51** als Testverbindungen dienen. Es wurden die literaturbekannten Reaktionsbedingungen gewählt, wie auch bereits in Kapitel 4.2.<sup>[71]</sup>



**Abbildung 53:** Photoredoxkatalytische Aktivierung von SF<sub>6</sub> unter Verwendung von **78** als Katalysator.

Mit Ausbeuten von 25 % (**92**) und 49 % (**52**) konnte gezeigt werden, dass der Katalysator **78** imstande ist, SF<sub>6</sub> zu aktivieren und die Substrate **51** und **91** in einer guten Ausbeute umzusetzen. Allerdings ist zu sehen, dass die Ausbeuten der Literatur mit dem nicht-funktionalisierten *N*-Phenyl-Phenothiazin **50** höhere Ausbeuten erzielen.<sup>[71]</sup> Neben den Standardsubstraten wurde der Katalysator auch für anspruchsvollere Substrate verwendet, die unter Verwendung der Standardbedingungen mit **50** als Photoredoxkatalysator

lysatoren keine oder geringe Ausbeuten erzielen. So wurde unter anderem **19** unter den in Abbildung 53 beschriebenen Reaktionsbedingungen eingesetzt.



**Abbildung 54:** Pentafluorsulfanylierungs-Reaktion von **19**.

Auch in diesen Reaktionen zeigte sich nicht die gewünschte Verbesserung in Form von deutlich erhöhten Ausbeuten. Da das Reduktionspotential des verwendeten Katalysators ausreicht, um  $\text{SF}_6$ , wie gewollt, zu aktivieren, lässt dies vermuten, dass der Elektronenrücktransfer, also der die Oxidation des Substrates der kritische Schritt dieser Reaktion ist und diesem Fall weniger effizient abläuft, wie im Fall von **50** als Katalysator. Eine weitere Ursache für die limitierte Reaktivität des untersuchten Katalysators **78**, ist eine mögliche Überreduktion des  $\text{SF}_5$ -Radikals, die durch die den deutlich elektronenreicheren Katalysatoren **78** ausgelöst werden kann. Das Radikal durch ein weiteres Elektron zum  $\text{SF}_5$ -Anion reduziert, welches, wie sich dem Schema in Abbildung 10 entnehmen lässt in der Bildung von  $\text{SF}_4$  und einem Fluorid-Anion resultiert. Da sich der synthetische Aufwand für die gezeigten Katalysatoren in allen Fällen geringhält, wurden die methoxylierten Katalysatoren im System der Pentafluorsulfanylierung verworfen, diese sollten wie im Folgenden Kapitel zu sehen, dennoch eine Anwendung erhalten.

## 5.2 “Teaching an old dog new tricks”

Da sich wie im vorangegangenen Kapitel 5.1.2 beschrieben, die im Rahmen in dieser Arbeit dargestellten Katalysatoren **78-81** nicht für die Aktivierung von SF<sub>6</sub> eignen, sollte im Folgenden untersucht werden, ob sich das katalytische System im Hinblick auf höhere Ausbeuten und Diversität weiterentwickeln lässt.

Im ersten Schritt sollten weitere literaturbekannte Photoredoxkatalysatoren auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Dabei wurden Verbindungen untersucht, die die zuvor in Kapitel 5 beschriebenen hinreichenden Bedingungen zur Aktivierung von SF<sub>6</sub> erfüllen. Neben der Gruppe der *N*-Aryl-Phenothiazine gibt es weitere organische Photoredoxkatalysatoren, die für eine generelle reduktive Anwendung geeignet sind, wie beispielsweise 4CzIPN und dessen Derivate.<sup>[83]</sup> Betrachtet man die Redox-Eigenschaften dieser Moleküle, wird erkenntlich, dass die Potentiale nicht ausreichend sind, weshalb diese Gruppe an Katalysatoren zu diesem Zeitpunkt nicht in für die SF<sub>6</sub>-Aktivierung in Betracht gezogen wurden. Ein organischer Photoredoxkatalysator, der dazu infrage kommen würde, ist das 1-Aminopyren.<sup>[138-139]</sup> Mit einem Reduktionspotential von bis zu -2,34 V vs. SCE ist aus elektrochemischer Sicht die Bedingung zur Aktivierung erfüllt.<sup>[140]</sup>

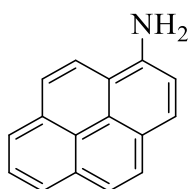
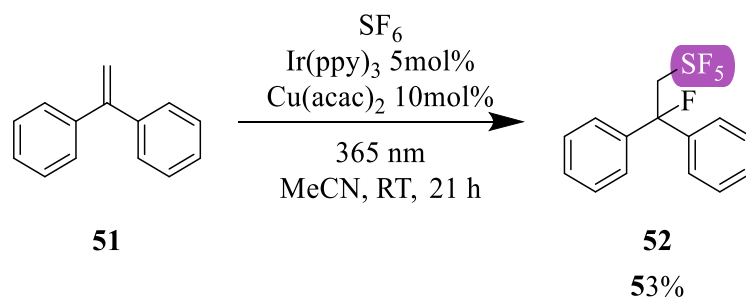


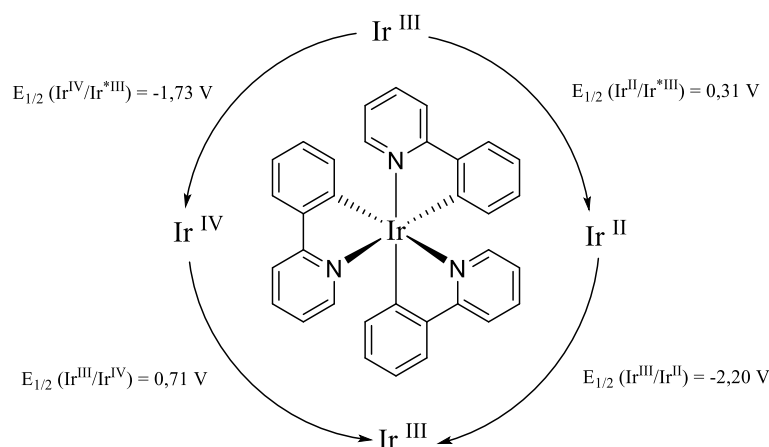
Abbildung 55: Struktur von 1-Aminopyren **93**.

Die Verbindung **93** zeigte dennoch keine Aktivierung von SF<sub>6</sub>. Neben der Bandbreite an organischen Photokatalysatoren, gibt es wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, eine große Anzahl an Übergangsmetallkomplexen, derer optische und elektronische Eigenschaften vielversprechend für die Reaktion mit SF<sub>6</sub> sein können.<sup>[87]</sup> In einem initialen Experiment, bei dem in der zuvor verwendeten Reaktionsvorschrift *N*-Phenyl-Phenothiazin **50** durch *fac*-Iridium<sup>III</sup>-(Trisphenyl-pyridin) ersetzt wurde (Abbildung 56), konnte die Verbindung **52** in einer Ausbeute von 53 % erhalten werden.



**Abbildung 56:** Photokatalytische Initialreaktion von  $\text{Ir(ppy)}_3$  in der Reaktion mit 1,1-Diphenylethylen **51**.

Betrachtet man zunächst den verwendeten Photoredoxkatalysatoren, lässt sich wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben sowohl eine reduktive als auch ein oxidative Löschung von  $\text{Ir(ppy)}_3$  beobachten. Der größere Anteil der Literatur berichtet über eine reduktive Anwendung dieses Katalysators über die  $\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}$ -Halbstufe, diese hat ein Reduktionspotential im angeregten Zustand von  $E_{1/2}(\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{*\text{III}}) = -1,73 \text{ V vs. SCE}$  mit einer zugehörigen thermischen Oxidation von  $E_{1/2}(\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}) = 0,77 \text{ V vs. SCE}$ .<sup>[141]</sup> Diese Halbstufe stellt sich für die gewünschte reduktive Spaltung von  $\text{SF}_6$  als ungeeignet heraus, da die elektrochemische Bedingung für die Erzeugung von  $\text{SF}_5$ -Radikalen nicht hinreichend erfüllt ist. Die dennoch funktionierende Katalysereaktion kann über die  $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{III}}$ -Halbstufe erklärt werden. Die oxidative Halbstufe hat ein niedriges Potential von  $E_{1/2}(\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{*\text{III}}) = 0,31 \text{ V vs. SCE}$ , betrachtet man aber die zugehörige thermische Reduktion, wird ein Reduktionskraft von  $E_{1/2}(\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{II}}) = -2,20 \text{ V vs. SCE}$  beschrieben, die ausreicht, um das  $\text{SF}_6$  mit geeignetem Potential zu spalten.



**Abbildung 57:** Darstellung von *fac*-Iridium<sup>III</sup>-(Trisphenyl-pyridin) und die zugehörigen Potentiale von oxidativem und reduktivem Quenching.

Durch Ändern der Katalysators ändert sich auch der postulierte Reaktionsmechanismus (Abbildung 58), denn das Oxidationspotentiale der verwendeten Styrolderivate liegt deutlich über dem Potential des Katalysators und eine Oxidation zum Radikalkation ist nicht möglich. Geht man alternativ von einer Addition des SF<sub>5</sub>-Radikals an die Doppelbindung von **51** aus, wie es die auch in der GIESE-Reaktion abläuft,<sup>[142-143]</sup> entsteht nach der Addition das SF<sub>5</sub>-Methyl-Diphenylradikal **52**<sup>•</sup>. Das entstehende Radikal zeigt ein niedriges Oxidationspotential, welches auch durch die verhältnismäßig schwache Oxidationskraft der Ir<sup>II/III</sup>-Halbstufe bewerkstelligt werden kann.<sup>[144]</sup> Die initiale Reduktion des Katalysators ist nicht eindeutig geklärt. Denkbar ist, dass diese über die Oxidation eines der in der Lösung befindlichen Reaktanden abläuft. Der dann reduzierte Katalysator kann anschließend SF<sub>6</sub> reduzieren. Das daraus resultierende SF<sub>5</sub>-Radikal addiert an das Styrolderivat und das intermediär entstehende Methyl-Diphenylradikal kann im zweiten Ablauf des Zykluses zum entsprechenden Kation **52**<sup>+</sup> oxidiert werden.

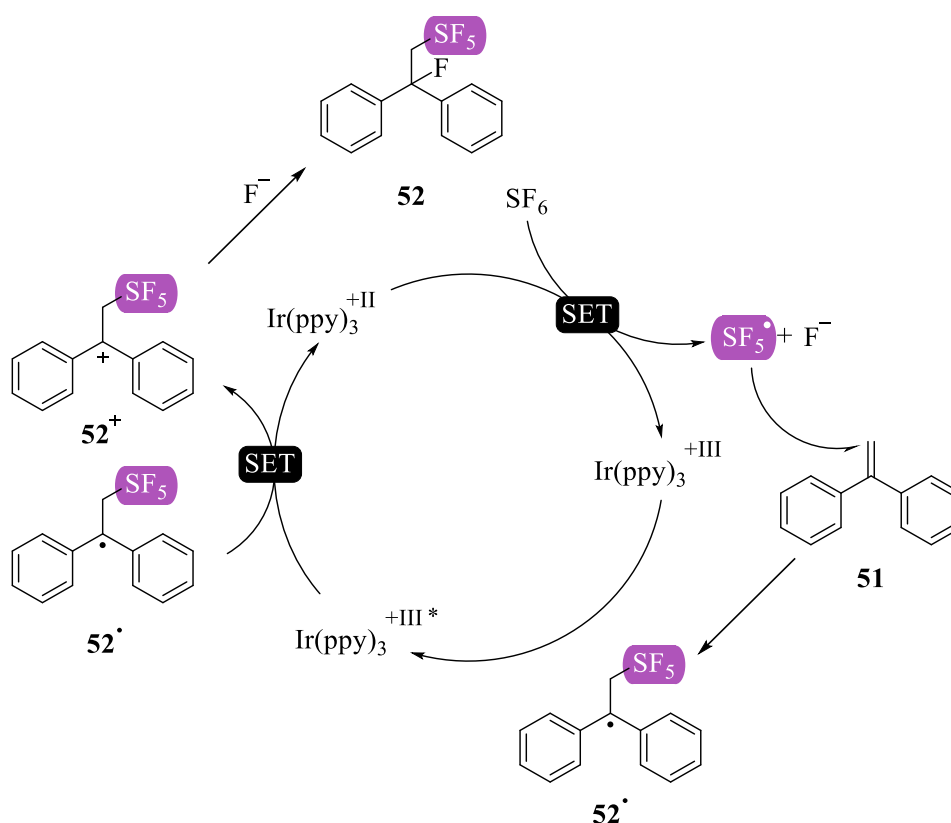


Abbildung 58: Postulierter Mechanismus zur Photoredoxkatalyse mit Ir(ppy)<sub>3</sub>.

Im Gegensatz zur bereits erwähnten GIESE-artigen Reaktion entsteht hier ein Kation, welches dann analog zum Mechanismus der bisherigen Reaktion mit PPTA **50**, durch das sowieso in Lösung befindliche Fluorid-Ion abgefangen werden kann.

Im Folgenden sollte die Ausbeute der Reaktion mit  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  als Photoredoxkatalysator optimiert werden. Durch den Wechsel des Katalysators, konnte auch ein Wechsel der Anregungswellenlänge in Betracht gezogen werden. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung zeigt ein Absorptionsmaximum von 372 nm wonach eine Anregung mit 365 nm, wie das PPTA **50** zuvor, möglich ist, aber auch bei längeren Wellenlängen zeigt sich immer noch ausreichend Extinktion für eine Verwendung in der Katalyse. Durch die Verwendung von Licht längerer Wellenlänge, welches geringere energetisch ist, kann für eine höherer Selektivität sorgen und dadurch Nebenreaktionen unterdrücken.

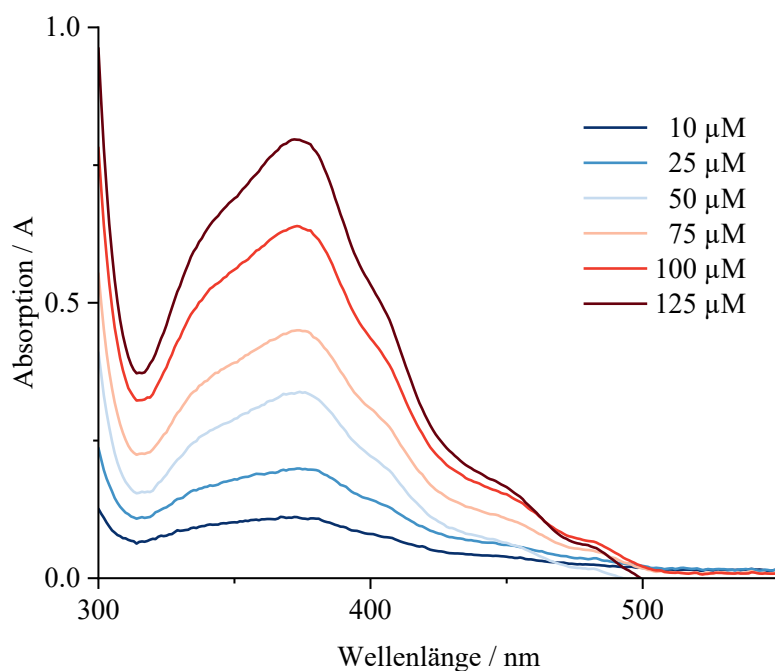


Abbildung 59: Absorptionsspektrum von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  in unterschiedlichen Konzentrationen.

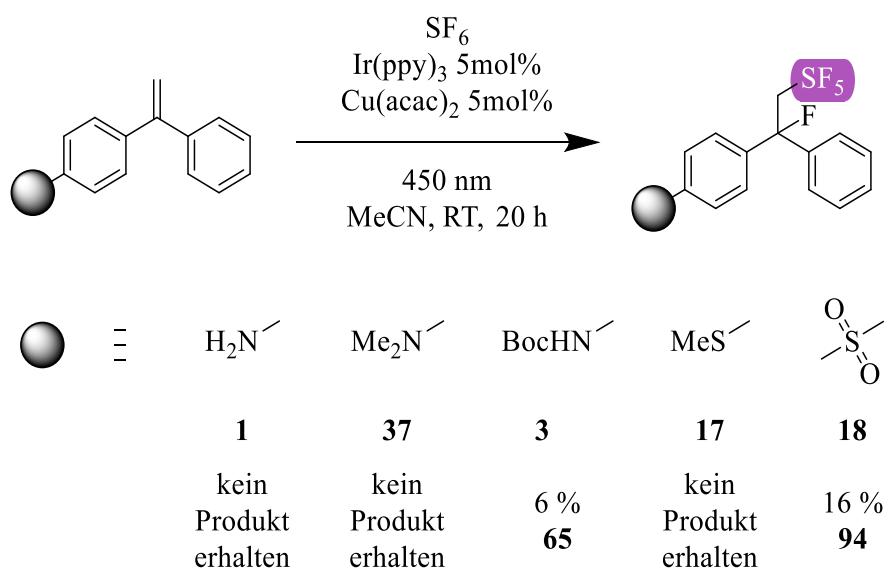
Für  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  lässt sich bei einer Absorptionswellenlänge von 450 nm immer noch ein Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{450\text{nm}}$  von  $1400 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestimmen. Eine Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge auf die Reaktion ergab eine Ausbeute von 48 % bei 450 nm,

damit ist die Ausbeute leicht geringer als für die Reaktion bei 365 nm, aber aufgrund der zuvor genannten Vorteile einer höheren Wellenlänge wurden die folgenden Experimente alle mit der Wellenlänge von 450 nm durchgeführt. Es wurden auch Reaktionen bei den Wellenlängen 385 nm und 405 nm durchgeführt, die Ausbeuten dieser Reaktion lagen mit 35 bzw. 29 % nochmal unter den Ergebnissen der Belichtung mit 450 nm. Die Veränderung der Katalysatorladung erzielte keine höheren Ausbeuten. Untersuchungen der Additivladung von Kupfer(II)-acetylacetonat zeigten einen Anstieg der Ausbeute auf 72 % beim Halbieren des Additives auf 5 mol%. Wird das Additiv komplett aus der Reaktion entfernt, sinkt die Ausbeute auf 27 %. Wird unter diesen Bedingungen die Reaktionszeit auf 48 Stunden verlängert, kann die Ausbeute auf 88 % erhöht werden. Aufgrund guter Elektronenübertragungseigenschaften von Acetonitril wurde an dieser Stelle kein Wechsel des Lösungsmittels vorgenommen.<sup>[145-146]</sup> Die gesamte Optimierung ist in Tabelle 3 zu sehen.

**Tabelle 3:** Optimierung der Reaktionsparameter zur Pentafluorsulfanylierung von **51** mit Ir(ppy)<sub>3</sub>.

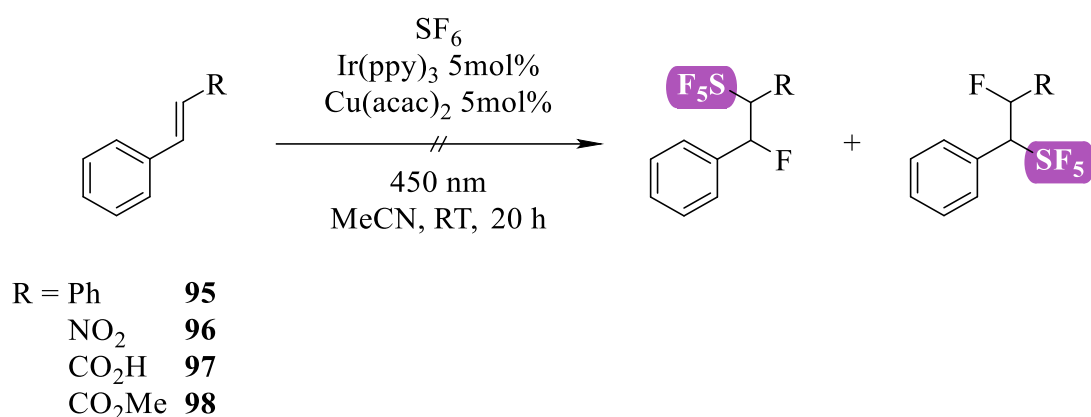
Eintrag	Änderung der Standardbedingungen	Ausbeute <b>52</b> / %
1	385 nm	35
2	405 nm	29
3	450 nm	<b>48</b>
4	1,0 mol% Ir(ppy) <sub>3</sub>	32
5	2,5 mol% Ir(ppy) <sub>3</sub>	45
7	20,0 mol% Ir(ppy) <sub>3</sub>	33
8	kein Cu(acac) <sub>2</sub>	27
9	5 mol% Cu(acac) <sub>2</sub>	<b>72</b>
10	48 h	<b>88</b>

Nach erfolgreicher Optimierung der Reaktionsparameter wurde das System in weiteren Anwendungen getestet. So lässt durch den Zusatz von Methanol als Nucleophil und  $\text{BEt}_3$  das  $\alpha$ -alkoxyPentafluorsulfanylierte Produkt erhalten.<sup>[72]</sup> Durch die Reaktion von 1,1-Diphenylethylen und Propargylalkohol kann das bereits Literaturbekannte Zyklisierungsprodukt in einer Ausbeute von 20 % erhalten werden.<sup>[73]</sup> Es wurden auch einige der in Kapitel 4.1 dargestellten Styrolerivate getestet, ob hier durch das geänderte Katalysesystem eventuell auch das Substratspektrum erweitert werden kann.



**Abbildung 60:** Reaktion der Verbindungen **35**, **18**, **3**, **1** und **38** unter den neuen Reaktionsbedingungen. Es konnten lediglich **3** und **18** zu **65** bzw. **94** umgesetzt werden.

Bedauerlicherweise konnten auch hier kaum bzw. keine verbesserten Ausbeuten erhalten werden. Dies kann damit erklärt werden, dass auch für den hier postulierten Mechanismus das jeweilige Oxidationspotential eine Rolle spielt, welches natürlich im jeweiligen, vorliegenden  $\text{SF}_5$ -Radikaladdukt ebenfalls verändert ist. Neben den bisher hauptsächlich gezeigten endständigen 1,1-Olefin-Derivaten **95-98** sollte dieses neue System auch in der Reaktion mit 1,2-ungesättigten Verbindungen untersucht werden.



**Abbildung 61:** Reaktion zur photoredoxkatalytischen Aktivierung von SF<sub>6</sub>.

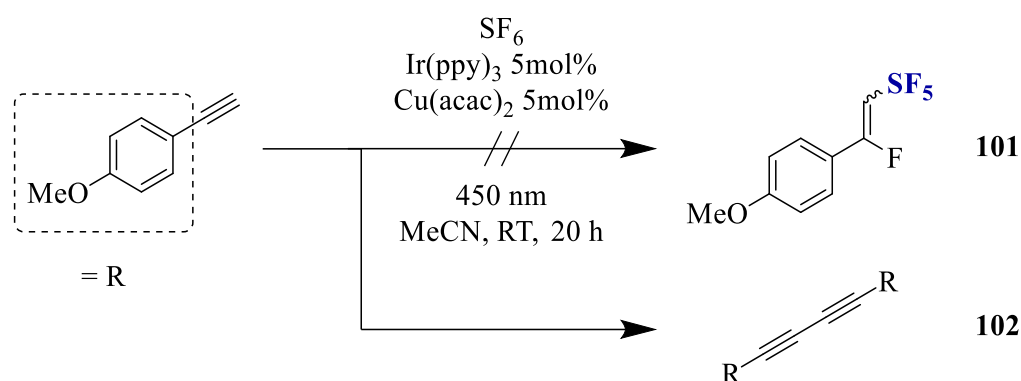
Bedauerlicherweise konnte für keines der Substrate **95-98** Pentafluorsulfanylierte Spezies erhalten werden. Dies kann zum Teil auf sterische Probleme zurückgeführt werden, da alle verwendeten Substrate von beiden Seiten eine große Abschirmung der jeweiligen funktionellen Gruppen erfahren. Weiter kommen auch in diesem Fall möglicherweise elektronische Ursachen zum Tragen, möglicherweise ist eine Oxidation des intermediären Radikals durch den Iridium-Katalysator außerhalb dessen Reichweite.

Wie ausführlich dargestellt konnte im vorangegangenen Abschnitt das Katalysatorsystem durch einen Wechsel zu Ir(ppy)<sub>3</sub> vereinfacht werden und die Reaktion mit 1,1-Diphenylethylen **51** konnte auf eine Ausbeute von 88 % optimiert werden. Das System eignet sich unter diesen Bedingungen nicht für eine breitere Anwendung in der Reaktion mit Olefinen und Styrol-Derivaten. Weitere neuen Ansätze können jedoch sehr wohl zur Erweiterung des Substratspektrums beitragen, dies soll im Folgenden gezeigt werden.

## 6 Hydropentafluorsulfanylierung von Alkinen

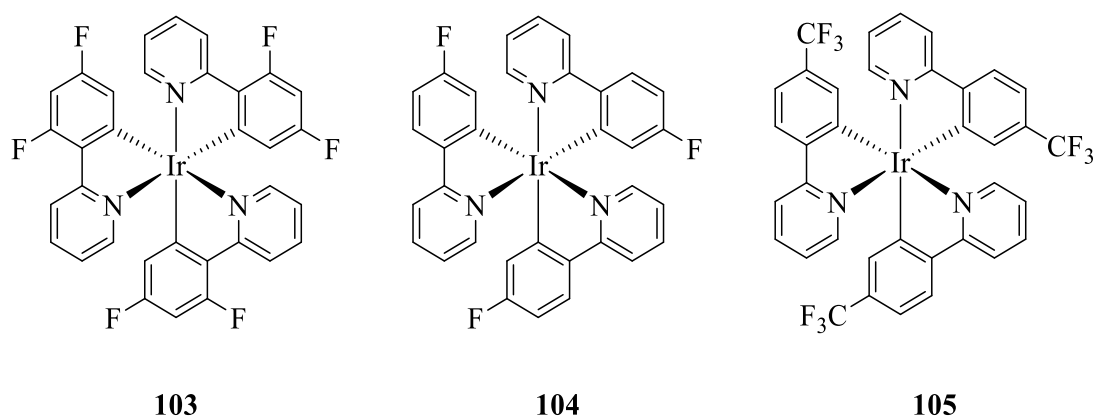
Wie im vorangegangenen Kapitel 5.2 gezeigt wurde, kann unter bestimmten Bedingungen neben der bereits literaturbekannten Anwendung von PPTA **50**, auch Ir(ppy)<sub>3</sub> für die photoredoxkatalytische Aktivierung von SF<sub>6</sub> verwendet werden.<sup>[71, 73-74, 147]</sup> Die gezeigten Literaturbeispiele und auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktion haben alle gemeinsam, dass dafür Styrolerivate verwendet wurden. Um die Bandbreite an Substraten auszuweiten, soll im folgenden Kapitel gezeigt werden, wie neben Alkenen auch Alkine in der Aktivierung von SF<sub>6</sub> nutzbar gemacht werden können.

Bei den hier verwendeten Alkinen handelt es sich in erster Linie hauptsächlich um die Derivate des Arylacetylen. Als Ausgangspunkt wurde 4-Methoxyphenylacetylen **99** gewählt; dieses sollte aufgrund des -I- und +M-Effekts der Methoxygruppe ein niedrigeres Oxidationspotential als das unsubstituierte Derivat **100** besitzen. Durch die Verwendung dieses aktivierten Aromaten gesteigerte Reaktivität gegenüber dem unsubstituierten Derivat erwartet. Trotz zu sehender Aktivierung von SF<sub>6</sub> im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum, konnte durch die initiale Reaktion mit 4-Methoxyphenylacetylen kein Produkt erhalten werden. Betrachtet man nochmal den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, fällt auf, dass die Reduktion von Ir<sup>III</sup>, die zuvor an die Oxidation des Methyl-Diphenylradikals geknüpft war, in diesem Fall nicht ausreichend ablaufen kann. Das Oxidationspotential des hier analog entstehenden Vinylradikals ist nicht bekannt, daher wird dieser Schritt als kritisch für die Reaktion betrachtet.



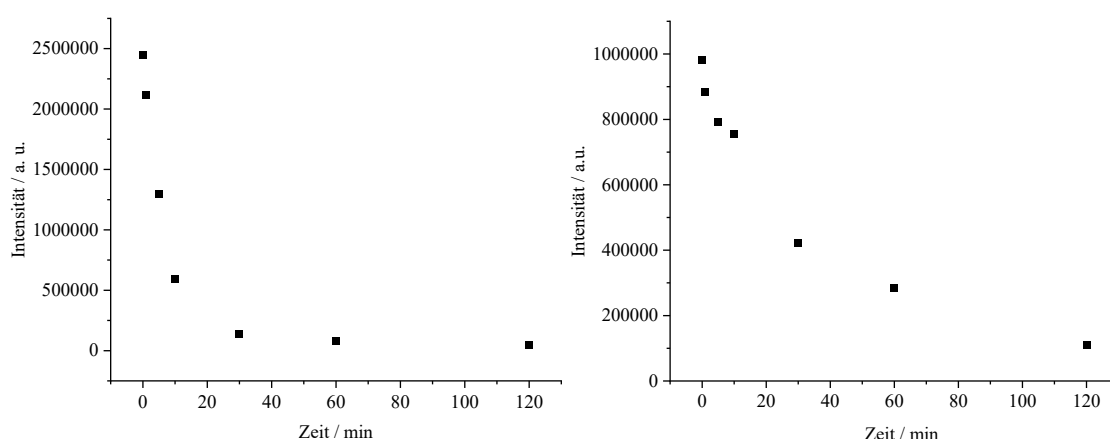
**Abbildung 62:** Photoredoxkatalyse zur Pentafluorsulfanylierung von 4-Methoxyphenylacetylen **99**. Anstelle des  $\text{SF}_6$ -Addukts **101** wurde das Glaser-Produkt **102** erhalten.

Das Konkurrenzprodukt, dass aus der, in Abbildung 62 dargestellten Reaktion, als Hauptprodukt erhalten wurde, konnte mittels GCMS als das, durch eine GLASER-Kupplung entstehende Diin **102** des eingesetzten 4-Methoxyphenylacetylen **99**, identifiziert werden.<sup>[148]</sup> Da diese Reaktion kupferkatalysiert abläuft, wurde daher in allen folgenden Experimenten auf Kupfer(II)-acetylacetonat verzichtet. Das Problem der Nebenproduktbildung konnte damit behoben werden; um das Problem der Reduktion zu lösen, gab es mehrere Lösungsansätze. Die erste Option bestand darin, ein funktionalisiertes Derivat des Iridium-Katalysators zu verwenden, der ein höheres Oxidationspotential hat. Bei den dafür infrage kommenden Derivaten handelt es sich um verschieden fluorierte bzw. trifluoromethylierte Katalysatoren **103-105**, diese sind in Abbildung 63 dargestellt.



**Abbildung 63:** Fluorierte bzw. trifluoromethylierte  $\text{Ir(ppy)}_3$ -Derivate **103-105**.

Diese zeigten in der Modellreaktion mit DPE **51** katalytische Aktivität, weshalb angenommen wurde, dass diese auch in der Reaktion mit dem verwendeten Alkin Reaktivität zeigen würden. Bedauerlicherweise zeigten die Reaktionen mit 4-Methoxyphenylacetylen **99** keine Produktbildung. Um einen besseren Einblick in die Reaktivität der Katalysatoren zu erhalten, wurden Belichtungsstudien durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von 100  $\mu\text{M}$  des Katalysators in Acetonitril unter  $\text{SF}_6$ -Atmosphäre belichtet. Nach dem in dieser Arbeit postulierten Mechanismus sollte es keine direkte Interaktion von  $\text{Ir}^{\text{III}}$  mit  $\text{SF}_6$  geben, daher sollte es in Abwesenheit anderer Reaktanden keine Löschung der Lumineszenz des Katalysators geben. Allerdings lässt sich genau das bei den getesteten Katalysatoren detektieren. Die in Abbildung 64 dargestellten Spektren zeigen zum einen die Emission der Lumineszenz im zeitlichen Verlauf der Belichtung unter  $\text{SF}_6$ -Atmosphäre. In den jeweils rechten Spektren sind die Maxima der einzelnen Floreszenzen gegen die Belichtungszeit aufgetragen. Für die untersuchten Katalysatoren lässt sich eine effiziente Löschung der  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Lumineszenz erkennen. Bei der oxidativen Löschung kommt es zu einem Elektronenübertrag von  $\text{Ir}^{\text{III}}$  auf das  $\text{SF}_6$ , wobei aber bekannt ist, dass die Energie dieses Elektrons nicht ausreicht für die Spaltung in  $\text{SF}_5$ -Radikal und Fluorid-Ion, sondern ein Fluor-Radikal erhalten wird. Die dabei ebenso entstehende  $\text{Ir}^{\text{IV}}$ -Spezies weist kein emissives Verhalten auf, was den starken Abfall der Lumineszenz bei längerer Belichtung erklärt.



**Abbildung 64:** Emissionsmessungen zur Untersuchung des Lösungsverhaltens von **103** (links) bzw. **104** (rechts) gegen  $\text{SF}_6$ . 100  $\mu\text{M}$  des Katalysators in Acetonitril unter 1 atm  $\text{SF}_6$ ; Belichtung in verschiedenen Zeitintervallen. Auftragung der maximalen Intensitäten gegen die Zeit.

Neben dem Ansatz, auf Katalysatoren mit einem höheren Oxidationspotential zurückzugreifen, bestand eine weitere Überlegung darin, das verwendete Substrat noch elektronenreicher zu machen und damit der Theorie nach dessen Oxidationspotential weiter zu senken. Dafür sollte 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd **106** in einer COREY-FUCHS-Reaktion zum entsprechenden Alkin-Derivat umgesetzt werden.<sup>[149]</sup> Dazu wurde **106** mit Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphan umgesetzt. Aus letzteren beiden bildet sich ein Ylid, welches in einer WITTIG-Olefinierung mit dem Aldehyd zum Dibromolefin reagiert. Im zweiten Teil der Reaktion erfolgt durch die Zugabe eines Organolithiumreagenz ein Halogen-Metall-Austausch, gefolgt von einer  $\alpha$ -Eliminierung. Das resultierende Carben kann anschließend in einer FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung zum Alkin isomerisieren (Abbildung 65).<sup>[150-153]</sup>

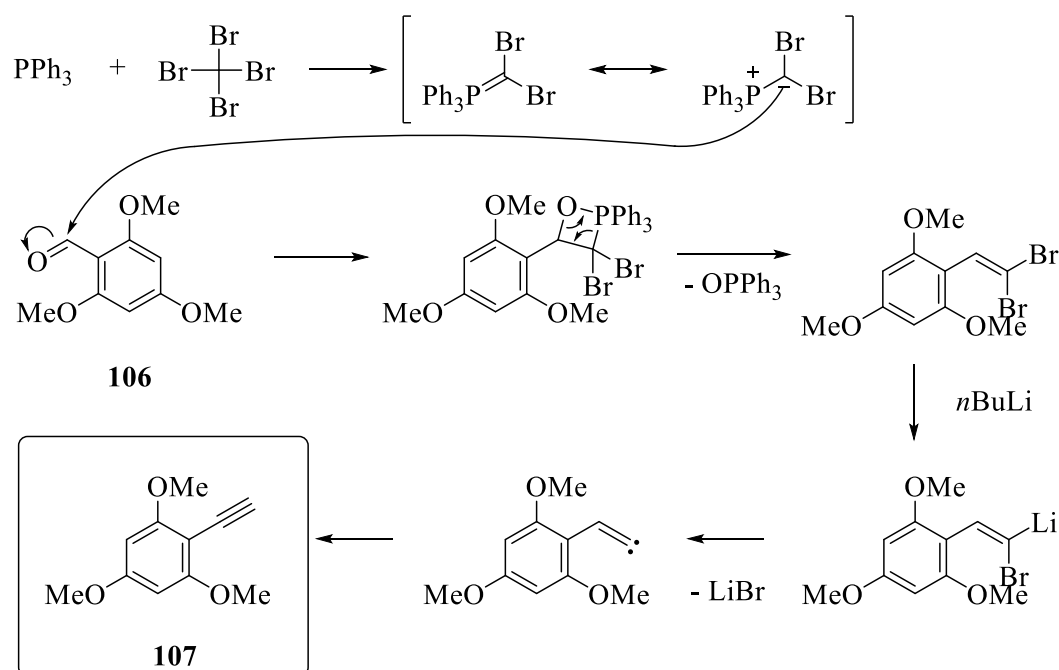


Abbildung 65: Reaktionsmechanismus der COREY-FUCHS-Reaktion.

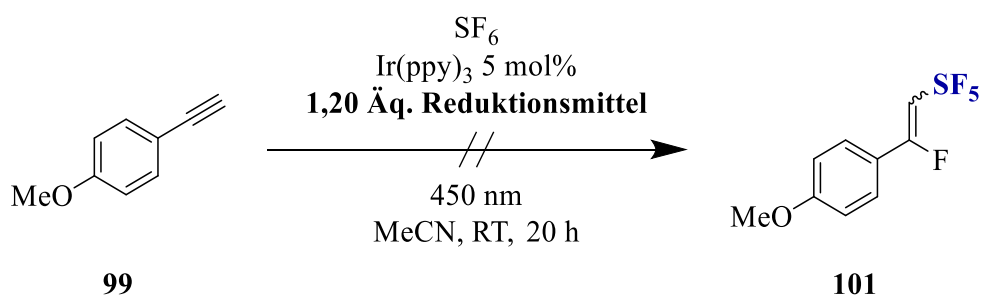
Die daraus erhaltene Verbindung **107** wurde analog zu 4-Methoxyphenylacetylen **99** in der Katalyse mit  $\text{SF}_6$  und  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  eingesetzt. Dies erbrachte nicht den erwünschten Effekt und es konnte kein  $\text{SF}_5$ -Produkt durch die Reaktion erhalten werden. Damit wurde diese Möglichkeit auch verworfen. Die dritte Option bestand darin, den Zyklus durch die Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels zu schließen. Dafür wurden zuerst Natriumoxalat und Natrium-L-Ascorbat als Elektronendonoren in Erwägung gezogen.

Literaturbeispiele zeigen eine leichte Oxidierbarkeit dieser Verbindungen, weshalb sie hier Frage kommen, da das geringe Oxidationspotential von E ( $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{*\text{III}}$ ) = 0,31 V vs. SCE keinen großen Spielraum lässt.<sup>[154-155]</sup> Auch die Verwendung von DIPEA als Reduktionsmittel von  $\text{Ir}^{\text{III}}$  ist bereits literaturbekannt.<sup>[156]</sup> Das beschriebene Potential von DIPEA liegt höher als das Potential des Katalysators, jedoch wurde es für eine Testreaktion in Betracht gezogen.

**Tabelle 4:** Überblick der verwendeten Reduktionsmittel und deren literaturbekannten Oxidationspotentiale. Angaben der Potentiale gegen SCE.

Eintrag	Reduktionsmittel	Oxidationpotential / V
1	Natriumoxalat	0,06 <sup>[154]</sup>
2	Natrium-L-Ascorbat	0,43 <sup>[155]</sup>
3	DIPEA	0,65 <sup>[156]</sup>

Für eine garantierte Reduktion des Katalysators, wurde das jeweilige Reduktionsmittel im Überschuss zur Reaktion zugegeben (Tabelle 4). Es konnte durch keine der Testreaktionen Pentafluorsulfanylierte Spezies erhalten werden.



**Abbildung 66:** Testreaktion zur Untersuchung der verwendeten Reduktionsmittel Natriumoxalat, Natrium-L-Ascorbat bzw. DIPEA.

Ein weiteres Reduktionsmittel, das bereits zur Reduktion von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  verwendet wird, ist der Hantzsch-Ester (Diethyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridindicarboxylat) **108**.<sup>[157-159]</sup> Die initiale Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 66 dargestellt, war erfolgreich, wenn gleich auch nicht das  $\text{SF}_6$ -Addukt **101** des Alkins

erhalten wurde, sondern das SF<sub>5</sub>H-Addukt **109**. Diese erste Reaktion mit **108** als Reduktionsmittel ergab eine Ausbeute von 12 % (Abbildung 67), dabei wurde ein E/Z-Gemisch im Verhältnis 1:10 erhalten. Wie es zu diesem Isomeren-Gemisch kommt, soll später geklärt werden. Sofern nicht anders beschrieben handelt es sich bei den angegebenen Ausbeuten um die Summen der Isomere.

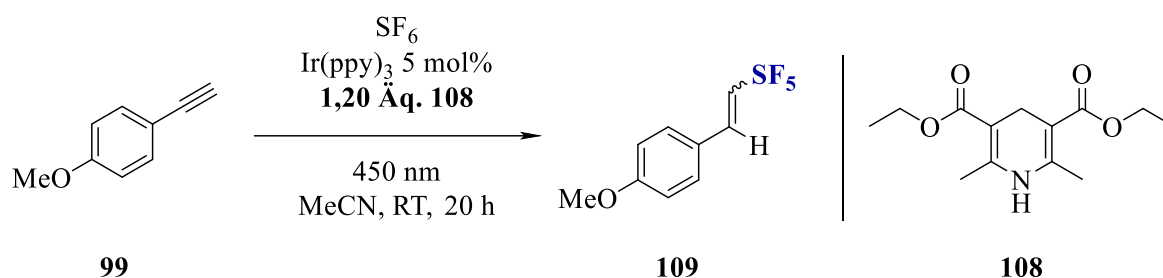


Abbildung 67: Reaktionsschema der initialen HydroPentafluorsulfanylierung von **99**.

Durch die Verwendung von **108** verändert sich neben dem erwarteten Produkt auch der Reaktionsmechanismus. Zum besseren Verständnis wurden verschiedene Studien zur Mechanismusaufklärung durchgeführt. Um den ersten Schritt, die Reduktion von Ir<sup>III</sup> zu Ir<sup>II</sup> zu überprüfen, wurde ein Stern-Volmer-Experiment durchgeführt.<sup>[160-161]</sup> Dieses sollte zeigen, ob es zu einer direkten Interaktion zwischen Ir(ppy)<sub>3</sub> und **108** kommt. Dazu wurde die Lumineszenz von Ir(ppy)<sub>3</sub> gemessen und eine ansteigende Menge **108** zugegeben. Durch die ansteigende Menge eines Stoßpartners sollte im Falle einer Interaktion die Lumineszenz des Katalysators abnehmen, da die Energie des angeregten Zustandes dann nicht mehr durch Emission abgegeben wird, sondern in Form eines Stoßes übertragen wird. Wie in Abbildung 68 zu sehen, sinkt die Lumineszenz des Katalysators mit zunehmender Konzentration des verwendeten Hantzsch-Esters **108**. Dabei wurde bei einem Verhältnis von 1:1 begonnen, bis zu einem Verhältnis von 1:40. Aus den Maxima der Intensitäten der Katalysator-Lumineszenz lässt sich durch Zuhilfenahme der Stern-Volmer-Gleichung die Stern-Volmer-Löschungskonstante K<sub>SV</sub> errechnen. Für diesen Fall genügt eine gekürzte Form der Stern-Volmer-Gleichung Gleichung (1). Aus der Gleichung ergibt sich eine K<sub>SV</sub> von 8.2 l/mol, was in der typischen Größenordnung für vergleichbare Systeme liegt.<sup>[162]</sup>

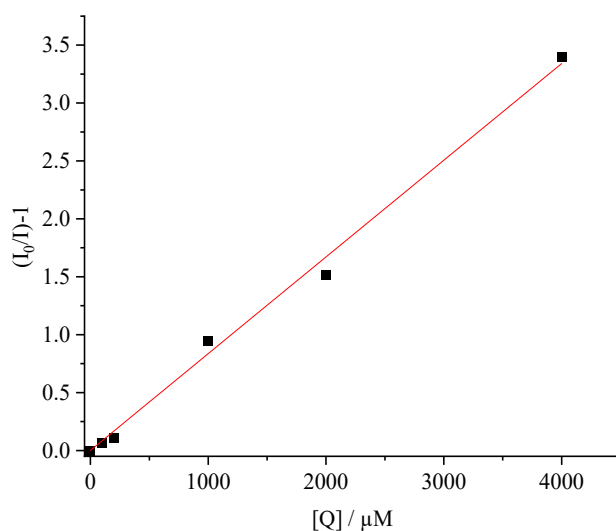
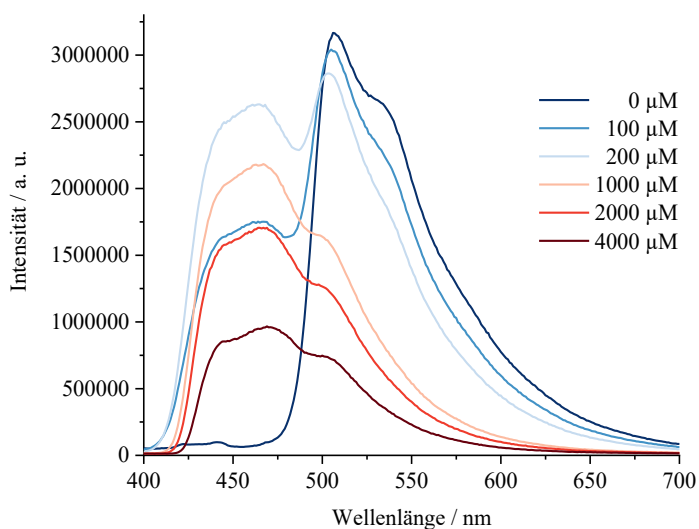
$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (1)$$

$I_0$ : Lumineszenzintensität ohne Quencher

$I$ : Lumineszenzintensität bei Quencherkonzentration  $[Q]$

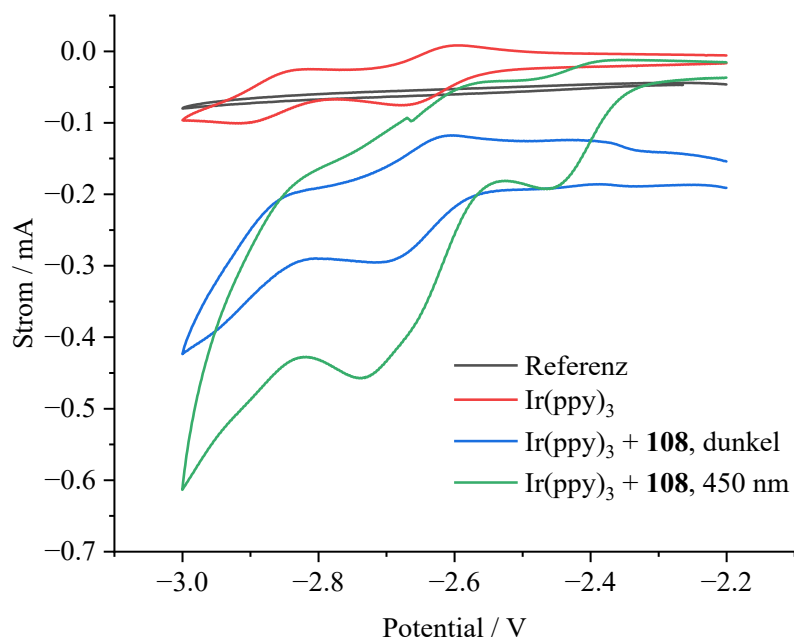
$K_{SV}$ : Stern-Volmer-Konstante

$[Q]$ : Konzentration des Quenchers



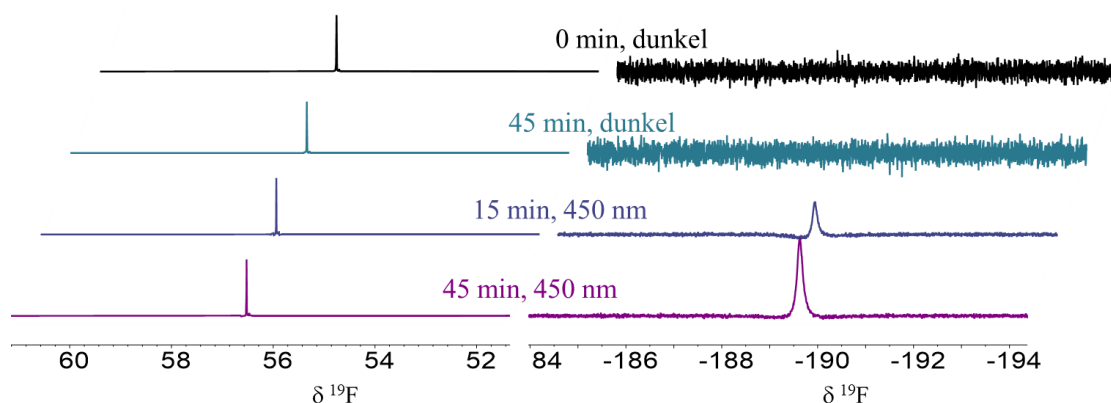
**Abbildung 68:** Stern-Volmer-Experiment von Ir(ppy)<sub>3</sub> gegen **108**. Emissionsmessungen steigender Konzentrationen von **108** gegen 100 μM Ir(ppy)<sub>3</sub>; Stammlösungen in Methanol wurden entsprechend verdünnt.  $[Q]$ : Konzentration Quencher;  $I$ : Intensität der Lumineszenz;  $I_0$ : Intensität der Lumineszenz ohne Quencher.

Das es zu einer Interaktion zwischen  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und **108** kommt, konnte auch in den Cyclovoltammetrie-Experimenten gezeigt werden. Dazu wurden in einem geeigneten Experiment-Aufbau zuerst die Redox-Halbstufe von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  aufgenommen (Abbildung 69, rot), dies musste aufgrund der Sauerstoffempfindlichkeit der  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Spezies im Argon-Gegenstrom erfolgen. Anschließend erfolgte die Zugabe von **108** im Dunkeln (Abbildung 69, blau). Der primäre, photoinduzierte Elektronentransfer wurde anschließend durch Belichtung des Reaktionsgemisches induziert, es konnte ein Abflachen der  $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{III}}$ -Reduktionshalbstufe beobachtet werden, wodurch die reduktive Halbstufe des Hantzsch-Esters **108** besser zu erkennen war. Die Halbstufe der Oxidation von  $\text{Ir}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ir}^{\text{III}}$  war weiterhin zu sehen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Reduktion zu  $\text{Ir}^{\text{II}}$  nach Belichtung nicht mehr elektrochemisch abläuft, sondern durch den Elektronenübertrag zwischen  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und **108**. Die Oxidation zurück zu  $\text{Ir}^{\text{III}}$  läuft dann nach wie vor elektrisch durch das angelegte Potential ab (Abbildung 69, grün). Weiter ergab sich auch eine neue Spezies mit einer doppelten Halbstufe zwischen -2,3 V und -2,5 V. Diese konnte ebenso in der Belichtung von **108** als Kontrolle beobachtet werden. Denkbar ist ein Abbauprodukt von **108**, dass durch dessen Belichtung entsteht. Die Zugabe von  $\text{SF}_6$  wurde sowohl im Dunkeln als auch unter Belichtung vorgenommen. Wird  $\text{SF}_6$  im Dunkeln zugegeben, sind alle einzelnen Halbstufen entkoppelt zu sehen, da diese elektronisch ablaufen und nicht durch Elektronentransfer. Wird das gleiche Experiment unter aktiver Belichtung durchgeführt, kann eine vollständige Löschung beider Halbstufen beobachtet werden, da die Reduktion nun über den Elektronentransfer von **108** auf den PRK und die Oxidation über den Elektronentransfer von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  auf das  $\text{SF}_6$  abläuft. Aufgrund der in den Experimenten auftretenden großen Differenzen in den Stromstärken wurden zur Auswertung der Spektren nach Zugabe von  $\text{SF}_6$  die 1. bzw. 2. Ableitung gebildet, um örtliche Veränderungen im Cyclovoltammogramm besser sehen zu können. Es wurden ebenso von allen Einzelkomponenten Cyclovoltammogramme im Dunkeln und unter Belichtung als Kontrollen aufgezeichnet, diese sind im Spektroskopischen Anhang (Kapitel 12) zu finden.



**Abbildung 69:** Cyclovoltammogramm zur Mechanismusaufklärung. Messungen in 0,1 M TBAPF-Leitsalzlösung in Acetonitril im Argon-Gegenstrom.

Parallel dazu wurden für ein besseres mechanistisches Verständnis auch Kernspinresonanzspektroskopie-Belichtungsstudien (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) durchgeführt. Die Daten dazu wurden dankenswerterweise von Max Flügge zur Verfügung gestellt. Analog zu den Cyclovoltammetrie-Studien wurden hier Daten in allen Permutationen der Reaktanden erhoben. Wie auch in den CV-Experimenten zu beobachten, zeigt die Belichtung des Hantzsch-Esters **108** einen Abbau, der auch hier beobachtet werden konnte. Dies war sowohl unter Argon- wie auch SF<sub>6</sub>-Atmosphäre zu beobachten. Die Bildung eines Abbauprodukts war aber die einzig ablaufende Reaktion. Wie angenommen, zeigte auch Ir(ppy)<sub>3</sub> keine direkte Interaktion mit dem SF<sub>6</sub>, die NMR-Daten zeigten keine Veränderung auch nach längerer Belichtung. Die Belichtung einer Mischung aus Ir(ppy)<sub>3</sub> und **108** unter SF<sub>6</sub>-Atmosphäre im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Fluorspezies, dies ist nur durch eine Aktivierung des SF<sub>6</sub> möglich. Dies konnte nur in dieser Permutation beobachtet werden. Bei der dabei entstehenden Fluor-Spezies handelt es sich vermutlich um eine silylierte Fluorspezies (Abbildung 70). Diese entstehen bei der Zersetzung der Glasinnenwand des NMR-Rohrs durch die bei der Aktivierung von SF<sub>6</sub> entstehenden SF<sub>5</sub>-Radikale.

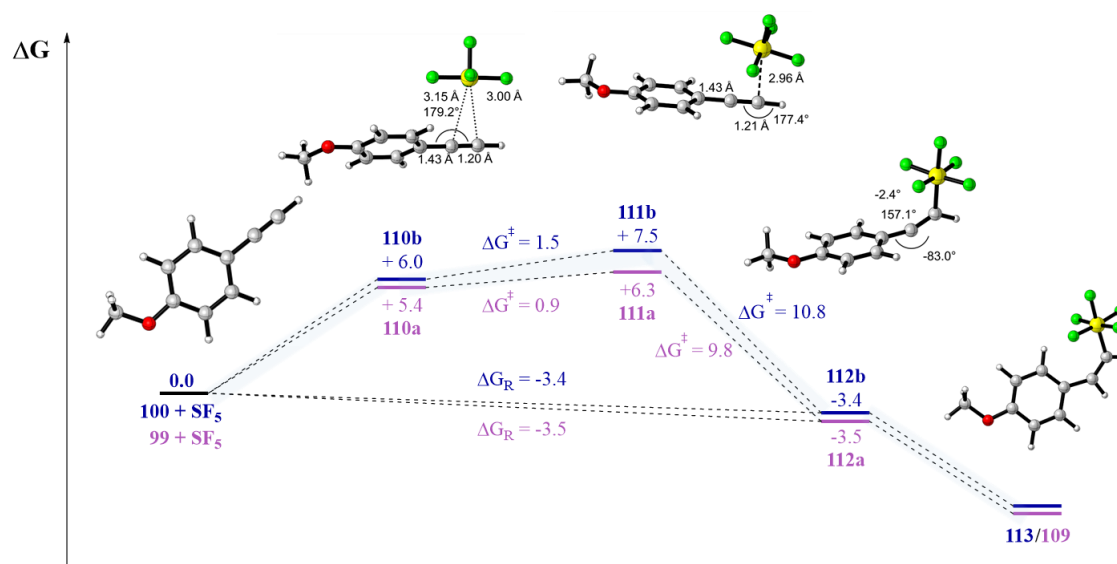


**Abbildung 70:** NMR-Belichtungsexperiment. Abbau von  $\text{SF}_6$  unter Belichtung lediglich in Anwesenheit von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und **108** detektierbar.

Weiter sollten die experimentellen Daten durch quantenmechanische Rechnungen (dichtefunktionaltheoretische Rechnungen, DFT) gestützt werden. Diese wurden von Dr. David Rombach durchgeführt und die Daten dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Die entsprechenden Werte wurden mithilfe der Methode RI/CPCM/DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, unter Verwendung der auf RI/CPCM/DFT/M062X/dhf-TZVP/D3(0) optimierten Geometrien, berechnet.<sup>[163-166]</sup> Alle Rechnungen wurden für das bereits verwendete 4-Methoxyphenylacetylen **99** wie auch das unsubstituierte Phenylacetylen **100** durchgeführt. Alle erhaltenen Daten werden für **99** angegeben, die für berechneten Werte für **100** werden jeweils in Klammern angegeben. Zur Übersichtlichkeit werden die Intermediate und Übergangszustände der Rechnung mit **a** für das **99** und **b** für **100** gekennzeichnet.

Die berechnete, freie Gibbs-Energie weist auf ein mögliches Gleichgewicht der Verbindung **99** mit dem  $\pi$ -Komplex **110a/b** hin, diese ist mit einer Energie von  $\Delta G = 5,4$  kcal/mol (**b**: 6,0 kcal/mol) leicht endergonisch. Die Analyse der Geometrie dieses Komplexes ergab einen Abstand des Schwefelatoms der  $\text{SF}_5$ -Gruppe zum  $\pi$ -System von **99** von 3,00 Å (**b**: 3,06 Å). Damit liegt dieser Abstand sehr nahe am Bindungsabstand des resultierenden Vinylradikal-Komplexes **111a/b**, die hier berechneten Bindungslänge beträgt 2,79 Å (**b**: 2,96 Å). Dies weist auf einen frühen, damit edukt-ähnlichen Übergangszustand hin, was die niedrige Energiebarriere von 0,9 (b: 1,5) kcal/mol erklärt. Das entstehende E-zentriertes Radikal **112a/b** ist energetisch stabiler als das Edukt **99**, die Rückreaktion zum Radikal-Komplex hat eine energetische Barriere

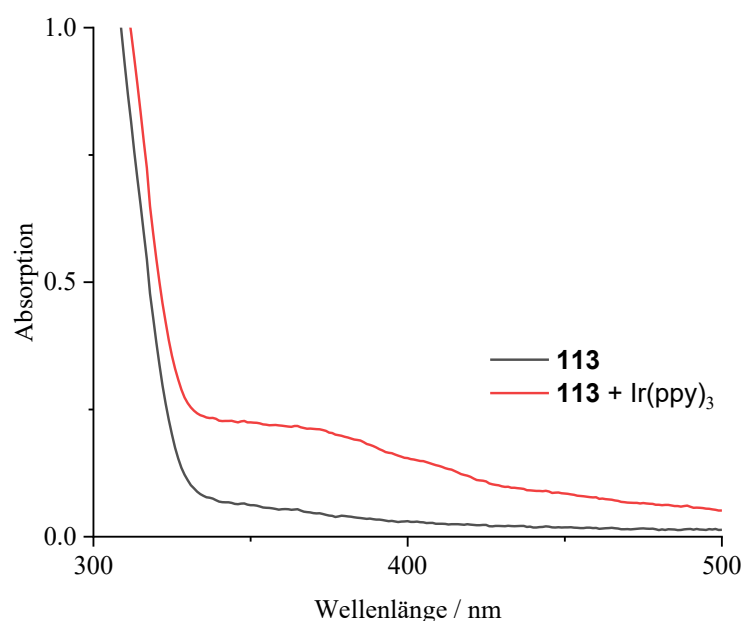
re von  $\Delta G^\ddagger = 9,8$  kcal/mol (**b**: 10,8 kcal/mol). Diese niedrige Barriere  $\Delta G_R$  ist Indikator für ein möglicherweise vorliegendes dynamisches Gleichgewicht des Radikals **112a/b** mit dem Edukt **99**. Versuche, den Übergangszustand für ein mögliches Z-zentriertes Radikal zu berechnen, scheiterten. Sobald die voroptimierten Geometrien aufgehoben wurden, konvergierten die Strukturen zum E-zentriertes Radikal **112a/b**. Das legt nahe, dass es einen instabilen Sattelpunkt der Potentialhyperfläche gibt, der zur Bildung des E-Produkts führt, die Potentialhyperfläche aber dazu tendiert, zum stabileren Z-Produkt abzufallen. Dies deckt sich auch mit den experimentellen Daten, nach denen mehrheitlich Z-Isomer des Produkts **99** bzw. **100** entsteht.



**Abbildung 71:** Energieprofil des theoretisch untersuchten, vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Die Rechnungen wurden mit der Methode DLPNO-CCSD(T) in Methanol durchgeführt. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Es wird angenommen, dass die Bildung des E-Isomers **109-E** zumindest teilweise durch die Photoisomerisierung von **109** abläuft. Es wurden verschiedene Experimente dazu durchgeführt, die Bestrahlung von **109** mit 365 nm führte zu Bildung des Isomers **109-E**, wohingegen bei der Belichtung mit 450 nm in Abwesenheit eines Sensibilisators keine Isomerisierung beobachtet werden konnte. Wird Ir(ppy)<sub>3</sub> als Triplett-Sensibilisator hinzugegeben, kann auch unter Belichtung mit 450 nm Isomerisierung beobachtet werden. Bei der Betrachtung des Absorptionsspektrums von **113**, dem unsubstituierten Derivat der Pentafluorsulfanylierten Verbindung, lässt sich eine sehr geringe Oszillatorstärke bei 365 nm beobachten (Abbildung 72). In beiden Fällen der

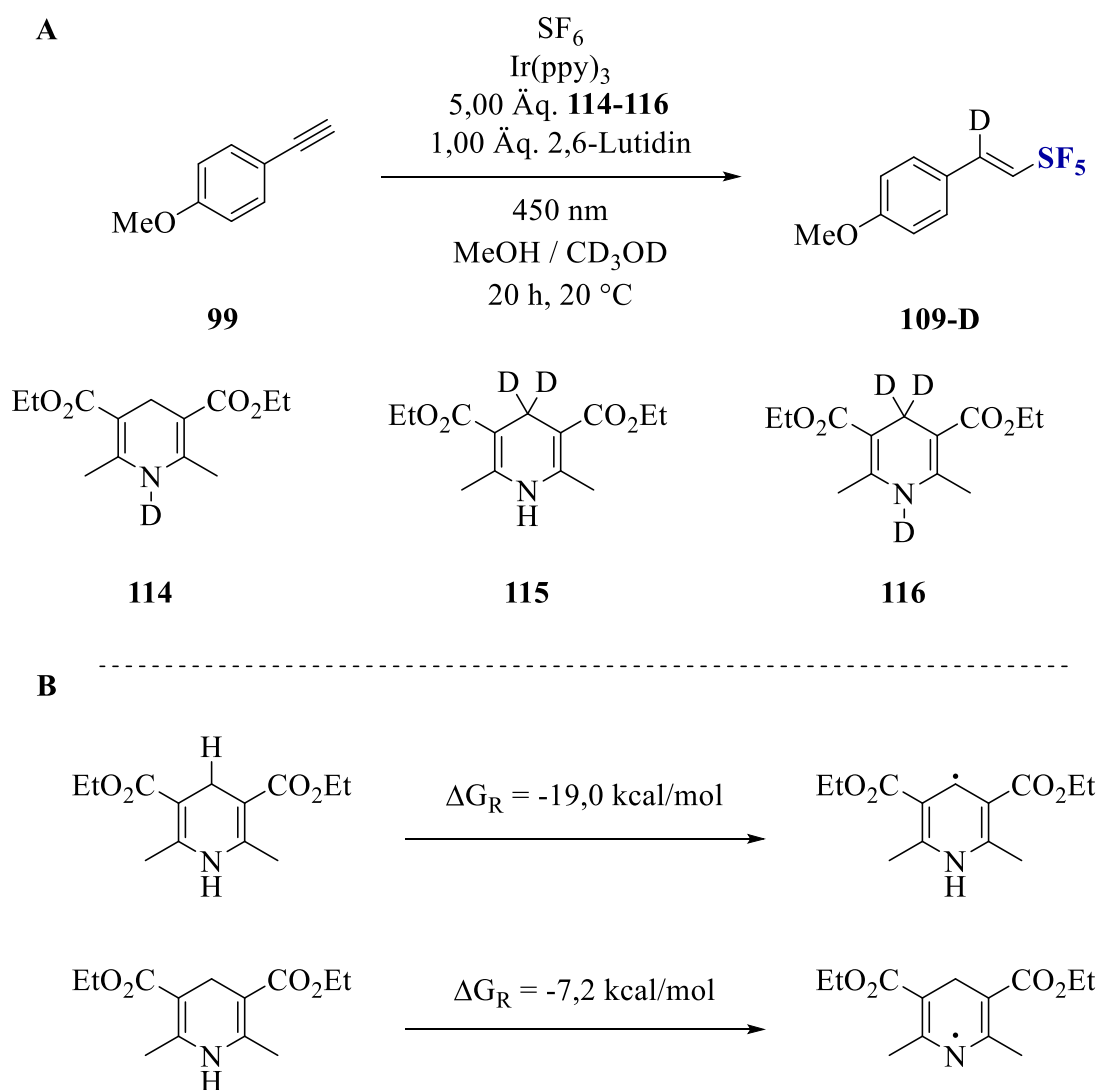
erfolgreichen Isomerisierung lässt sich ein photostationärer Zustand bei einem Isomerenverhältnis von 83 zu 17 (Z zu E) beobachten. Die experimentellen Befunde legen die Möglichkeit nah, dass die geringe Menge des E-Isomers **109-E** durch eine sekundäre Sensibilisierung des Reaktionsproduktes **109** durch Ir(ppy)<sub>3</sub> entstehen.



**Abbildung 72:** Absorptionsspektrum von **113** (schwarz). Zugabe von Ir(ppy)<sub>3</sub> (rot).

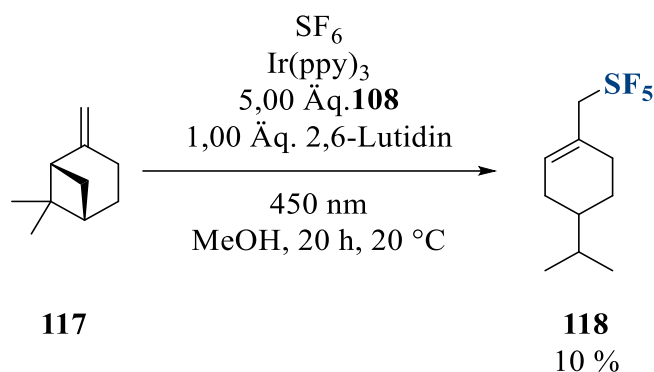
Es wird angenommen, dass das Produkt **109** durch einen Wasserstoffatom-Transfer (engl. *hydrogen atom transfer*, HAT) entsteht. Auch hierzu wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Untersucht man die Wasserstoff-Abstraktion des Hantzsch-Esters so erhält man eine für den HAT eines der Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome am Pyridingrundgerüst, so erhält man eine berechnete Triebkraft von  $\Delta G_R = -19,0$  kcal/mol. Verglichen damit ergibt sich für die Abstraktion des Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatoms lediglich eine Energie von  $\Delta G_R = -7,2$  kcal/mol (Abbildung 73). Zur Stützung der rechnerischen Daten und um dadurch die Herkunft des Wasserstoffatoms zu klären, wurden für Deuterium-Markierungsstudien verschiedene <sup>2</sup>D-markierte Hantzsch-Ester-Derivate **114-116** dargestellt und in der Reaktion eingesetzt.<sup>[167]</sup> Zusätzlich wurde die Reaktion in deuteriertem Lösungsmittel (MeOD-d<sub>4</sub>) durchgeführt, um dieses als möglichen Wasserstoffatom-Donor auszuschließen. Es

konnte ein qualitativer Einbau von Deuterium lediglich bei den Hantzsch-Ester-Derivaten **115** und **116** beobachtet werden. Die Verwendung von **114** und auch deuteriertes Methanol CD<sub>3</sub>OD zeigen keine bzw. kaum Bildung von **109-D**. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Wasserstoffatome vom Pyridingerüst stammen. Dies stützt die zuvor errechneten Daten für die Wasserstoff-Abstraktion.



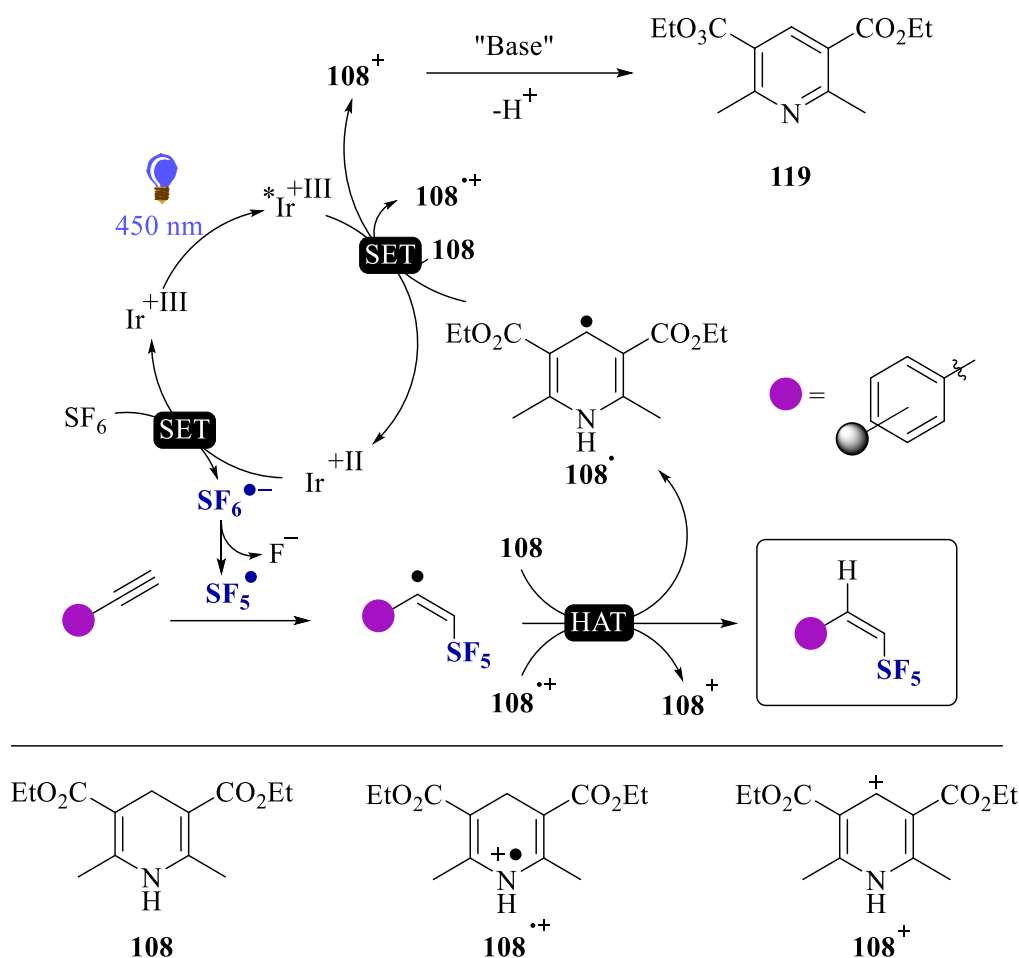
**Abbildung 73:** Untersuchung des Wasserstoffatom-Transfers. **A:** Deuterium-Markierungsexperiment unter Verwendung verschiedener Hantzsch-Ester **114-116** und deuteriertem Methanol CD<sub>3</sub>OD. **B:** Berechnung der Energien der Wasserstoffabstraktion an **108**.

Zu Bestätigung der radikalischen Zwischenstufe dieser Reaktion wurde bicyclische  $\beta$ -Pinen verwendet.<sup>[168]</sup> Die Reaktion ergab das geöffnete Cyclohexen-Addukt in einer Ausbeute von 10 %, das lediglich durch eine radikalische Zwischenstufe erklärt werden kann.



**Abbildung 74:** Radikal-Trapping von  $\beta$ -Pinen von **117** zum Ringöffnungsprodukt **118**.

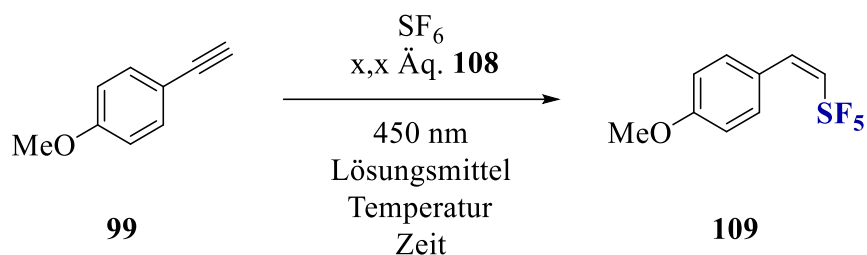
Auf Basis der dargestellten mechanistischen Experimente wird der in Abbildung 75 dargestellte Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Nach der Bestrahlung von  $\text{Ir(ppy)}_3$  kommt es zur photoinduzierten Reduktion von  $\text{Ir}^{\text{III}}$  durch **108** bzw. durch das Radikal **108**<sup>•</sup>. Die erzeugte  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Spezies kann im Elektronen-Rücktransfer  $\text{SF}_6$  aktivieren, dieses zerfällt in  $\text{SF}_5$ -Radikal und Fluorid-Ion. Es kommt zum radikalischen Angriff des Alkins **99**. Das intermediäre  $\text{SF}_5$ -Vinylradikal wird durch einen HAT mit **108** bzw. dem Radikalkation **108**<sup>•+</sup> in das  $\text{SF}_5$ -Styrylprodukt **109** überführt. Wie aus Abbildung 75 entnommen werden kann, werden für die Schritte, an denen **108** beteiligt ist verschiedene Permutationen angegeben, da keine Evidenz vorliegt, in welcher Reihenfolge diese Schritte ablaufen. In beiden Fällen entsteht **108**<sup>•+</sup>, welches durch den Zusatz einer Base deprotoniert wird, wodurch das entsprechende Pyridinderivat **119** entsteht. Dieses konnte sowohl per GCMS detektiert werden als aus der Katalysemischung isoliert werden.



**Abbildung 75:** Postulierter Katalysezyklus zur HydroPentafluorsulfanylierung von **99** bzw. **100**. Angabe alternativer Reaktionspfade für die Reihenfolge von Elektronentransfer und HAT des verwendeten Hantzsch-Esters **108**.

Wie in Abbildung 73 zu sehen, wurden für diese Experimente nicht die ursprünglichen Reaktionsparameter (Abbildung 67) verwendet. Neben den mechanistischen Untersuchungen wurden zur Optimierung der Reaktionsausbeute durchgeführt. Wie bereits in vorherigen Untersuchungen festgestellt wurde, konnte ohne Zugabe von **108** keine Ausbeute erzielt werden. Nachdem die initiale Reaktion mit 1,20 Äq. **108** 12 % Ausbeute von **109** ergab, wurde diese Menge auf 5,00 Äq. **108** erhöht, um eine schnellere Reduktion des Katalysators zu erhalten und auch um die Wahrscheinlichkeit eines HAT zu erhöhen. Dies erhöhte die Ausbeute von 12 % auf 20 %. Aufgrund einer besseren Löslichkeit des Hantzsch-Esters **108** und einer gesteigerten Löslichkeit von SF<sub>6</sub> wurde das Lösungsmittel von Acetonitril zu Methanol geändert, was in einem Anstieg der Ausbeute

te auf 25 % resultierte.<sup>[169]</sup> Eine Änderung der Temperatur auf 35 °C erhöhte die Ausbeute auf 31 %, jedoch resultierte daraus auch ein größerer Verbrauch des Edukts, was bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 65 h weiterhin nur 31 % Ausbeute ergab. Das Absenken der Temperatur auf 10 °C senkte auch die erhaltene Ausbeute, dies ist auf eine schlechtere Löslichkeit des Hantzsch-Esters **108** bei dieser Temperatur zurückzuführen. In der Reaktion konnte neben der Produktbildung auch die Bildung einer Pyridin-Spezies detektiert werden. Dies geschieht infolge des Elektronentransfers auf den Katalysator und Wasserstoffatomtransfers auf die *open shell*-Spezies **112a**. Zur Bildung des entsprechenden Pyridinderivats wird ein Proton (H<sup>+</sup>) als Nebenprodukt freigesetzt. Durch die Zugabe der Base 2,6-Lutidin (1,00 Äq.) als Protonenfänger konnte die Ausbeute auf 58 % erhöht werden. Der Zeitpunkt der Deprotonierung des Hantzsch-Esters **108** ist nicht geklärt, doch konnte gezeigt werden, dass diese einen vorteilhaften Einfluss auf die Reaktion hat. Weiter konnte festgestellt werden, dass geringe Mengen an Wasser im System ebenfalls von Vorteil sind. So führt die Verwendung von Lösungsmitteln in HPLC-Reinheit (engl. *high performance liquid chromatography*) statt trockener Lösungsmittel zu erhöhten Ausbeuten von 78 %. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 65 h konnte **109** in quantitativer Ausbeute (> 99 %) erhalten werden. Wie dem dargestellten Mechanismus in Abbildung 58 entnommen werden kann, ist die Bildung des SF<sub>5</sub>-Radikaladdukts **112a** über den direkten Radikalangriff der Dreifachbindung des Alkins möglich. Dadurch kann die ineffiziente Radikal-Radikal-Rekombination wie in der Reaktion mit PPTA **50** notwendig, vermeiden werden.

Tabelle 5: Optimierung der Reaktionsparameter zur HydroPentafluorsulfanylierung von **99**.

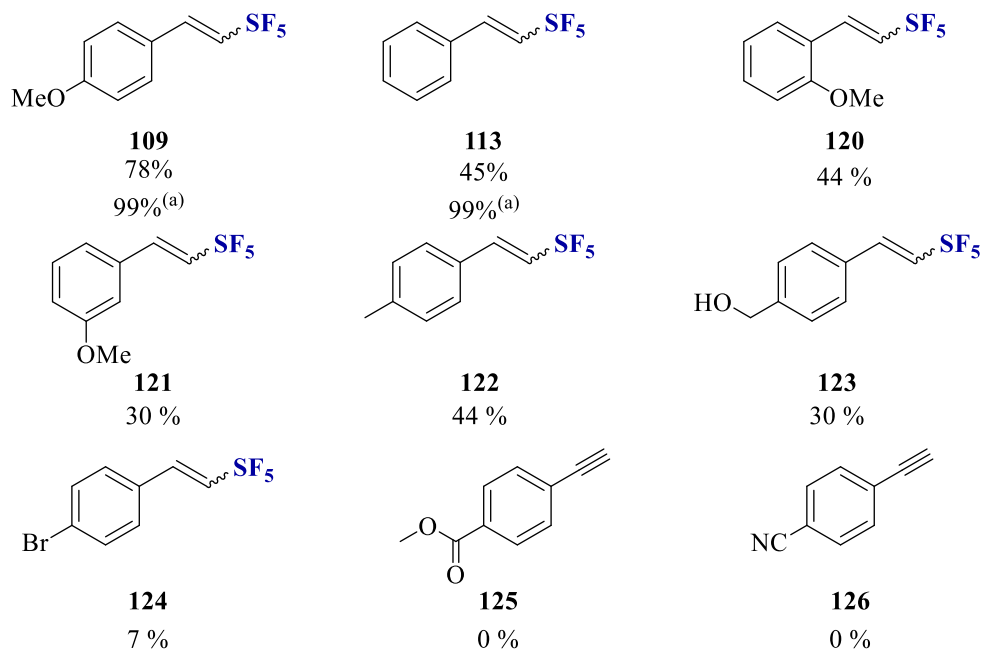
Eintrag	Reaktionsparameter	Ausbeute von <b>109</b> / %
<b>1</b>	ohne <b>108</b>	-
<b>2</b>	1,20 Äq. <b>108</b>	12
<b>3</b>	5,00 Äq. <b>108</b>	20
<b>4</b>	Methanol als Lösungsmittel	25
<b>5</b>	35 °C	31 <sup>(a)</sup>
<b>6</b>	10 °C	26 <sup>(b)</sup>
<b>7</b>	1,00 Äq. 2,6-Lutidin	58 <sup>(c)</sup>
<b>8</b>	HPLC-Methanol	78
<b>9</b>	65 h Reaktionszeit	> 99

<sup>(a)</sup> bei deutlich höheren Umsatz. <sup>(b)</sup> wurde aufgrund wesentlich schlechtere Löslichkeit verworfen.

<sup>(c)</sup> die Zugabe von 0,5 bzw. 2,0 Äq. senkte die Ausbeute stark.

Nachdem neben der Aufklärung des Mechanismus nun auch die Reaktionsparameter optimiert wurden, sollte die Substratbreite der Reaktion erweitert werden. Die quantenchemischen Rechnungen ergaben eine Gleichgewichtsreaktion zwischen den verwendeten Alkinen und den entstehenden Vinylradikalen, dieses Radikal kann durch eine elektronenreichere Struktur, wie es bei **99** der Fall ist, besser stabilisiert werden. Daher überrascht es nicht, dass die Ausbeuten für elektronenreiche Substrate sehr viel höher ist als für elektronenärmere Substrate, sofern diese überhaupt aktivierbar sind. Für das unsubstituierte Phenylacetylen **100** konnte nach 20 h eine Ausbeute von 45 % für das

Produkt **113** erhalten werden, auch hier führte eine Verlängerung der Reaktionszeit zu quantitativer Ausbeute (Abbildung 76).



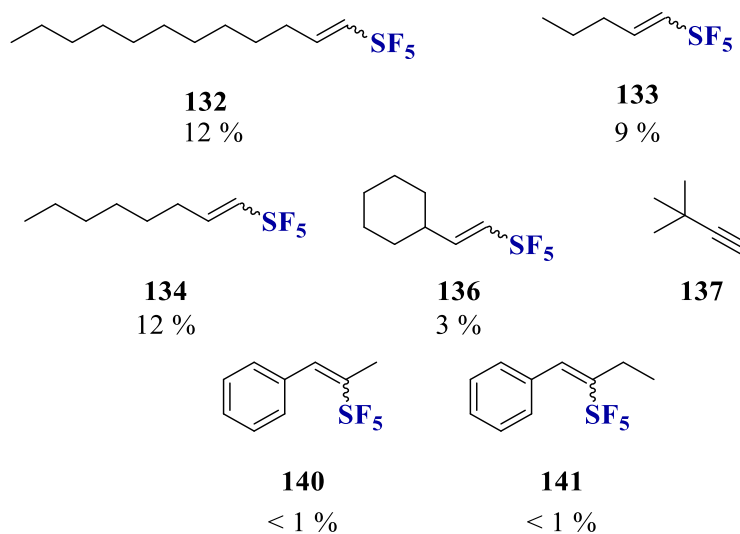
**Abbildung 76:** Überblick der phenylacetylenbasierten SF<sub>5</sub>H-Addukte **109**, **113**, **120-124**. Kein Umsatz der Verbindungen **125** und **126**. Ausbeuten wurden mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie ermittelt.

<sup>(a)</sup> Ausbeute für die Reaktionsdauer von 65 h.

Neben dem *para*-Methoxyphenylacetylen **99** wurden auch das *ortho*- und *meta*-Derivat **127** bzw. **128** auf einen möglichen sterischen Einfluss untersucht. Es ergaben sich Ausbeuten von 44 % für **120** bzw. 30 % für **121**. Die geringere Ausbeute des *ortho*-Derivats lässt sich durchaus durch sterische Gründe erklären. Die Ursache für die wesentlich geringere Ausbeute des *meta*-Derivats kann im geänderten Vorzeichen des Orbitalkoeffizienten liegen.<sup>[170]</sup> Dieses führt möglicherweise zu einer schlechteren Überlappung der Grenzorbitale, was eine geringere Reaktionsausbeute zur Folge haben kann. Aus dem ethynylfunktionalisierten Toluol **129** kann in einer Ausbeute von 44 % das SF<sub>5</sub>H-Addukt **122** erhalten werden. Durch den vorliegenden +I-Effekt ist dieser Aromat leicht aktiviert, was in einer guten Ausbeute in dieser Reaktion resultiert. Wird ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch eine Hydroxyfunktion ersetzt, kann der entsprechende Benzylalkohol **130** ebenfalls in der Katalyse eingesetzt werden. Das daraus resultierende SF<sub>5</sub>H-Addukt **123** kann in einer Ausbeute von 30 % erhalten werden. Je deaktivierter und elektronenärmer das System wird, desto mehr sinken die Ausbeuten.

So kann in der Reaktion von **131** lediglich 7 % des bromsubstituierten Derivats **124** erhalten werden. Noch elektronenärmere Verbindungen wie der entsprechende Methyl-ester **125** oder das Nitril **126** können nicht mehr aktiviert werden.

Die Untersuchung aliphatischer terminaler Alkine ergaben je nach Länge der Kohlenstoffkette Ausbeuten zwischen 9 – 12 % für die Produkte **132-134**. Im Fall der kürzeren Ketten wird eine starke Flüchtigkeit der Verbindungen angenommen, weshalb die Ausbeuten hier möglicherweise auch höher sein könnten. Das verwendete Ethynyl-Cyclohexan **135** ergab eine geringe Ausbeute von 3 %. Die Verwendung von 3,3-Dimethylbutin **137** ergab keine Bildung von SF<sub>5</sub>-funktionalisiertem Produkt. Neben den bisher nur terminalen Alkinen wurden auch die internalen Alkine 1-Phenyl-1-propin **138** und 1-Phenyl-1-butin **139** untersucht. Die entsprechenden SF<sub>5</sub>H-Addukte **140** und **141** konnten jedoch nur in Spuren erhalten werden.



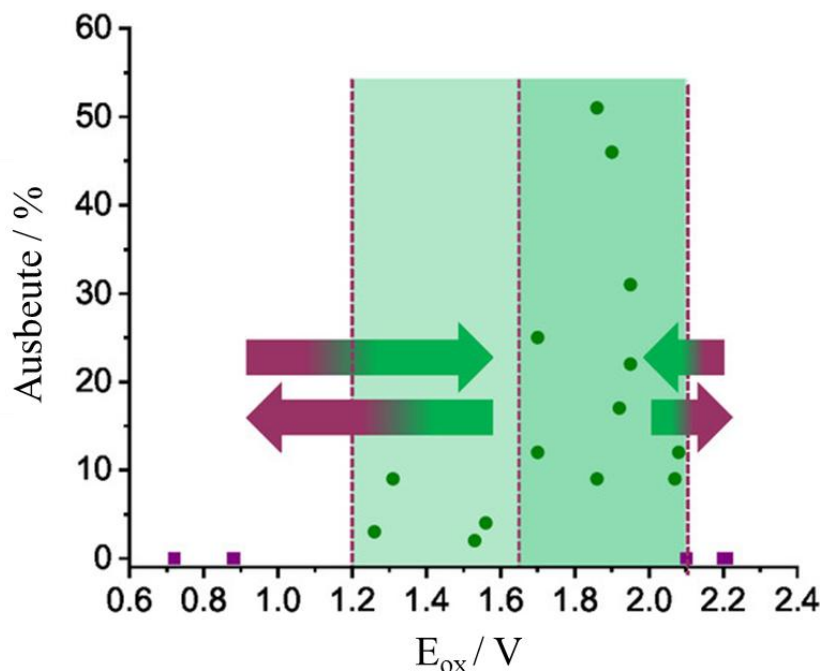
**Abbildung 77:** Überblick der weiteren SF<sub>5</sub>H-Addukte **132-136**, **140** und **141**. Kein Umsatz der Verbindung **137**. Ausbeuten wurden mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie ermittelt.

In diese Kapitel konnte eine neue Methode zur Synthese von SF<sub>5</sub>-funktionalisierten Molekülen etabliert werden. Der Mechanismus für die Darstellung von **109** konnte unter Verwendung verschiedener Methoden entschlüsselt werden. Dadurch konnte im Folgenden die Ausbeute für die Stammverbindung **109** optimiert werden. Zum Schluss wurde die entwickelte Methode auf weitere, hauptsächlich elektronenreiche Phenylacetylene ausgeweitet. Für die zuletzt gezeigten elektronenarmen und aliphatischen Alkine sowie internale Dreifachbindungen konnten jedoch nur geringe Ausbeuten erhal-

ten werden. Hierfür bedarf es hinsichtlich höherer Ausbeute weitere Optimierung der Reaktionsparameter.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, eine große Anzahl an  $\alpha$ -Methyl- und Phenylstyrol-Derivate darzustellen und diese elektrochemisch auf ihre Oxidationspotentiale zu untersuchen. Diese sollten als potenzielle Substitute für die Aktivierung von  $\text{SF}_6$  dienen. Dabei wurde im wesentlichen Diphenylethylen mit verschiedensten funktionellen Gruppen modifiziert, es konnten darüber hinaus auch heterozyklische Ethylenderivate dargestellt werden. Weiter konnte durch ihren Einsatz in der Photoredoxkatalyse zur Aktivierung von  $\text{SF}_6$  Grenzen dieser Reaktion ausgetestet werden. Im Zuge dessen konnte das Konzept der *redox-convertibles* entwickelt werden, nachdem es möglich war, stark elektronenreiche Derivate des DPEs wie amin- oder hydroxyfunktionalisierte Verbindungen durch eine vorherige Funktionalisierung für die Aktivierung von  $\text{SF}_6$  verwendbar zu machen und diese Funktionalisierung im Nachgang erfolgreich zu entfernen.



**Abbildung 78:** Konzept der *redox-convertible groups*. Der redox-aktive Bereich für die Pentafluorsulfanylierung von Diphenylethylen-Derivaten liegt zwischen  $E_{\text{ox}} = 1,20 \text{ V}$  (besser über  $1,60 \text{ V}$ ) und  $2,10 \text{ V}$ . Substrate außerhalb dieses Bereiches müssen chemisch umgewandelt werden und können nach erfolgreicher Pentafluorsulfanylierung erneut umgewandelt werden.<sup>[74]</sup>

Im Weiteren konnten die neuen *N*-Phenyl-Phenothiazine **78-81** dargestellt und vollständig elektro- sowie spektrochemisch untersucht werden. Die erhaltenen, stark reduktiven Katalysatoren wurden anschließend in ihrer katalytischen Aktivität in der Pentafluorsulfanylierungseaktionen von Styrolderivaten untersucht. Unerwarteterweise wurde festgestellt, dass mit diesen Katalysatoren weder bessere Ausbeuten der Substrate **51** und **91** erhalten werden, noch war es möglich damit schwerer zugängliche Substrate zu aktivieren, die mit dem funktionalisierten PPTA **50** ebenfalls nicht umsetzbar sind. Während eine Verbesserung der Pentafluorsulfanylierung ausblieb, konnten diese Katalysatoren dennoch in ihrer Aktivität in Methoxylierungsreaktion untersucht werden. Hierbei stellte sich heraus, dass **78-81** gute bis moderate Ausbeuten in der Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol erzielen konnten.

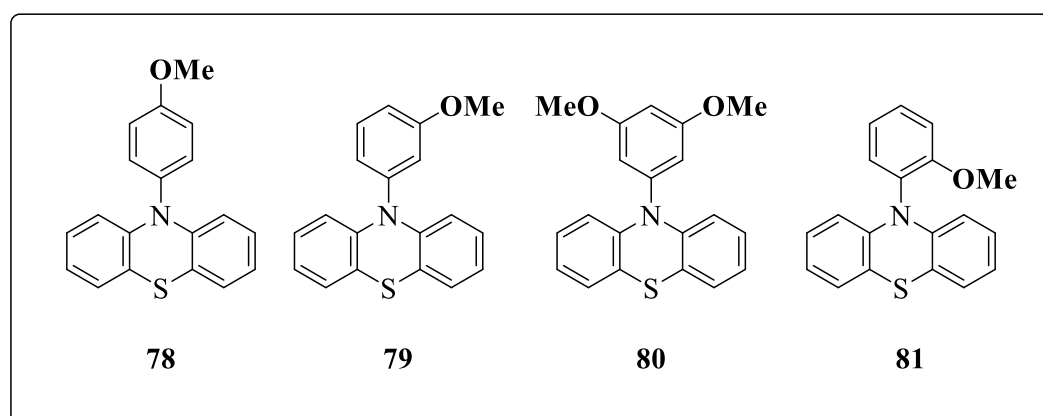


Abbildung 79: Darstellung neuartiger elektronenreicher Aryl-Phenothiazine.<sup>[103]</sup>

Es konnte eine neue Methodik zur Aktivierung von  $\text{SF}_6$  durch die Verwendung von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  als Photoredoxkatalysator etabliert werden. Dabei konnte die Ausbeute der Reaktion von 1,1-Diphenylethylen mit  $\text{SF}_6$  unter Verwendung von sichtbarem Licht auf 88 % optimiert werden. Anders als bei der Verwendung von PPTA kommt es hier nicht zu einer zweiten Anregung des Katalysators. Das entstehende  $\text{SF}_5$ -Radikal wird an die Doppelbindung des Ethylens addiert und das daraus resultierende Radikal-Addukt wird im Folgeschritt durch die  $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{III}*}$ -Halbstufe oxidiert.

Zuletzt war es möglich unter Verwendung von  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  Alkine zu aktivieren. Durch Zugabe des Hantzsch-Esters **108** konnten diese durch eine HydroPentafluorsulfanylierung in die entsprechenden Alkene umgewandelt werden. Hierzu erfolgten umfangrei-

che mechanistische Studien unter Zuhilfenahme von UV/Vis-Absorptions, Emissions-, CV- und NMR-Messungen sowie DFT-Rechnungen. Nach der Aufklärung des Mechanismus konnte diese neue Methodik zur Ausweitung des Substratspektrums verwendet werden. Es konnte dabei eine gute Tolerierbarkeit elektronenreicher, terminaler Phenylacetylen-Derivate in diesem Reaktionstyp festgestellt werden. Aliphatische Alkine und auch Alkine mit internaler Dreifachbindung zeigten ebenfalls die Bildung von SF<sub>5</sub>-funktionalisierten Verbindungen, jedoch ist hierzu eine weitere Anpassung der Reaktionsparameter notwendig. Durch diese Methodik konnte die zuvor notwendige Radikal-Radikal-Rekombination umgangen und somit ein effizienterer Katalysezyklus geschlossen werden

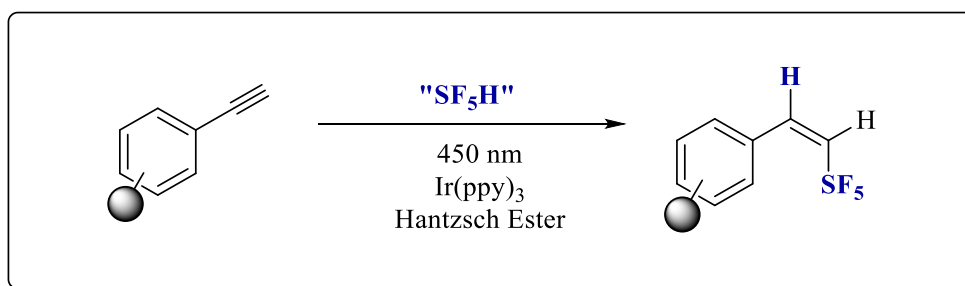


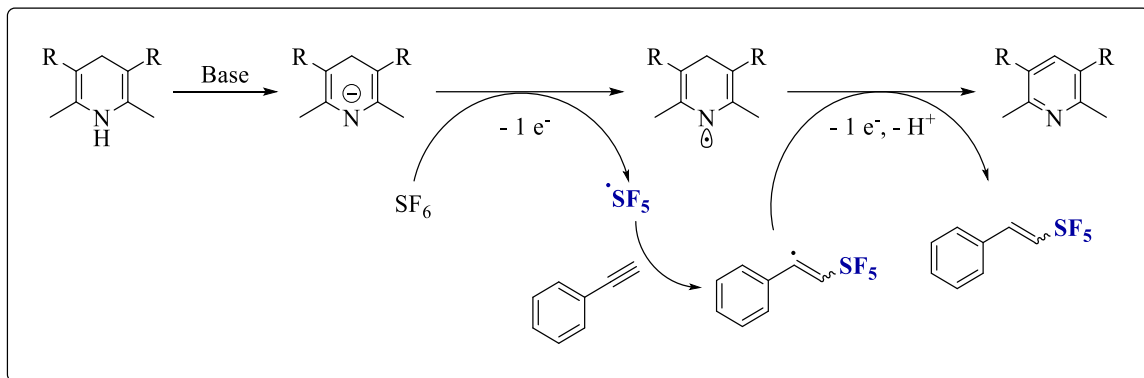
Abbildung 80: Addition von SF<sub>5</sub>H an Alkine bzw. Phenylacetylen-Derivate.

## 8 Ausblick

Wie zuletzt dargestellt eignet sich die hier etablierte Methode für die HydroPentafluorsulfanylierung von elektronenreiche Phenylacetylen-Derivaten, es werden sehr gute bis gute Ausbeuten erzielt. Eine Schwäche dieser Methode besteht darin elektronenarme Derivate oder auch aliphatische Substrate zu aktivieren, hier ist eine Optimierung der Reaktionsparameter nötig. Wie die durchgeführten Rechnungen zeigen, handelt es sich bei der Addition des SF<sub>5</sub>-Radikals um eine Gleichgewichtsreaktion, eine schnellere Reaktion oder eine Verschiebung dieses Gleichgewichts würde demnach in einer besseren Ausbeute resultieren. Neben Alkinen wäre es sicherlich auch interessant Alkene in dieser Art von Reaktion einzusetzen, wodurch SF<sub>5</sub>-Alkanen erhalten werden würden. Dies ist grade dahingehend interessant, den chemischen Raum hinsichtlich aliphatischer SF<sub>5</sub>-Verbindungen weiter zu vergrößern.

Neben dem hier gezeigten Wasserstoffatomtransfer, wäre auch ein Schweratomtransfer wie beispielsweise ein Bromatomtransfer an Alkinen denkbar, die durch eine solche Reaktion erhaltenen SF<sub>5</sub>X-Verbindungen sind ein interessante Verbindungsgruppe auch vor allem weil sich für eine Vielzahl an Folgereaktionen eignet.

LI *et al.* beschreiben die mögliche Aktivierung von Aryl-CF<sub>3</sub>-Verbindungen durch die Anwendung von Hantzsch-Ester-Anionen.<sup>[171]</sup> Solche trifluoromethylierte Verbindungen weisen ein enormes Reduktionspotential auf, eine Aktivierung solcher Verbindung ist eine Indikation dafür, dass auch SF<sub>6</sub> damit aktiviert werden könnte. Dies würde einerseits dafür sorgen, dass man auf den ohnehin sehr teuren Iridium-Katalysator verzichten könnte, andererseits eröffnet es ebenfalls Tore zu neuen Reaktivitäten. Hantzsch-Ester als solche sind, stark modular veränderbar, es lassen sich physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeitsverhalten und Absorption verändern. Zudem gibt es bereits Beispiele für den Transfer kleiner organischer Reste 4-alkylsubstituierter Hantzsch-Ester, dies würde demnach SF<sub>5</sub>R-Additionen möglich machen.<sup>[172]</sup>



**Abbildung 81:** Denkbare Reaktionsschema der Aktivierung von  $\text{SF}_6$  durch das Hantzsch-Ester-Anion.

**R:** Carbonsäureester

# 9 Experimenteller Teil

## 9.1 Präparatives Arbeiten

### Reagenzien

Reagenzien, die für die durchgeführten Katalysen und die organische Synthese verwendet wurden, wurden von ABCR, ARCOS ORGANICS, BLDPHARM, CARL ROTH, FISHER SCIENTIFIC, MERCK, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY (TCI) sowie VWR bezogen und ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet.

### Lösungsmittel

Trockene Lösungsmittel für Reaktionen unter Ausschluss von Luft und für Katalysen wurden von THERMO FISHER bezogen. Sie wurden zum über Molsieb und unter Argon-Atmosphäre gelagert. Des Weiteren wurden zur organischen Synthese und zur Aufreinigung Lösungsmittel verwendet die der Reinheitsstufe p.a. (*pro analysi*) .

### Schutzgas

Arbeiten mit sauerstoff- & feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter inerter Atmosphäre aus Argon (Argon 5.0 99,999% Reinheit) durchgeführt. Dazu verwendete Glasgeräte wurden zuvor mehrmals im Wechsel evakuiert und anschließend mit Argon begast. Um Ausschluss von Feuchtigkeit zu garantieren, wurden die verwendeten Glasgeräte im Trockenschrank vorgetrocknet und bei zusätzlich Bedarf unter Vakuum erhitzt. Verwendete Flüssigkeiten wurden unter Verwendung der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast.<sup>[173]</sup>

## Arbeiten mit Schwefelhexafluorid

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Reaktionen mit Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) wurden in einer dafür angefertigten Apparatur durchgeführt.<sup>[72]</sup> Der Aufbau dieser ist schematisch in Abbildung 82 gezeigt. Die Apparatur erlaubt eine Volumenkontrolle des Gases. Des Weiteren wurden Glasgefäßen mit J YOUNG<sup>®</sup>-Hähnen verwendet, um eine Dichtheit bei Überdruck zu garantieren. Um ein solches Gefäß mit  $\text{SF}_6$  zu begasen, wurde das System zunächst evakuiert, anschließend wurde das System durch Schließen der Hähne **V1** und **V4** geschlossen. Durch Öffnen der Gasflasche wurde die Apparatur mit  $\text{SF}_6$  begast und nach Auslösen des Überdruckventils (1,1 bar) wurden die Hähne **V2** und **V3** ebenfalls verschlossen. Durch Öffnen der Hähne **V4** und **V5** wurde das  $\text{SF}_6$  im bereits mit flüssigem Stickstoff (-196 °C) eingekühlte Reaktionsgemisch ausgefroren.

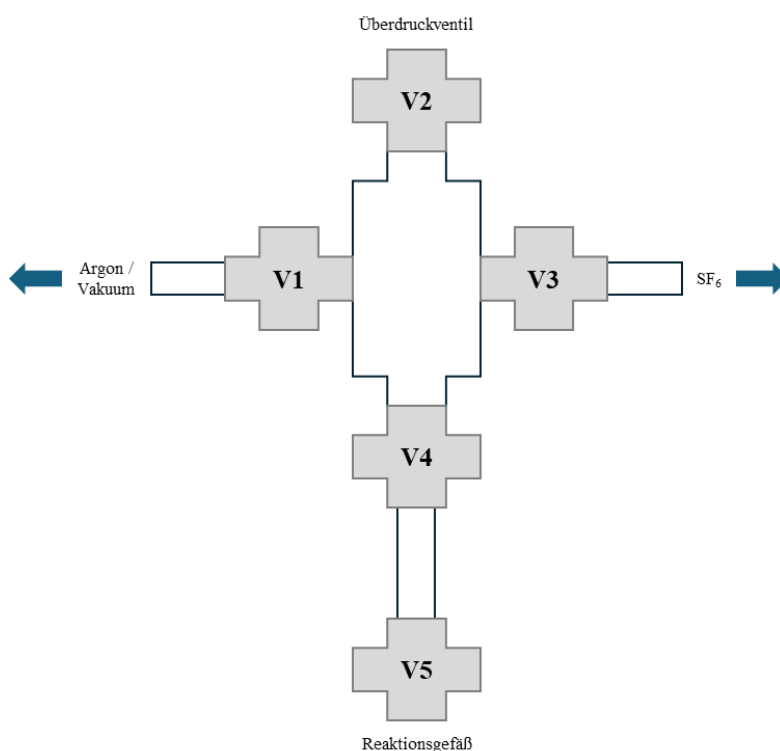


Abbildung 82: Schematische Darstellung der  $\text{SF}_6$ -Gasapparatur.

## Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Durchführung von Reaktionskontrollen wurden Dünnschichtchromatographien (DC) angefertigt. Die dazu verwendeten Kieselgel-Fertigplatten mit Fluoreszenzindikator wurden von MERCK bezogen (Kieselgel 60, F<sub>254</sub>, Schichtdicke: 0,250 mm). Zur Visualisierung wurde die Fluoreszenz mit einer Wellenlänge von 254 nm gelöscht oder die Substanz durch ein geeignetes Färbereagensichtbar gemacht. Als Färbereagensichtbar für oxidierbare Substanzen wurde eine Kaliumpermanganat-Lösung verwendet (Zusammensetzung: 1,50 g KMnO<sub>4</sub>, 10 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,25 mL 10 % NaOH, 200 mL Wasser). Um Amine sichtbar zu machen, wurde eine 0.5%ige-Ninhydrin-Lösung als Spraylösung verwendet

Neben der analytischen Dünnschichtchromatographie wurden zur Isolation von Verbindungen auch präparative Dünnschichtchromatographien durchgeführt. Dazu wurden Kieselgel-Fertigplatten mit einem Glasrücken verwendet. Diese wurden von MILES SCIENTIFIC bezogen (300-1700 micron, F<sub>254</sub>, 20 x 20 cm).

## Säulenchromatographie (CC)

Zur Aufreinigung von Substanzen wurde Säulenchromatographie durchgeführt.<sup>[174]</sup> Dazu wurde Silicagel mit einer Porengröße von 60 Å und einer Korngröße von 40-63 µm als stationäre Phase verwendet, dieses wurde von MERCK erworben. Als mobile Phase wurde Lösungsmittelgemische geeigneter Elutionskraft verwendet. In Abhängigkeit der Löslichkeit der zu aufreinigenden Substanz, wurde diese entweder im Eluenten gelöst (*wet load*) oder auf der stationären Phase adsorbiert (*dry load*). Katalysen wurden aufgrund der geringen Ansatzgröße mittels Pipettensäule aufgereinigt.

## Analysenwaagen

Ausbeutenbestimmungen und die Auswaage von Reagenzien *Explorer analytic balance* der Firma OHAUS verwendet (Maximale Auswaage: 110 g, Wäagegenauigkeit d= 0,1 mg).

## Belichtungsexperimente

Photochemische Experimente und Langzeitbelichtungen wurden mit einem Belichtungsaufbau durchgeführt, der dankenswerterweise von den Werkstätten der Universität Regensburg und des KIT gefertigt wurde (Abbildung 83). Bestrahlt wurde mit LEDs in geeigneter Wellenlänge:

365 nm: *Nichia NVSU233A*

450 nm: *Cree LED XLamp® XT-E Royal Blue LED*

525 nm: *Osram Oslon SSL 150 SMD LED*

Es wurden Glasgefäße mit abgeflachtem Boden und J YOUNG<sup>®</sup>-Hähnen als Reaktionsgefäße verwendet. Zur Temperaturkontrolle der Katalysen wurde ein *Alpha RA 8*-Kälte-  
Thermostat von LAUDA verwendet.



Abbildung 83: Belichtungsaufbau mit Thermostat, Kühlung und Lichtquelle.

## 9.2 Analytik & Messmethoden

### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Messungen von Kernspinresonanzspektren wurden auf folgenden Geräten durchgeführt: BRUKER *Advance 400* (Messfrequenz:  $^1\text{H} = 400.13$  MHz,  $^{13}\text{C} = 100.62$  MHz,  $^{19}\text{F} = 376.50$  MHz) und BRUKER *Advance DRX 500* (Messfrequenz:  $^1\text{H} = 500.13$  MHz,  $^{13}\text{C} = 125.77$  MHz,  $^{19}\text{F} = 470.55$  MHz). Referenziert wurde nach der Empfehlung von IUPAC.<sup>[175]</sup> Die, als innerer Standard verwendeten, deuterierte Lösungsmittel wurden bei EURISOTOP und MERCK kommerziell erworben und deren chemische Verschiebungen  $\delta$ , angegeben in ppm (parts per million), sind im Folgenden aufgeführt:

$\text{CDCl}_3$	$^1\text{H}: \delta = 7.26$ ppm	$^{13}\text{C}: \delta = 77.16$ ppm.
$\text{MeCN-d}_3$	$^1\text{H}: \delta = 1.94$ ppm	$^{13}\text{C}: \delta = 1.32; 118.26$ ppm.
$\text{DMSO-d}_6$	$^1\text{H}: \delta = 2.50$ ppm	$^{13}\text{C}: \delta = 39.52$ ppm.
$\text{MeOD-d}_4$	$^1\text{H}: \delta = 3.31$ ppm	$^{13}\text{C}: \delta = 49.00$ ppm.

Erhaltene Spektren wurden nach FULMER referenziert.<sup>[176]</sup> Die chemischen Verschiebungen wurden zur Übersichtlichkeit mit Punkt anstatt Komma als Trennzeichen angegeben. Für die Analyse und Quantifizierung von  $\text{SF}_5$ -Spezies wurde das Zentrum des NMR-Pulses O1P auf 5 ppm verschoben und die Relaxationszeit D1 auf 12 s gesetzt. Zusätzlich wurde Trifluortoluol als interner Standard zugegeben ( $^{19}\text{F}: \delta = -63.72$  ppm) und die chemische Verschiebung auf diesen korrigiert.

Die Kopplungskonstanten J wurden in Hertz (Hz) angegeben. Die Beschreibung der Multiplizitäten wurden mit folgenden Abkürzungen angegeben: s = Singulett ; d = Dublett , t = Triplett , dd = Dublett vom Dublett , dp = Dublett vom Pentett ; m = Multiplett, br = breites Signal .

Für die genauere Analyse der Molekülstruktur neben  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auch verschiedene 2D-NMR-Korrelationsspektren gemessen. Um eine genaue Protonenzuordnung machen zu können wurde  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektroskopie (*correlation spectroscopy*) verwendet. Um  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zuzuordnen wurden  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -

HSQC-NMR-Spektroskopie (*heteronuclear multiple quantum coherence*) und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie (*heteronuclear multiple bond correlation*) verwendet.

## Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

GC/MS-Chromatogramme wurden auf mit folgenden Geräten aufgezeichnet:

- BRUKER SCION *436-GC-MS/MS-TQ*, bestehend aus einem BRUKER SCION 436 GC-Gaschromatographen mit RESTEK *Rtx-440-GC*-Kapillarsäule ( $20\text{ m} \times 0,18\text{ mm} \times 0,18\text{ }\mu\text{m}$ ) und einem *EVOQ-GC-TQ-Premium* Massenspektrometer. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Proben wurden bei einer Temperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  injiziert.
- AGILENT *8860 GC/5977B MSD*, bestehend aus einem AGILENT *8860 GC*-Gaschromatographen mit einer AGILENT *J&W HP-5ms-GC*-Kapillarsäule ( $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$ ) und einer *5977B GC/MSD*-Einheit, als massenselektiver Detektor. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Proben wurden bei einer Temperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  injiziert.

Beide Geräte wurden mit folgender Messmethode verwendet:

Tabelle 6: Darstellung der verwendeten GC-MS-Messmethode.

Temperatur	Heizrate / $^\circ\text{C pro min}$	Haltezeit / min	Dauer/ min
90	-	1,00	1,00
200	15,0	2,00	10,0
320	15,0	5,00	23,0

## UV/Vis-Spektroskopie

Messungen von Absorptionsspektroskopischen Daten im sichtbaren und ultravioletten Bereich wurden mittels Messung an einem Lambda 750 Spektrometer der Firma PERKIN-ELMER erhalten. Alle Messungen wurden in Quarzglas-Küvetten der Firma STARNA mit einem PTP 6+6 Peltier Element und einem Thermostaten F4391 der Firma HAAKE bei 20 °C durchgeführt.

Fluoreszenzspektren wurden an einem Fluoromax-4 Fluorometer der Firma JOBIN-YVON mit Peltier-Element aufgezeichnet. Diese wurden bei 20 °C durchgeführt und gegen die Raman-Streuung des jeweilig verwendeten Lösungsmittels korrigiert.

## Massenspektroskopie (MS)

Massenspektroskopische Analysen erhaltener Moleküle wurden dankenswerterweise von der Analytikabteilung des Instituts für Organische Chemie durchgeführt. Gemessen wurden Proben mittels Elektrosprayionisation (ESI) mit dem geeigneten Probenkopf auf einem FINNIGAN Mat95. Die Messungen wurden an einem Q Exactive Plus von der Firma THERMO SCIENTIFIC durchgeführt.

## Cyclovoltammetrie (CV)

Cyclovoltammogramme wurden in einem sauerstofffreien System in Argon-Gegenstrom aufgenommen. Es wurde ein *Interface 1010B* Potentiostat der Firma GAMRY INSTRUMENTS verwendet. Als elektrochemische Zelle diente ein geeignetes Schraubdeckelglas. Die verwendete Arbeitselektrode bestand aus *glassy carbon*, die Gegenelektrode bestand aus Platin. Als Referenzelektrode wurde ein Ag/Ag<sup>+</sup>-System mit einer Silberelektrode in Silbernitrat-Lösung (0.01 M in MeCN) verwendet. Die zu analysierende Substanz wurde in einer 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung (TBAPF) im entsprechenden Lösungsmittel aufgenommen. Zur Referenzierung wurde Ferrocen (Fc/Fc<sup>+</sup>) verwendet und die Daten anschließend in SCE umgerechnet.<sup>[177]</sup>

## 9.3 Organische Synthesen

### 9.3.1 Allgemeine Synthesevorschriften

#### Allgemeine Synthese A (Buchwald-Hartwig-Kupplung)

In einem Bördelrandglas mit Rührfisch wurden 10H-Phenothiazin (1,00 Äq.), Natrium-*tert*-Butanolat (2,50 Äq.), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) (5 mol%/ 0,05 Äq.) und Tricyclohexylphosphan ( $\text{PCy}_3$ ) (10 mol%/ 0,10 Äq.) vorgelegt. Das Gefäß wurde verschlossen und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Anschließend wurde das entsprechende Arylbromid (1,50 Äq.) und trockenes Toluol zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.

#### Allgemeine Synthese B (Wittig-Olefinierung)

In einem zuvor ausgeheizten Schlenkkolben mit Rührfisch wurde Triphenylmethylphosphoniumbromid ( $\text{PPh}_3\text{MeBr}$ ) (1,20 Äq.) in trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan / 1,20 Äq.) gegeben und das Gemisch für 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Das zuvor ebenfalls in trockenem THF gelöste, entsprechende Keton (1,00 Äq.) wurde hinzugegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wurde gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

#### Allgemeine Synthese C (Grignard-Reaktion)

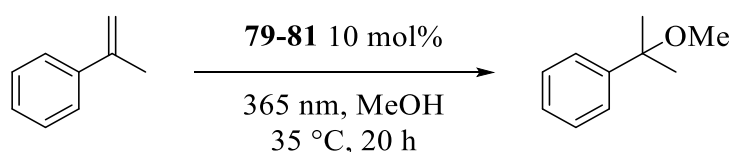
In einem zuvor ausgeheizten Schlenkkolben mit Rührfisch wurde das entsprechende Keton (1,00 Äq.) bzw. das Weinreb-Amid in trockenem THF vorgelegt und das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde tropfenweise 2-molare Phenylmagnesiumbromid-Lösung in THF (2,00 Äq.) gegeben und anschließend wurde das Reaktionsge-

misch für 18 h bei 50 °C gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wurde das Gemisch erneut auf 0 °C abgekühlt und langsam gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Um das entsprechende Endprodukt zu erhalten, wurden anschließend individuelle Aufarbeitungen durchgeführt, die an entsprechender Stelle beschrieben, wird.

### 9.3.2 Katalysevorschriften

#### Katalysevorschrift I

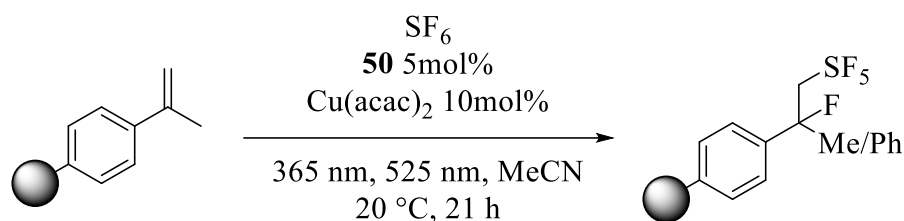
170 µmol  $\alpha$ -Methylstyrol **91** und 10 mol% PRK (**78-81**) wurden in 1,00 ml Methanol in einem Schlenkrohr gelöst und die Reaktionsmischung wurde mittels *freeze pump thaw*-Methode für drei Zyklen entgast. Im Anschluss wurde das Gemisch unter Argon-Atmosphäre gesetzt und bei 35 °C für 20 Stunden mit 365 nm belichtet.



**Abbildung 84:** Allgemeines Reaktionsschema der Katalysevorschrift I zur Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol.

#### Katalysevorschrift II

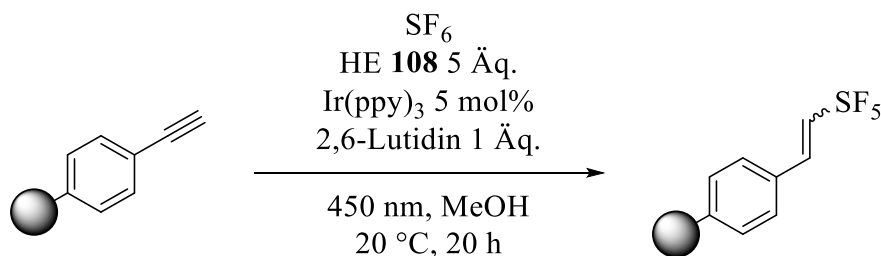
Die entsprechenden Methyl- bzw. Phenylstyrolerivate (0,1 mmol) wurden zusammen mit 5mol% PPTA und 10mol% Cu(II)-acetylacetonat in einem Schlenkrohr mit J YOUNG<sup>®</sup>-Hahn zusammen mit einem Rührfisch vorgelegt. Das Gefäß wurde im Wechsel 3-mal evakuiert und mit Argon geflutet. Danach wurde im Argon-Gegenstrom 1,00 ml trockenes Acetonitril (MeCN) per Spritze zugegeben. Sofern es sich bei dem Edukt um eine Flüssigkeit handelte, wurde diese ebenfalls im Gegenstrom mittels Eppendorf-Pipette zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mittels *freeze pump thaw*-Methode entgast. Im finalen Zyklus wurde dann SF<sub>6</sub> (2,8 bar) zum Gemisch dazugefroren und das Gefäß verschlossen. Das Gefäß wurde dann aufgetaut und für 21 h bei 20 °C mit 365 und 525 nm belichtet.



**Abbildung 85:** Allgemeines Reaktionsschema der Katalysevorschrift II zur  $\text{SF}_6$ -Addition an Styrolderivaten.

### Katalysevorschrift III

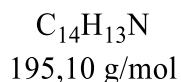
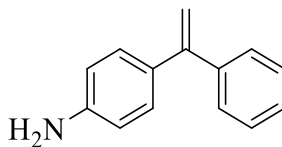
Die entsprechenden Alkin-Derivate (0,1 mmol) wurden in Abhängigkeit des Aggregatzustandes abgewogen oder mittels Eppendorf-Pipette und zusammen mit 5 mol%  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und 5,00 Äquivalenten Hantzsch-Ester **108** in einem Schlenkrohr mit J YOUNG<sup>®</sup>-Hahn vorgelegt. Anschließend wurden 1,00 Äquivalente (Äq.) 2,6-Lutidin und Methanol (1,00 ml) zugegeben und das Gefäß wurde verschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mittels *freeze pump thaw*-Methode entgast und wie in **Katalysevorschrift II** beschrieben mit  $\text{SF}_6$  versetzt. Das Katalysegemisch wurde dann für 20 Stunden bei 20 °C mit einer Wellenlänge von 450 nm belichtet.



**Abbildung 86:** Allgemeines Reaktionsschema der Katalysevorschrift III zur  $\text{SF}_5\text{H}$ -Addition an Alkine.

### 9.3.3 Synthese der Verbindungen

#### 4-(1-Phenylvinyl)anilin **1**



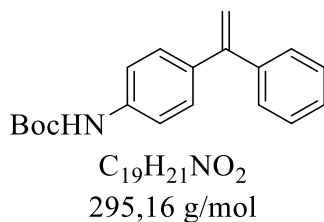
Die Verbindung **1** wurde nach der Allgemeinen Synthesevorschrift B dargestellt und mittels Säulenchromatographie isoliert (Hexan: Ethylacetat (2:1),  $R_f = 0,45$ ). Dabei wurden 500 mg 4-Amino-Benzophenon (2,53 mmol, 1,00 Äq.) umgewandelt und **1** in einer Ausbeute von 96 % (477 mg, 2,44 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.40 – 7.27 (m, 5H), 7.20 - 7.13 (m, 2H), 6.68 – 6.62 (m, 2H), 5.38 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 5.28 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 3.75 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 149.91, 146.19, 142.23, 131.95, 129.40, 128.55, 128.18, 127.64, 114.81, 112.03.

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[74]</sup>

***tert*-Butyl (4-(1-phenylvinyl)phenyl)carbamat **3****

Die Synthese von **3** wurde nach Unsinn *et al.* durchgeführt.<sup>[109]</sup>

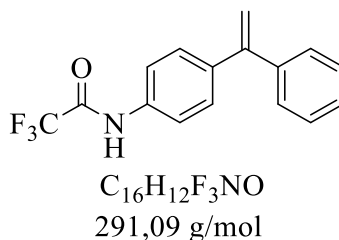
250 mg **1** (1,28 mmol, 1,00 Äq.) wurden zusammen mit 15,6 mg 4-(Methylamino)pyridin (DMAP) (0,130 mmol, 0,10 Äq.) in trockenem Acetonitril (10 ml) in einem Schlenkkolben mit Rührfisch vorgelegt. Zu diesem Gemisch wurden im Argon-Gegenstrom 335 mg Di-*tert*-butyldicarbonat ( $Boc_2O$ ) (1,53 mmol, 1,20 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether und Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde 3-mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit  $NaHCO_3$ -Lösung und gesättigter  $NaCl$ -Lösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Hexan: Ethylacetat (10:1)). In einer Ausbeute von 41 % (0,54 mmol, 160 mg) wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.29 – 7.21 (m, 7H, 1), 7.18 – 7.10 (m, 2H, 2,3), 5.43 – 5.37 (m, 2H, 4,5), 1.40 (s, 9H, 6).

HR-ESI-MS:  $m/z$  (berech.) = 295.15723 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 295.06418 [ $M^+$ ].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[178]</sup>

**2,2,2-Trifluoro-N-(4-(1-phenylvinyl)phenyl)acetamid 4**

Die Synthese von **4** wurde nach der Vorschrift von Okawa *et al.* durchgeführt.<sup>[179]</sup>

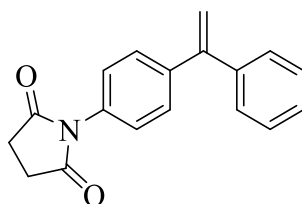
In einem Schlenkrohr mit Rührfisch wurden 100 mg **1** (0,513 mmol, 1,00 Äq.) vorgelegt. Das Schlenkrohr wurde im Wechsel evakuiert und mit Argon geflutet und anschließend wurden 2,00 ml trockenes Tetrahydrofuran (THF) und 106  $\mu$ l Triethylamin ( $NEt_3$ ) (0,770 mmol, 1,50 Äq.) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und 71,3  $\mu$ l Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) (0,513 mmol, 1,00 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bis zum Erreichen der Raumtemperatur für 4 h gerührt. Das Gemisch wurde in Wasser und Ethylacetat aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 5:1). **4** wurde als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 54 % (0,277 mmol, 81,0 mg) isoliert.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.76 (s, 1H, 1), 7.47 (dd,  $J$  = 8.6, 1.9 Hz, 2H, 2), 7.33 – 7.21 (m, 5H, 3), 7.19 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H, 4), 5.40 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, 5).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 149.12, 141.18, 139.83, 134.63, 129.36, 128.40 (d,  $J$  = 6.1 Hz), 128.09, 120.30, 114.90.

$^{19}F$ -NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 75.67 (d,  $J$  = 6.1 Hz).

HR-ESI-MS:  $m/z$  (berech.) = 292.08710 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 292.09402 [ $M^+$ ].

**1-(4-(1-Phenylvinyl)phenyl)pyrrolidin-2,5-dion 5**

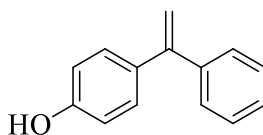
$C_{18}H_{15}NO_2$   
277,11 g/mol

In einem Rundkolben mit Rührfisch und Rückflusskühler wurden 200 mg **1** (1,02 mmol, 1,00 Äq.) und 102 mg Bernsteinsäureanhydrid (1,02 mmol, 1,00 Äq.) vorgelegt. Es wurden 71,0 ml Eisessig zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 28,0 ml Essigsäureanhydrid zugegeben und das Gemisch für weitere 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss auf 300 ml destilliertes Wasser gegeben und das über Nacht stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und n-Pentan gewaschen und danach unter vermindertem Druck getrocknet. Die Verbindung **5** wurde als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 48% (0,490 mmol, 135 mg) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.40 – 7.36 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 5H), 7.19 (dd,  $J = 6.4, 2.1$  Hz, 2H), 5.42 (dd,  $J = 8.7, 1.1$  Hz, 2H), 2.85 (s, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 176.33, 149.26, 142.03, 141.06, 131.36, 129.18, 128.41 (d,  $J = 4.4$  Hz), 128.06, 126.27, 119.59, 115.41, 28.58.

HR-ESI-MS:  $m/z$  (berech.) = 277.11028 [ $\text{M}^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 278.11694 [ $\text{M}+\text{H}$ ].

**4-(1-Phenylvinyl)phenol 11**

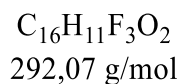
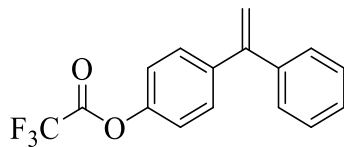
C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O  
196,09 g/mol

2,00 g 4-Hydroxy-Acetophenon (14,7 mmol, 1,00 Äq.) wurden nach der allgemeinen Vorschrift C mit Phenylmagnesiumbromid (2;00 Äq.) umgesetzt. Der intermediäre Alkohol wurde anschließend in Toluol aufgenommen und durch Zugabe von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure eliminiert. Dazu wurde das Gemisch für eine Stunde unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Olefin wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat (5:1), R<sub>f</sub> = 0,13). Das Produkt wurde als klares Öl in einer Ausbeute von 33 % (951 mg, 4,85 mmol) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.37 – 7.29 (m, 5H), 7.25 - 7.21 (m, 2H), 6.84 – 6.78 (m, 2H), 5.60 (s, 1H), 5.40 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 5.35 (d, J = 1.3 Hz, 1H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[74]</sup>

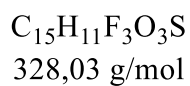
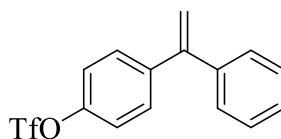
**4-(1-Phenylvinyl)phenyl 2,2,2-trifluoroacetat 13**

Es wurden 100 mg **11** (0,509 mmol; 1,00 Äq) in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Rührfisch vorgelegt. 709  $\mu\text{l}$  Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) (1,07 g, 10,0 Äq.) wurde zugegeben und das Gemisch wurde für eine Stunde bei 110 °C gerührt. Der Überschuss an TFAA und die entstandene Trifluoressigsäure (TFA) wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt in quantitativer Ausbeute (148 mg, 0,509 mmol) als klares Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.33 (m, 4H), 7.25 - 7.21 (m 2H), 6.83 – 6.77 (m, 2H), 5.39 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 5.35 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[74]</sup>

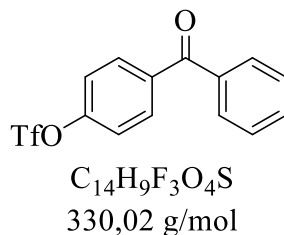
**4-(1-Phenylvinyl)phenyl-Trifluoromethan-Sulfonat 14**

Die Verbindung **14** wurde nach der Allgemeinen Synthesevorschrift B dargestellt. Dazu wurden 750 mg **16** (2,29 mmol, 1,00 Äq.) eingesetzt und anschließend wurde das entsprechende Keton **14** säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat (10:1),  $R_f = 0,26$ ). Das Produkt wurde als klares Öl in einer Ausbeute von 31 % (230 mg, 0,71 mmol).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.38 – 7.30 (m, 2H), 7.30 (s, 0H), 7.26 – 7.20 (m, 2H), 7.18 – 7.13 (m, 2H), 5.46 (s, 1H), 5.41 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 150.02, 149.16, 148.55, 142.06, 140.74, 136.10, 130.15, 128.54, 128.29, 123.88, 121.24, 120.18, 117.63, 115.91.

$^{19}\text{F-NMR}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = -72.83.

**4-Benzoylphenyl-Trifluoromethan-Sulfonat 16**

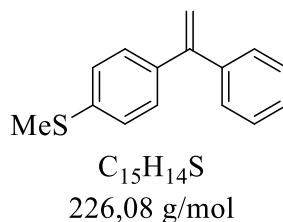
Die Synthese von **16** wurde nach Thompson *et al.* durchgeführt.<sup>[116]</sup>

Zu einer Lösung von 500 mg 4-Hydroxy-Benzophenon (2,52 mmol, 1,00 Äq.) in trockenem DCM (10 ml) wurden 407 µl Pyridin (399 mg, 5,04 mmol, 2,00 Äq.) gegeben. Das Gemisch wurde auf 0 °C abgefühlt und 508 µl Trifluormethylsulfonsäureanhydrid (Tf<sub>2</sub>O) (852 mg, 3,02 mmol, 1,20 Äq.) zugetropft. Im Anschluss wurde das Gemisch für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und der Umsatz mittels DC-Kontrolle überprüft. Nach vollständigem Umsatz des Edukts wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (15 ml) verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von 10%iger Salzsäure beendet. Das Gemisch wurde dann nacheinander mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.95 – 7.87 (m, 2H), 7.83 – 7.76 (m, 2H), 7.67 – 7.60 (m, 1H), 7.51 (dd, J = 8.4, 7.1 Hz, 2H), 7.44 – 7.37 (m, 2H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[180]</sup>

**Methyl(4-(1-phenylvinyl)phenyl)sulfan 17**

Die Synthese von **17** wurde nach Kim *et al.* durchgeführt.<sup>[112]</sup>

In einem Bördelrandglas mit Rührfisch wurden 250  $\mu$ l Phenylacetylen (233 mg, 2,28 mmol, 1,00 Äq.), 459 mg 4-(Methylthio)-Phenylboronsäure (2,72 mmol, 1,20 Äq.) und 74,0 mg Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium (0) (0,685 mmol, 3 mol%) vorgelegt. Es wurde unter Argon-Atmosphäre trockenes 1,4-Dioxan (10 ml) und katalytische Mengen Essigsäure (10 mol%) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst für 10 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend bei 80 °C über Nacht gerührt. Das Rohprodukt wurde unter vermindertem Druck aufkonzentriert und säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat (5:1),  $R_f=0,77$ ). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 52 % (321 mg, 1,19 mmol).

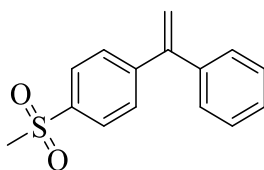
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.33 (s, 5H), 7.28 (ddd,  $J = 4.1, 2.9, 1.7$  Hz, 2H), 7.24 – 7.20 (m, 2H), 5.45 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 5.42 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 2.50 (s, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  149.59, 141.53, 138.42, 138.15, 128.80, 128.44, 128.33, 127.91, 126.34, 114.04, 15.93.

HR-ESI-MS:  $m/z$  (berech.) = 226.08162 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 227.08795 [ $M+H$ ].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[181]</sup>

**1-(Methylsulfonyl)-4-(1-phenylvinyl)benzol **18****

$C_{15}H_{14}O_2S$   
258,07 g/mol

Die Synthese von **18** wurde nach Kim et al. durchgeführt.<sup>[112]</sup>

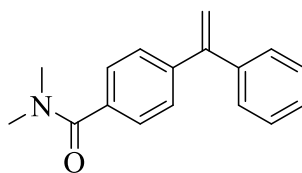
In einem Bördelrandglas mit Rührfisch wurden 500  $\mu$ l Phenylacetylen (465 mg, 4,55 mmol, 1,00 Äq.), 1,09 mg 4-(Methansulfonyl)-phenylboronsäure (5,46 mmol, 1,20 Äq.) und 158 mg Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (0,137 mmol, 3 mol%) vorgelegt. Es wurde unter Argon-Atmosphäre trockenes 1,4-Dioxan (10 ml) und katalytische Mengen Essigsäure (10 mol%) zugegeben. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck aufkonzentriert und säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat (3:1),  $R_f=0,27$ ). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 34 % (401 mg, 1,86 mmol) erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.95 – 7.86 (m, 2H), 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 3H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 5.61 (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H), 5.56 (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H), 3.08 (s, 3H).

HR-ESI-MS:  $m/z$  (berech.) = 258.07145 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 259.07767 [ $M+H$ ].

---

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

**N,N-Dimethyl-4-(1-Phenylvinyl)-benzamid **19****

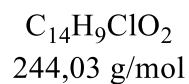
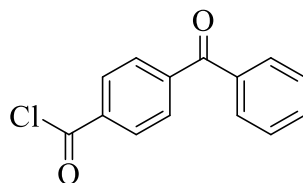
$C_{17}H_{17}NO$   
251,13 g/mol

**19** wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift B dargestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat (2:1),  $R_f=0,24$ ). Das Keton **22** (500 mg, 1,93 mmol, 1,00 Äq.) wurde zum entsprechenden Olefin **19** mit einer Ausbeute von 72 % (349 mg, 1,39 mmol) umgesetzt und als weißer Feststoff erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.41 – 7.37 (m, 4H), 7.36 – 7.31 (m, 5H), 5.52 – 5.47 (m, 2H), 3.07 (s, 6H).

---

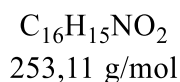
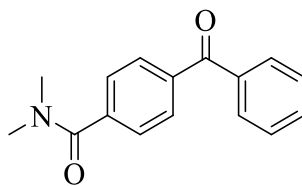
Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[74]</sup>

**4-(1-Phenylvinyl)-Benzoylchlorid 21**

Die Synthese von **21** wurde nach Katzenellenbogen *et al.* durchgeführt.<sup>[118]</sup>

1,01 g Phosphorpentachlorid (4,86 mmol, 1,10 Äq.) wurde in einem zuvor ausgeheizten Schlenkrohr mit Rührfisch in trockenem Diethylether (5,00 ml) vorgelegt. 1,00 g 4-Benzoyl-Benzoessäure (4,42 mmol, 1,00 Äq.) wurde im Gegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das erhaltene Säurechlorid ohne weitere Analyse vollständig umgesetzt.

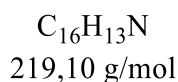
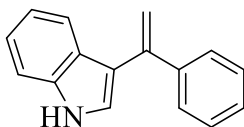
**4-Benzoyl-N,N-Dimethylbenzamid 22**

1,08 g 4-Benzoyl-Benzoesäurechlorid **21** (4,42 mmol, 1,00 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Rührfisch vorgelegt. 10,2 ml Dimethylamin-Lösung (2 M in THF) (20,4 mmol, 5,00 Äq.) wurde langsam zugegeben und das Gemisch wurde unter Rühren für zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Produkt als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 95 % (1,06 g, 4,20 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 – 7.76 (m, 4H), 7.64 – 7.56 (m, 1H), 7.56 – 7.45 (m, 4H), 3.14 (s, 3H), 2.99 (s, 3H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[183]</sup>

**3-(1-Phenylvinyl)-1H-indol 24**

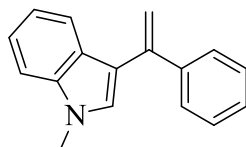
In einem Schlenkcolben wurden 1,00 g 3-Acetylintol (6,30 mmol, 1,00 Äq.) in trockenem THF (20 ml) und nach der Allgemeinen Synthesevorschrift C zu Verbindung **24** umgesetzt.

Der intermediär entstandene Alkohol wurde in DCM (25 ml) aufgenommen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat (3,00 g) und Silicagel (3,00 g) versetzt, um die Eliminierung zum Olefin zu forcieren. Das Gemisch wurde für 24 Stunden gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck aufkonzentriert und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt. (Hexan: Ethylacetat: Toluol, 6: 1: 0,01,  $R_f = 0,30$ ). **24** wurde in einer Ausbeute von 55% (760 mg, 3,47 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.16 (s, 1H), 7.53 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.43 – 7.38 (m, 1H), 7.33 (dd,  $J = 5.1, 2.0$  Hz, 3H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 7.14 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.10 (ddd,  $J = 8.1, 7.0, 1.1$  Hz, 1H), 5.59 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 5.44 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 143.33, 142.53, 136.62, 128.23, 128.22, 127.75, 126.38, 124.47, 122.40, 120.81, 120.22, 118.09, 112.29, 111.41.

HR-ESI-MS:  $m/z$  (berech.) = 220,1121 [M+H];  $m/z$  (gefunden) = 220,1117 [M+H].

**1-Methyl-3-(1-phenylvinyl)-1H-indol 26**

$C_{17}H_{15}N$   
233,12 g/mol

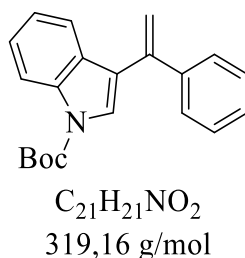
Die Synthese von **26** wurde nach Bernhammer *et al.* durchgeführt.<sup>[120]</sup>

In einem Rundkolben mit Rührfisch wurden 300 mg **24** (1,37 mmol, 1,00 Äq.), 94,7 mg Kaliumcarbonat (0,685 mmol, 0,50 Äq.) und 174  $\mu$ l Dimethylcarbonat (186 mg, 2,06 mmol, 1,50 Äq.) vorgelegt und mit DMF (10 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 Stunden unter Rückfluss bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Wasser versetzt, die entstandenen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase 3-mal mit DCM gewaschen. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde im Anschluss säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 15:1,  $R_f = 0,56$ ). **26** wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 17% (54,0 mg, 0,231 mmol) erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.56 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.51 – 7.44 (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 4H), 7.27-7.22 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.14 – 7.07 (m, 1H), 6.98 (s, 1H), 5.57 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 5.38 (t,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 3.78 (s, 3H).

---

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

**tert-Butyl 3-(1-phenylvinyl)-1H-indol-1-carboxylat 27**

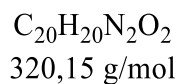
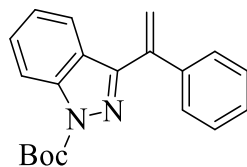
Die Synthese von **27** wurde nach Unsinn *et al.* durchgeführt.<sup>[109]</sup>

In einen Schlenkkolben wurden 300 mg **27** (1,37 mmol, 1,00 Äq.) und 16,7 mg DMAP (0,137 mmol, 0,10 Äq.) in trockenem Acetonitril (10 ml) vorgelegt. Nachdem das Gemisch für 10 Minuten gerührt wurde, wurden 358 mg Di-*tert*-butyldicarbonat (1,64 mmol, 1,20 Äq.) im Argon-Gegenstrom zu dem Gemisch gegeben. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 3-mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden nacheinander mit einer gesättigten  $NaHCO_3$ -Lösung und einer gesättigten  $NaCl$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. **27** wurde in einer Ausbeute von 91 % (389 mg, 1,25 mmol) als gelbes Öl erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.17 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.50 - 7.41 (m, 2H), 7.36 - 7.27 (m, 5H), 7.14 (ddd,  $J = 8.1, 7.0, 1.1$  Hz, 1H), 5.58 (s, 2H), 1.68 (s, 9H).

---

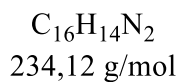
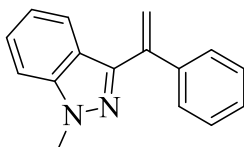
Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[184]</sup>

**tert-Butyl 3-(1-phenylvinyl)-1H-indazol-1-carboxylat 28**

**28** wurde nach der Allgemeinen Synthesevorschrift B dargestellt. Es wurde dazu 90,0 mg **33** (0,279 mmol, 1,00 Äq.) eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 5:1) wurde das Produkt **28** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 61 % (54,0 mg, 0,169 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.14 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.53 – 7.45 (m, 1H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 7.35 (p,  $J = 3.3, 2.9$  Hz, 3H), 7.19 – 7.10 (m, 2H), 5.99 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 5.83 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 1.75 (s, 9H).

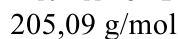
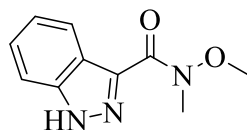
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 150.51, 149.47, 140.70, 140.49, 139.27, 138.02, 129.18, 128.73, 128.48, 128.36 (d,  $J = 1.5$  Hz), 127.94, 125.44, 125.11, 123.47, 122.06, 119.35, 114.78, 85.03, 28.36.

**1-Methyl-3-(1-phenylvinyl)-1H-indazol 29**

**29** wurde nach der Allgemeinen Synthesevorschrift B dargestellt. Dazu wurden 200,0 mg **33** (0,846 mmol, 1,00 Äq.) eingesetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet und säulenchromatographischer aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 10:1,  $R_f = 0,52$ ) wurde das Produkt **29** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 71 % (141 mg, 0,601 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{MeCN-d}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.50 – 7.36 (m, 7H), 7.24 (ddd,  $J = 8.2, 7.0, 1.1$  Hz, 1H), 7.07 (ddd,  $J = 8.1, 7.0, 1.0$  Hz, 1H), 5.57 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 5.36 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 3.80 (s, 3H).

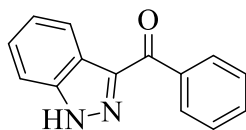
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 144.25, 141.92, 141.20, 140.56, 128.28 (d,  $J = 10.8$  Hz), 128.12, 126.29, 122.73, 121.94, 120.62, 116.38, 109.14, 35.72.

***N*-methoxy-*N*-methyl-1*H*-indazol-3-carboxamid **31****

In einen Rundkolben wurden 1,00 g Indazol-3-Carbonsäure (6,16 mmol, 1,00 Äq.) in THF (50 ml) gelöst. Im Anschluss wurden bei Raumtemperatur 0,653 g N,O-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid (6,786 mmol, 1,10 Äq) zu der Lösung gegeben. Die Mischung wurde anschließend auf 0 °C gekühlt und nach 30 Minuten wurden 1,10 ml Pyridin (1,08 g, 13,6 mmol, 2,20 Äq) mittels einer Spritze zum Reaktionsgemisch gegeben. Das Gemisch wurde für 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, anschließend wurde das Eisbad entfernt und das Gemisch für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden weitere 1,10 ml Pyridin (1,08 g, 13,6 mmol, 2,20 Äq) und 2,36 g EDC\*HCl (12,3 mmol, 2,00 Äq) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde danach unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 250 ml Wasser aufgenommen. Die erhaltene wässrige Suspension wurde filtriert und 3-mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden unter vermindertem Druck aufkonzentriert. **31** wurde in einer Ausbeute von 58% (732 mg, 3,57 mmol) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 13.60 (s, 1H), 8.00 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.42 (ddd,  $J = 8.3, 6.8, 1.1$  Hz, 1H), 7.23 (dd,  $J = 8.1, 6.9$  Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.45 (s, 3H).

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

**(1H-Indazol-3-yl)(phenyl)methanon 32**

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O  
222,08 g/mol

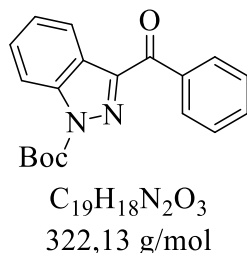
Die Synthese von **32** wurde nach der **Allgemeinen Synthesevorschrift C** durchgeführt. Dazu wurden 543 mg **31** (2,63 mmol, 1,00 Äq.) eingesetzt. Das Produkt **32** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat 5:1, R<sub>f</sub> = 0,33) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 67 % (393 mg, 1,77 mmol,) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 10.43 (s, 1H), 8.53 – 8.44 (m, 1H), 8.38 – 8.24 (m, 2H), 7.68 – 7.47 (m, 5H), 7.40 (ddd, J = 8.0, 6.8, 1.0 Hz, 1H).

HR-ESI-MS: m/z (berech.) = 222.07931 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 223.08659 [M+H].

---

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

**tert-Butyl 3-benzoyl-1H-indazol-1-carboxylat 33**

Die Synthese von **33** wurde nach Unsinn *et al.* durchgeführt.

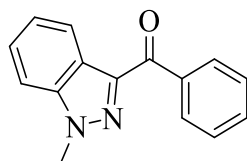
In einen Schlenkkolben wurden 100 mg **32** (0,450 mmol, 1,00 Äq.) und 6,00 mg DMAP (0,045 mmol, 0,10 Äq.) im Argon-Gegenstrom gegeben. Trockenes Acetonitril (10 ml) wurde hinzugegeben und das Gemisch für 10 Minuten gerührt. Im Anschluss wurden 118 mg Di-*tert*-butyldicarbonat (0,540 mmol, 1,20 Äq.) im Argon-Gegenstrom zu dem Gemisch gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der 3 Stunden wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Diethylether und Wasser aufgenommen und die wässrige Phase 3-mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit einer gesättigten  $NaHCO_3$ -Lösung und einer gesättigten  $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet (Hexan: Ethylacetat 5:1). **33** wurde in einer Ausbeute von 75 % (107 mg, 0,332 mmol) als kristalliner Feststoff erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.44 (ddd,  $J = 8.1, 2.2, 1.2$  Hz, 3H), 8.20 (dd,  $J = 8.5, 1.0$  Hz, 1H), 7.67 – 7.56 (m, 2H), 7.56 – 7.50 (m, 2H), 7.46 (ddd,  $J = 8.1, 7.1, 0.9$  Hz, 1H), 1.76 (s, 9H).

HR-ESI-MS:  $m/z$  (berech.) = 322.13174 [ $M^+$ ];  $m/z$  (gefunden) = 323.13892 [ $M+H$ ].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[109]</sup>

**(1-Methyl-1H-indazol-3-yl)(phenyl)methanon 34**

$C_{15}H_{12}N_2O$   
236,09 g/mol

Die Synthese von **34** wurde nach Bernhammer *et al.* durchgeführt.<sup>[120]</sup>

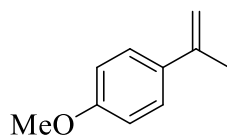
In einem Rundkolben wurden 100 mg **32** (0,450 mmol, 1,00 Äq.), 0,311 g Kaliumcarbonat (0,225 mmol, 0,50 Äq.) und 56,0 µl Dimethylcarbonat (0,675 mmol, 1,50 Äq.) gegeben und mit DMF (10 ml) versetzt. Das Gemisch wurde für 48 Stunden bei 130 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Ablauf der 48 Stunden wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde 2-mal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Benzol versetzt und durch Gefriertrocknung (Lyophilisation) aufgereinigt. Das Produkt **34** wurde als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 74 % (79,0 mg, 0,334 mmol) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.47 (dt, J = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 8.36 – 8.21 (m, 2H), 7.63 – 7.56 (m, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 4H), 7.38 (dt, J = 8.0, 3.9 Hz, 1H), 4.21 (s, 3H).

HR-ESI-MS: m/z (berech.) = 236.09496 [M<sup>+</sup>]; m/z (gefunden) = 237.10213 [M+H].

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[187]</sup>

**1-Ethoxy-4-(prop-1-en-2-yl)-Benzol 64**

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

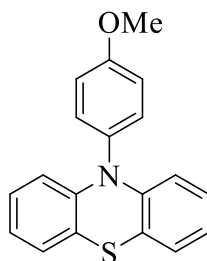
Die Verbindung **64** wurde nach der **Allgemeinen Synthesvorschrift B** dargestellt und mittels Säulenchromatographie isoliert (Hexan: Ethylacetat (10:1),  $R_f = 0,76$ ). Dabei wurden 500 mg 4-Methoxy-Acetophenon (3,33 mmol, 1,00 Äq.) umgewandelt und **64** in einer Ausbeute von 85 % (419 mg, 2,83 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.47 – 7.39 (m, 2H), 6.92 – 6.82 (m, 2H), 5.29 (dt,  $J = 1.6, 0.8$  Hz, 1H), 4.99 (tt,  $J = 2.3, 1.1$  Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.13 (dt,  $J = 1.6, 0.8$  Hz, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 159.20, 142.70, 133.90, 126.73, 125.73, 113.68, 110.80, 55.42, 30.46, 22.05.

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein .<sup>[188]</sup>

**10-(4-Methoxyphenyl)-10H-Phenothiazin (p-OMe-PPTA) 78**

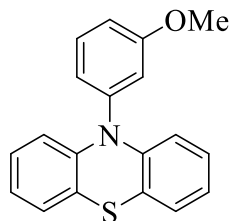
C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NOS  
305,09 g/mol

500 mg Phenothiazin (2,50 mmol, 1,00 Äq.), 600 mg Natrium-*tert*-butanolat (6,25 mmol, 2,50 Äq.), 114 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,125 mmol, 0,05 Äq.), 105 mg PCy<sub>3</sub> (0,375 mmol, 0,10 Äq.) und 469 µl 4-Bromanisol (701 mg, 3,75 mmol, 1,50 Äq.) wurden entsprechend der Allgemeinen Synthesevorschrift **A** eingesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 5:1, R<sub>f</sub> = 0,64). Das Produkt wurde als altweißer Feststoff in einer Ausbeute von 702 mg (2,29 mmol, 92 %).

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

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[189]</sup>

**10-(3-Methoxyphenyl)-10H-Phenothiazin (m-OMe-PPTA) 79**

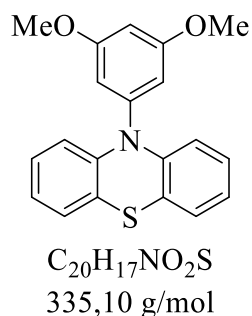
$C_{19}H_{15}NOS$   
305,09 g/mol

500 mg Phenothiazin (2,50 mmol, 1,00 Äq.), 600 mg Natrium-*tert*-butanolat (6,25 mmol, 2,50 Äq.), 114 mg  $Pd_2(dba)_3$  (0,125 mmol, 0,05 Äq.), 105 mg  $PCy_3$  (0,375 mmol, 0,10 Äq.) und 470  $\mu$ l 3-Bromanisol (701 mg, 3,75 mmol, 1,50 Äq.) wurden entsprechend der Allgemeinen Synthesevorschrift **A** eingesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 5:1,  $R_f = 0,73$ ). Das Produkt wurde als altweißer Feststoff quantitativ in einer Ausbeute von 760 mg (2,50 mmol, 100 %).

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.49 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.06 – 6.95 (m, 4H), 6.92 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 6.88 – 6.78 (m, 4H), 6.29 (dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, 2H), 3.83 (s, 3H).

---

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

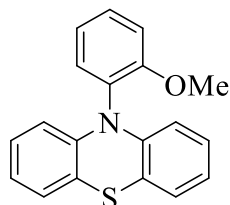
**10-(3,5-Dimethoxyphenyl)-10H-Phenothiazin ((OMe)<sub>2</sub>-PPTA) 80**

500 mg Phenothiazin (2,50 mmol, 1,00 Äq.), 600 mg Natrium-*tert*-butanolat (6,25 mmol, 2,50 Äq.), 114 mg  $Pd_2(dba)_3$  (0,125 mmol, 0,05 Äq.), 105 mg  $PCy_3$  (0,375 mmol, 0,10 Äq.) und 469  $\mu$ l 4-Bromanisol (701 mg, 3,75 mmol, 1,50 Äq.) wurden entsprechend der Allgemeinen Synthesevorschrift A eingesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 5:1,  $R_f = 0,63$ ). Das Produkt wurde als altweißer Feststoff in einer Ausbeute von 286 mg (0,852 mmol, 34 %).

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.01 (dd,  $J = 7.4, 1.8$  Hz, 2H), 6.88 (td,  $J = 7.7, 1.7$  Hz, 2H), 6.81 (td,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 2H), 6.54 (dd,  $J = 9.3, 2.2$  Hz, 3H), 6.38 (dd,  $J = 8.1, 1.4$  Hz, 2H), 3.81 (s, 6H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[104]</sup>

**10-(2-Methoxyphenyl)-10H-Phenothiazin (o-OMe-PPTA) 81**

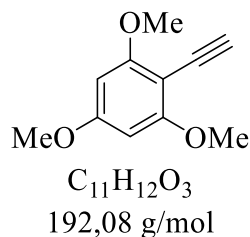
$C_{19}H_{15}NOS$   
305,09 g/mol

500 mg Phenothiazin (2,50 mmol, 1,00 Äq.), 600 mg Natrium-*tert*-butanolat (6,25 mmol, 2,50 Äq.), 114 mg  $Pd_2(dba)_3$  (0,125 mmol, 0,05 Äq.), 105 mg  $PCy_3$  (0,375 mmol, 0,10 Äq.) und 469  $\mu$ l 4-Bromanisol (701 mg, 3,75 mmol, 1,50 Äq.) wurden entsprechend der Allgemeinen Synthesevorschrift **A** eingesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 5:1,  $R_f = 0,33$ ). Das Produkt wurde als altweißer Feststoff in einer Ausbeute von 291 mg (0,953 mmol, 38 %).

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.44 – 7.28 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.01 (m, 2H), 6.86 (m, 2H), 6.68 (m, 4H), 5.95 (m, 2H), 3.64 (s, 3H).

---

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

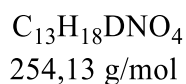
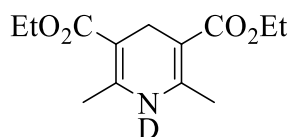
**2-Ethynyl-1,3,5-trimethoxybenzol 107**

Die Synthese von **107** wurde nach Frawley *et al.* durchgeführt.<sup>[190]</sup>

1,00 g 2-, 4-, 6-Trimethoxybenzaldehyd (5,10 mmol, 1,00 Äq.) und 2,68 g Triphenylphosphin (10,2 mmol, 2,00 Äq.) wurden im Argon-Gegenstrom in einem Schlenkkolben mit Rührfisch vorgelegt und mit trockenem DCM (20 ml) versetzt. In einem Bördelrand-Glas wurden 2,03 g Tetrabromkohlenstoff (6,12 mmol, 1,20 Äq.) in trockenem DCM (15 ml) gelöst. Unter Rühren wurde bei einer Temperatur unter 5 °C der gelöste Tetrabromkohlenstoff zum Schlenkkolben zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch für weitere 2 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde unter vermindertem Druck aufkonzentriert und das Intermediat säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat, 9: 1,  $R_f = 0,50$ ). Das erhaltene Dibromovinyl-2-, 4-, 6-Trimethoxybenzol wurde in 20 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 2,0 ml n-Butyllithium-Lösung (2 M in Cyclohexan, 3,94 mmol, 2,11 Äq.) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 22 Stunden bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wurde Wasser hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organische Extrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, gefiltert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: Ethylacetat 9: 1,  $R_f = 0,14$ ). **107** wurde in einer Ausbeute von 19% (190 mg, 0,989 mmol) als weiße Kristalle erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 6.10 (s), 3.88 (s), 3.83 (s), 3.49 (s).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[190]</sup>

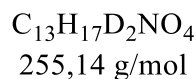
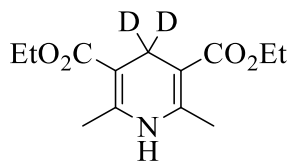
**Diethyl 2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylat-D<sub>1</sub> 114**

Zur Synthese von **114** wurden 500 mg **108** (1,94 mmol, 1,00 Äq.) in einem Bördelrandglas vorgelegt und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Es wurden 3,0 ml CD<sub>3</sub>OD zugegeben und das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Dieser Vorgang wurde für den vollständigen Deuterierungsgrad 3-mal wiederholt. Das Produkt **114** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) = 4.06 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 3.11 (s, 2H), 2.11 (s, 6H), 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[167]</sup>

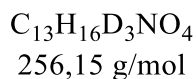
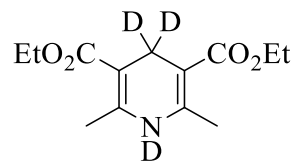
**Diethyl 2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylat-4,4- D<sub>2</sub> 115**

In einem Rundkolben mit Rührfisch wurden 3,98 ml Acetessigsäureethylester (4,06 g, 31,2 mmol, 2,00 Äq.), 500 mg Paraformaldehyd-d<sub>2</sub> (15,6 mmol, 1,00 Äq.) und 1,27 ml 25%ige Ammoniaklösung (18,7 mmol, 1,20 Äq.) in 10 ml Ethanol gelöst und das Reaktionsgemisch wurde für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Gemisch auf Eis gegeben. Das Gemisch wurde zur vollständigen Präzipitation über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit Wasser und *n*-Pentan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde getrocknet. Das Produkt **115** wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 45 % (1,78 g, 7,02 mmol) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) = 8.28 (s, 1H), 4.05 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 2.11 (s, 6H), 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[167]</sup>

**Diethyl 2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylat-1,4,4- D<sub>3</sub> 116**

Zur Synthese von **116** wurden 358 mg **115** (1,41 mmol, 1,00 Äq.) in einem Bördelrandglas vorgelegt und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Es wurden 3,0 ml CD<sub>3</sub>OD zugegeben und das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Dieser Vorgang wurde für den vollständigen Deuterierungsgrad 2-mal wiederholt. Das Produkt **116** wurde als gelber Feststoff erhalten.

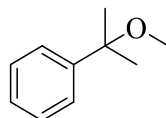
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) = δ 4.06 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 2.11 (s, 6H), 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[167]</sup>

## 9.3.4 Charakterisierung der Katalyseprodukte

### 9.3.4.1 Methoxylierung mit $\alpha$ -Methylstyrol



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

**90** wurde als braunes Öl durch die Methoxylierung von  $\alpha$ -Methylstyrol erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.42 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 7.35 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.25 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 3.08 (s, 3H), 1.54 (s, 6H).

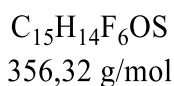
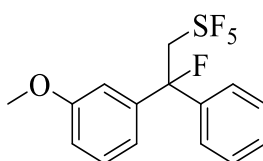
---

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[191]</sup>

### 9.3.4.2 Pentafluorsulfanylierung

Die Pentafluorsulfanylierungsprodukte wurden durch die Katalysevorschrift II dargestellt. Zur Quantifizierung wurde äquimolar zur Katalysermischung  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol (TFT) zugegeben und anschließend  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie gemessen. Die Verbindungen wurden bei Ausbeuten  $> 25\%$  isoliert und alternativ durch  $^{19}\text{F}$ -Spektroskopie differenziert.

#### Pentafluoro(2-fluoro-2-(3-methoxyphenyl)-2-phenylethyl)- $\lambda$ 6-sulfan (58)



**58** wurde als farbloses Öl (25 %) erhalten.

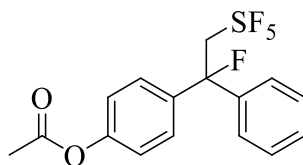
$R_f$  (*n*-Hexan/DCM; 5:1) = 0,3.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.41 (dd,  $J = 8.6, 6.5$  Hz, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.10 – 6.98 (m, 2H), 6.89 (ddd,  $J = 8.2, 2.6, 0.9$  Hz, 1H), 4.83 (dp,  $J = 22.2, 8.2$  Hz, 2H), 3.78 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 160.74 (d,  $J = 1.7$  Hz), 143.49 (d,  $J = 23.2$  Hz), 141.87 (d,  $J = 23.3$  Hz), 130.81, 129.56, 129.34 (d,  $J = 1.4$  Hz), 125.49 (d,  $J = 9.0$  Hz), 117.67 (d,  $J = 9.1$  Hz), 114.36, 111.56 (d,  $J = 9.6$  Hz), 97.40 (d,  $J = 187.1$  Hz), 76.84 (dt,  $J = 22.2, 11.2$  Hz), 56.00.

$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 85.08 – 82.81 (m), 70.98 (ddt,  $J = 146.6, 10.4, 9.8$  Hz), -155.49 (tp,  $J = 24.9, 12.7$  Hz).

.

**4-(1-Fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda$ 6-sulfanyl)-1-phenylethyl)phenyl acetat (59)**

$C_{16}H_{14}F_6O_2S$   
384,34 g/mol

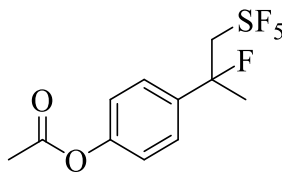
**59** wurde als gelbes Öl erhalten.

$R_f$  (*n*-Hexan/DCM; 5:1) = 0,1.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 7.56 – 7.45 (m, 4H), 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.38 – 7.33 (m, 1H), 7.21 – 7.02 (m, 2H), 4.84 (dp,  $J = 22.2, 8.1$  Hz, 2H), 2.23 (s, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 170.31, 151.76 (d,  $J = 1.8$  Hz), 141.67 (d,  $J = 23.1$  Hz), 139.40 (d,  $J = 23.6$  Hz), 129.66 (d,  $J = 1.5$  Hz), 129.42 (d,  $J = 1.5$  Hz), 126.95 (d,  $J = 9.0$  Hz), 125.51 (d,  $J = 9.1$  Hz), 123.00, 98.12 (d,  $J = 187.1$  Hz), 76.87 (dt,  $J = 22.7, 11.3$  Hz), 21.15.

$^{19}F$ -NMR (377 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 84.95 – 82.78 (m), 70.98 (ddt,  $J = 146.0, 9.4$  Hz), -154.72 (tp,  $J = 24.6, 12.5$  Hz).

**4-(2-Fluoro-1-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)propan-2-yl)phenylacetat (62)**

$C_{11}H_{12}F_6O_2S$   
322,27 g/mol

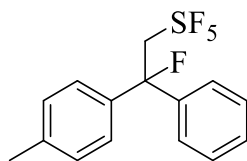
**62** wurde als gelbes Öl erhalten.

$R_f$  (*n*-Hexan/DCM; 5:1) = 0,1.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 7.53 – 7.32 (m, 2H), 7.20 – 7.02 (m, 2H), 4.58 - 4.22 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.76 (d,  $J$  = 22.2 Hz, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 170.38, 151.49 (d,  $J$  = 1.6 Hz), 140.28 (d,  $J$  = 22.0 Hz), 126.18 (d,  $J$  = 9.7 Hz), 122.74 (d,  $J$  = 1.7 Hz), 95.63 (dt,  $J$  = 182.7, 2.4 Hz), 78.48 (dp,  $J$  = 22.7, 11.3 Hz), 28.56 (dt,  $J$  = 24.1, 2.3 Hz), 21.18.

$^{19}F$ -NMR (377 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 85.35 – 83.09 (m), 69.97 (ddt,  $J$  = 145.7, 9.7, 9.6 Hz), -152.48 (ddt,  $J$  = 36.0, 25.2, 12.7 Hz).

**Pentafluoro(2-fluoro-2-phenyl-2-(p-tolyl)ethyl)-λ<sup>6</sup>-sulfan (73)**

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>S  
340,32 g/mol

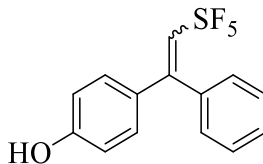
**73** konnte als gelbes Öl (53 %) erhalten.

R<sub>f</sub>(*n*-Hexan) = 0,2.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) = 7.53 – 7.43 (m, 2H), 7.43 – 7.37 (m, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 3H), 7.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.81 (m, 2H), 2.31 (s, 3H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) = 142.06 (d, *J* = 23.3 Hz), 139.44 (d, *J* = 1.6 Hz), 139.04 (d, *J* = 23.2 Hz), 130.16, 129.53 (d, *J* = 1.4 Hz), 129.23 (d, *J* = 1.4 Hz), 125.57 (dd, *J* = 8.8, 5.3 Hz), 97.58 (d, *J* = 185.6 Hz), 77.05 (dt, *J* = 22.3, 11.1 Hz), 20.95.

<sup>19</sup>F-NMR (377 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) = 85.07 – 83.10 (m), 71.36 – 70.43 (m), -155.13 (tp, *J* = 24.6, 12.5 Hz).

**4-(1-(Pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)prop-1-en-2-yl)phenol (76)**

$C_{14}H_{11}F_5OS$   
322,29 g/mol

**76** wurde als farbloses Öl in einem E/Z-Isomerengemisch von 10:1 erhalten.

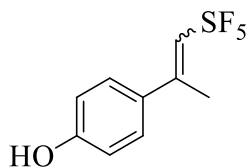
$R_f$  (*n*-Hexan/DCM; 1:1) = 0,2.

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 7.47 – 7.33 (m, 3H), 7.29 – 7.20 (m, 2H), 7.14 – 7.08 (m, 2H), 7.03 (p,  $J$  = 8.7 Hz, 1H), 6.87 – 6.74 (m, 2H).

$^{19}F$  NMR (471 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 86.55 – 84.95 (m), 69.06 (dd,  $J$  = 150.2, 8.6 Hz).

$^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) = 159.63, 148.74, 138.66, 136.81 – 135.79 (m), 130.69, 129.45 – 129.27 (m), 129.01, 128.84, 116.33, 115.66.

HR-MS (EI): berechnet für  $C_{14}H_{11}F_5O^{32}S^{+}$   $[M]^+$ : 322,0445; gefunden  $[M+H]^+$ : 322,0447.

**4-(1-(Pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)prop-1-en-2-yl)phenol (77)**

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>OS  
260,22 g/mol

77 wurde als farbloses Öl erhalten.

R<sub>f</sub>(DCM) = 0,3.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) = 7.39 – 7.30 (m, 2H), 7.22 (br, 1H), 6.86 – 6.80 (m, 2H), 6.69 (p,  $J$  = 9.3 Hz, 1H), 2.44 – 2.30 (m, 3H).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) = 158.81, 145.74 – 145.51 (m), 136.44 (p,  $J$  = 17.3 Hz), 131.35, 128.89, 115.97, 18.84 (t,  $J$  = 2.5 Hz).

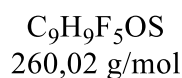
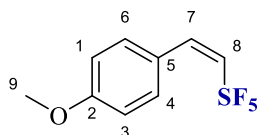
<sup>19</sup>F-NMR (377 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) = 88.07 – 85.83 (m), 65.77 (dd,  $J$  = 147.5, 9.7 Hz).

### 9.3.4.3 HydroPentafluorsulfanylierungsprodukte

Alle HydroPentafluorsulfanylierungsprodukte wurden nach der Quantifizierung mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie analog wie folgt aufgearbeitet und isoliert.

Die Reaktionsmischung wurde mit 2 ml Wasser versetzt und anschließend 3-mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die jeweiligen Alkene individuell säulenchromatographisch aufgereinigt.

#### (Z)-pentafluoro(4-methoxystyryl)- $\lambda^6$ -sulfan 109



**109** wurde als farbloses Öl (78 %) in einem Verhältnis von Z und E von 15:1 erhalten.

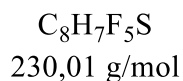
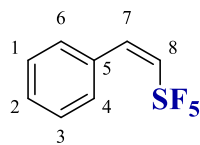
$R_f$  (*n*-Pentan) = 0.6. Ratio of Z and E Isomer, 15:1.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.44 – 7.36 (d,  $J = 8.3$ ,  $2\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.89 (d,  $J = 8.3$  Hz,  $2\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.72 (dp,  $J = 11.0$ , 3.6 Hz,  $1\text{H}_{\text{Ar-CH}}$ ), 6.45 – 6.27 (dp,  $J = 11.0$ , 11.0 Hz,  $1\text{H}_{\text{SF}_5\text{-CH}}$ ), 3.82 (s,  $3\text{H}_{\text{OCH}_3}$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 84.65 – 83.03 (p,  $^1J = 151.0$  Hz), 66.66z (d,  $^1J = 151.0$  Hz, 11.0 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 160.50 (s,  $\text{C}_5$ ), 136.93 (p,  $^2J = 19.5$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 133.31 (p,  $^3J = 5.9$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 130.83 (p,  $^5J = 3.0$  Hz,  $2\text{C}_{4/6}$ ), 125.17 (s,  $\text{C}_2$ ), 113.88 (s,  $2\text{C}_{1/3}$ ), 55.41 (s,  $\text{COCH}_3$ ).

HR-MS (EI):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_5\text{OS}^-$ : 260.02943, gefunden: 260.02815.

**(Z)-pentafluorostyryl- $\lambda^6$ -sulfan 113**

**113** wurde als klares Öl (45 %) in einem Z und E-Verhältnis von 10:1 erhalten.

$R_f(n\text{-Pentan}) = 1,00$ .

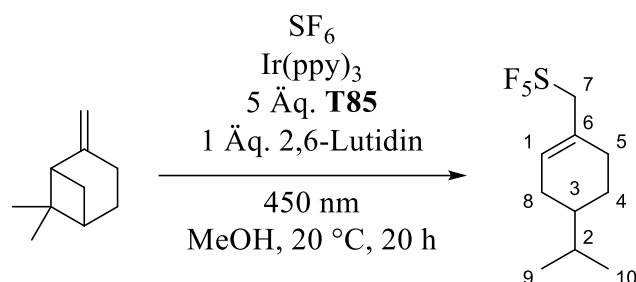
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.45 – 7.31 (m,  $5\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.90 (dp,  $J = 10.8$ , 3.5 Hz,  $1\text{H}_{\text{Ar-CH}}$ ), 6.50 (dp,  $J = 10.8$ , 9.2,  $1\text{H}_{\text{SF}_5\text{-CH}}$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 84.53 – 81.65 (p,  $J = 151.5$ ), 67.20 (dd,  $J = 151.5$ , 3.5 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 138.98 (pd,  $J = 19.3$  Hz, 1.8 Hz,  $\text{C}_8$ ), 133.94 (p,  $J = 5.9$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 133.42 (s,  $\text{C}_5$ ), 128.94 (s  $\text{C}_2$ ), 128.35 (s,  $2\text{C}_{1/3}$ ), 128.30 (p,  $J = 2.6$  Hz,  $2\text{C}_{4/6}$ ).

HR-MS (EI):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_5\text{S}^-$ : 230.01886, gefunden 230.01850.

### Pentafluoro((4-isopropylcyclohex-1-en-1-yl)methyl)-16-sulfane 118

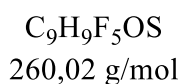
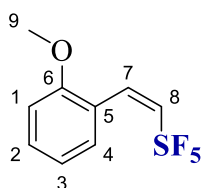


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 5.91 (m,  $1\text{H}_{\text{C}(1)\text{H}}$ ), 4.15 (p,  $J = 8.1$  Hz,  $2\text{H}_{\text{C}(7)\text{H}_2\text{-SF}_5}$ ), 2.20 – 2.16 (m,  $2\text{H}_{\text{C}(8)\text{H}_2}$ ), 2.16 – 2.11 (m,  $1\text{H}_{\text{C}(3)\text{H}}$ ), 1.89 – 1.75 (m,  $2\text{H}_{\text{C}(5)\text{H}_2}$ ), 1.49 (dhept,  $J = 6.7, 6.7$  Hz,  $1\text{H}_{\text{C}(2)\text{H}}$ ), 1.35 – 1.27 (m,  $1\text{H}_{\text{C}(3)\text{H}}$ ), 1.27 – 1.19 (m,  $1\text{H}_{\text{C}(4)\text{H}_2}$ ), 0.90 (d,  $J = 6.9$  Hz,  $3\text{H}_{\text{C}(9,10)\text{H}_3}$ ), 0.88 (d,  $J = 6.9$  Hz,  $3\text{H}_{\text{C}(9,10)\text{H}_3}$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 83.71 (d,  $J = 143.5$  Hz), 63.80 (dt,  $J = 143.5, 8.1$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 134.85 (p,  $J = 1.4$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 129.02 (p,  $J = 2.0$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 79.13 (p,  $J = 12.0$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 39.30 ( $\text{C}_5$ ), 32.18 ( $\text{C}_2$ ), 29.60 ( $\text{C}_4$ ), 29.10 (p,  $J = 1.7$  Hz,  $\text{C}(8)$ ), 26.12 ( $\text{C}_5$ ), 20.01 ( $\text{C}_9, \text{C}_{10}$ ), 19.70 ( $\text{C}_9, \text{C}_{10}$ ).

GC/MS (EI) : Vollmasse gefunden: 264.0 g/mol; Fragmentmassen / (g/mol) : 67.1 ( $\text{C}_3\text{H}_7^-$ ), 70.1 ( $\text{C}_5\text{H}_{10}^-$ ), 81.1 ( $\text{C}_6\text{H}_9^-$ ), 94.1 ( $\text{C}_7\text{H}_{10}^-$ ), 126.9 ( $\text{SF}_5^-$ ), 137.1 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}^-$ ), 249 ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{F}_5\text{S}^-$ ), 264 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{S}^-$ ).

**(Z)-pentafluoro(2-methoxystyryl)- $\lambda^6$ -sulfane 120**

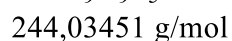
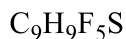
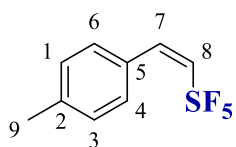
**120** wurde als klares Öl (49%) in einem Z und E-Verhältnis von 9:1 erhalten.

$R_f$  (*n*-Pentan: Diethylether; 15:1) = 0,80-

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.42 – 7.31 (m, 2H), 7.02 – 6.85 (m, 3H), 6.53 (dq,  $J = 10.8, 9.0$  Hz,  $1\text{H}_{\text{SF}_5\text{-CH}}$ ), 3.84 (s,  $3\text{H}_{\text{OCH}_3}$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 83.56 (d,  $J = 151.5$  Hz), 67.27 (dd,  $J = 151.5, 8.6$  Hz).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 156.88 (s,  $\text{C}_6$ ), 139.41 (dp,  $J = 18.8, 1.1$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 130.68 (p,  $J = 6.0$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 130.48 (s,  $\text{C}_1$ ), 129.51 (p,  $J = 3.7$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 122.60 (s,  $\text{C}_5$ ), 120.38 (s,  $\text{C}_2$ ), 110.32 (s,  $\text{C}_3$ ), 55.68 (s,  $\text{C}_9$ ).

**(Z)-pentafluoro(4-methylstyryl)- $\lambda^6$ -sulfan 122**

**122** wurde als klares Öl (51 %) in einem Z und E-Verhältnis von 19:1 erhalten.

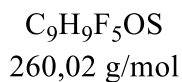
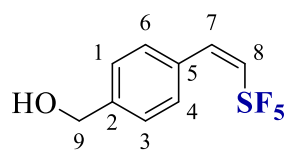
$R_f$  (*n*-Pentan) = 1,00.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.21 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.11 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.76 (dp,  $J = 11.0, 3.5$  Hz, 1H), 6.37 (dp,  $J = 11.0, 9.4$  Hz, 1H), 2.30 (s, 3H).

$^{19}\text{F-NMR}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 83.44 (d,  $J = 151.0$  Hz), 67.00 (ddd,  $J = 151.0, 9.4, 3.5$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 139.24 ( $\text{C}_2$ ), 138.19 (p,  $J = 19.3$  Hz,  $\text{C}_8$ ), 133.90 (p,  $J = 5.9$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 130.28 ( $\text{C}_5$ ), 129.10 ( $\text{C}_1, \text{C}_3$ ), 128.60 (p,  $J = 2.6$  Hz,  $\text{C}_4, \text{C}_6$ ), 21.45( $\text{C}_9$ ).

HR-MS (EI):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_5\text{S}^+$ : 244.03396, gefunden 244.03381.

**(Z)-(4-(2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfaneyl)vinyl)phenyl)methanol 123**

**123** wurde als klares Öl (30 %) in einem Z und E-Verhältnis von 17:1 erhalten.

R<sub>f</sub> (*n*-Pentan: Diethylether: 1:1) = 0,70.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.41 – 7.33 (m, 4H<sub>Ar</sub>), 6.88 (dp, J = 10.9, 3.6 Hz, 1H<sub>Ar-CH</sub>), 6.49 (dp, J = 10.9, 9.3 Hz, 1H<sub>SF<sub>5</sub>-CH</sub>), 4.70 (s, 2H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1.74 (s, 1H<sub>OH</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (377 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 83.05 (p, J = 151.2 Hz), 67.13 (d, J = 151.2 Hz).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 141.74 (s, 1C<sub>5</sub>) 139.00 (pd, J = 19.4, 1.7 Hz, 1C<sub>8</sub>), 133.64 (p, J = 6.0 Hz, 1C<sub>7</sub>), 132.65 (s, 1C<sub>2</sub>), 128.63 (p, J = 2.6 Hz, 2C<sub>4/6</sub>), 126.77 (s, 2C<sub>1/3</sub>), 65.00 (s, 1C<sub>9</sub>).

HR-MS (EI) m/z berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>OS<sup>+</sup>: 260.02943, gefunden 260.02904.

## 10 Bilderquellenverzeichnis

Abbildung 1 *“Global map of PFAS concentration in water; Underestimated burden of per- and polyfluoroalkyl substances in global surface waters and groundwaters “*

Autor : D. Ackerman Grunfeld, D.Gilbert, J. Hou, A. M. Jones, M. J. Lee, T. C. G. Kibbey, Denis M. O’Carroll

Lizenziert unter Creative Commons-Lizenz CC BY 4.0 (*public domain*, öffentliche Domäne)

<https://www.nature.com/articles/s41561-024-01402-8>

Beschriftungen wurden aus dem Englischen übersetzt.

Abbildung 78 *“The concept of redox-convertible groups; Redox-Convertible Groups to Expand the Substrate Scope for Pentafluorsulfanylation of Styrenes by Photocatalytic Activation of Sulfur Hexafluoride”*

Autor: S. Klehenz, H. Kucher, H.-A. Wagenknecht

Lizenziert unter Creative Commons-Lizenz CC BY 4.0 (*public domain*, öffentliche Domäne)

<https://chemistry->

[europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejoc.202500478](https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejoc.202500478)

Beschriftungen wurden aus dem Englischen übersetzt.

# 11 Literaturverzeichnis

- [1] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308-319.
- [2] I. T. Cousins, J. H. Johansson, M. E. Salter, B. Sha, M. Scherlinger, *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 11172-11179.
- [3] D. Ackerman Grunfeld, D. Gilbert, J. Hou, A. M. Jones, M. J. Lee, T. C. G. Kibbey, D. M. O'Carroll, *Nat. Geosci.* **2024**, *17*, 340-346.
- [4] F. C. Fischer, S. Ludtke, C. Thackray, H. M. Pickard, F. Haque, C. Dassuncao, S. Endo, L. Schaidler, E. M. Sunderland, *Environ. Sci. Technol.* **2024**, *58*, 1055-1063.
- [5] H. M. Starnes, A. J. Green, D. M. Reif, S. M. Belcher, *Toxicol. Sci.* **2024**, *203*, 67-78.
- [6] G. B. Post, P. D. Cohn, K. R. Cooper, *Environ. Res.* **2012**, *116*, 93-117.
- [7] J. P. Giesy, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1339-1342.
- [8] M. van Gerwen, E. Colicino, H. Guan, G. Dolios, G. N. Nadkarni, R. C. H. Vermeulen, M. S. Wolff, M. Arora, E. M. Genden, L. M. Petrick, *eBioMedicine* **2023**, *97*, 104831.
- [9] S. Li, P. Oliva, L. Zhang, J. A. Goodrich, R. McConnell, D. V. Conti, L. Chatzi, M. Aung, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2025**, *35*, 425-436.
- [10] P. Jeschke, *Pest Manag. Sci.* **2024**, *80*, 3065-3087.
- [11] P. Jeschke, *ChemBioChem* **2004**, *4*, 570-589.
- [12] E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315-8359.
- [13] E. Henary, S. Casa, T. L. Dost, J. C. Sloop, M. Henary, *Pharmaceuticals* **2024**, *17*, 281.
- [14] S. Sharma, M. Desu, G.-L. Chen, K.-W. Tseng, K. V. Gaurav, Z.-Y. Liu, K.-H. Cheng, S. Pradhan, P. Ranganathan, P.-H. Liu, X.-L. Chiu, H. Tanaka, J.-C. Chen, C.-T. Chen, C.-A. Dai, L. Wang, S. S. Pandey, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2024**, *16*, 51229-51240.
- [15] R. Ragni, A. Punzi, F. Babudri, G. M. Farinola, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 3500-3519.

- [16] F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, *Chem. Commun.* **2007**, 1003-1022.
- [17] P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130-1190.
- [18] C. Hansch, R. M. Muir, T. Fujita, P. P. Maloney, F. Geiger, M. Streich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2817-2824.
- [19] L. J. Sæthre, N. Berrah, J. D. Bozek, K. J. Børve, T. X. Carroll, E. Kukk, G. L. Gard, R. Winter, T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10729-10737.
- [20] D. Bergmann, J. Hinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 150-163.
- [21] K. Witoszka, J. Matalińska, A. Misicka, P. F. J. Lipiński, *ChemMedChem* **2023**, *18*, e202300315.
- [22] C. Hansch, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 232-239.
- [23] M. Minneci, M. Misevicius, I. Rozas, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401954.
- [24] C. Prinz, L. Starke, T.-F. Ramspoth, J. Kerkering, V. Martos Riaño, J. Paul, M. Neuenschwander, A. Oder, S. Radetzki, S. Adelhoefer, P. Ramos Delgado, M. Aravina, J. M. Millward, A. Fillmer, F. Paul, V. Siffrin, J.-P. von Kries, T. Niendorf, M. Nazaré, S. Waiczies, *ACS Sens.* **2021**, *6*, 3948-3956.
- [25] C. Alvarez, M. R. Arkin, S. L. Bulfer, R. Colombo, M. Kovaliov, M. G. LaPorte, C. Lim, M. Liang, W. J. Moore, R. J. Neitz, Y. Yan, Z. Yue, D. M. Huryn, P. Wipf, *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1225-1230.
- [26] Y. Hamada, Y. Kiso, *Expert Opin. Drug Discov.* **2012**, *7*, 903-922.
- [27] J. T. Welch, D. S. Lim, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6659-6666.
- [28] J. M. Launay, P. Hervé, K. Peoc'h, C. Tournois, J. Callebert, C. G. Nebigil, N. Etienne, L. Drouet, M. Humbert, G. Simonneau, L. Maroteaux, *Nat. Med.* **2002**, *8*, 1129-1135.
- [29] S. Chaumont-Dubel, V. Dupuy, J. Bockaert, C. Bécamel, P. Marin, *Neuropharmacology* **2020**, *172*, 107839.
- [30] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3064-3072.
- [31] P. Kirsch, in *Modern Fluoroorganic Chemistry*, **2004**, pp. 25-169.
- [32] J. M. W. Chan, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12822-12834.
- [33] A. F. Henwood, J. Webster, D. Cordes, Alexandra, D. Jacquemin, E. Zysman-Colman, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 25566-25574.
- [34] G. Haufe, *Tetrahedron* **2022**, *109*, 132656.

- [35] G. A. Silvey, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3624-3626.
- [36] F. W. Hoffmann, T. C. Simmons, R. B. Beck, H. V. Holler, T. Katz, R. J. Koshar, E. R. Larsen, J. E. Mulvaney, F. E. Rogers, B. Singleton, R. S. Sparks, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3424-3429.
- [37] J. Young, R. Dresdner, *J. Org. Chem* **1959**, *24*, 1021-1022.
- [38] H. J. Emeléus, B. W. Tattershall, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1823-1827.
- [39] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4751-4752.
- [40] X. Ou, A. F. Janzen, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 279-283.
- [41] A. M. Sipyagin, C. P. Bateman, Y.-T. Tan, J. S. Thrasher, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 287-295.
- [42] T. Umemoto, WO2008118787 (A1), **2008**.
- [43] T. Umemoto, L. M. Garrick, N. Saito, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 461-471.
- [44] C. R. Pitts, D. Bornemann, P. Liebing, N. Santschi, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1950-1954.
- [45] H. L. Roberts, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1962**, 3183-3185.
- [46] H. L. Roberts, N. H. Ray, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1960**, 665-667.
- [47] J. Case, N. Ray, H. Roberts, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1961**, 2066-2070.
- [48] S. Aït-Mohand, W. R. Dolbier, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3013-3015.
- [49] T. A. Sergeeva, W. R. Dolbier, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2417-2419.
- [50] A. Gilbert, P. Langowski, M. Delgado, L. Chabaud, M. Pucheault, J.-F. Paquin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 3069-3077.
- [51] M. Birepinte, P. A. Champagne, J.-F. Paquin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112575.
- [52] J.-Y. Shou, F.-L. Qing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208860.
- [53] R. Kordnezhadian, T. De Bels, K. Su, L. Van Meervelt, E. Ismalaj, J. Demaerel, W. M. De Borggraeve, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 8947-8951.
- [54] A. Taponard, T. Jarrosson, L. Khrouz, M. Médebielle, J. Broggi, A. Tlili, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204623.
- [55] P. Kirsch, G. V. Roesenthaler, D. Sevenrard, A. Kolomeitsev, DE10220901 (A1), **2002**.

- [56] L. Verret, K. Burchell-Reyes, J.-F. Morin, J.-F. Paquin, *J. Fluorine Chem.* **2024**, 110387.
- [57] Y. Yang, L. Han, A. Taponard, L. Khrouz, C. Bucher, C. Monnereau, M. Médebielle, A. Tlili, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202505146.
- [58] R. Li, C. Hu, C. Liu, T. Lyness, W. Li, C.-Y. Cai, E. Crossley, Y. Kanda, R. R. Merchant, B. S. Matsuura, N. S. Williams, T. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 34218-34224.
- [59] R. Li, C. Liu, C. Hu, J. Tsien, M. Hayes, S.-I. Chen, Y. Kanda, R. Merchant, B. Matsuura, T. Qin, *ChemRxiv* **2025**.
- [60] W.-T. Tsai, *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128, 1345-1352.
- [61] J. R. Case, F. Nyman, *Nature* **1962**, 193, 473-473.
- [62] K. Seppelt, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 1296-1306.
- [63] W. C. Clark, J. Jäger, *Env. Sci. Policy Sustain. Dev.* **1997**, 39, 23-28.
- [64] T. Kiang, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4024-4029.
- [65] V. A. Béland, N. Nöthling, M. Leutzsch, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 25409-25415.
- [66] D. J. Sheldon, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 7096-7099.
- [67] L. Zámostná, T. Braun, *Nachr. Chem.* **2016**, 64, 829-835.
- [68] A. Pelc, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, 26, 577-582.
- [69] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2000**, 29, 267-330.
- [70] M. Rueping, P. Nikolaienko, Y. Lebedev, A. Adams, *Green Chem.* **2017**, 19, 2571-2575.
- [71] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *ChemCatChem* **2018**, 10, 2955-2961.
- [72] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 300-303.
- [73] D. Rombach, B. Birenheide, H. A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8088-8093.
- [74] S. Klehenz, H. Kucher, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 2500478.
- [75] C.-H. Jiang, H. Xu, Y.-G. Yang, M.-M. Zheng, Y. Zhao, Y.-W. Zuo, W.-R. Ren, S. Zhu, R.-X. Jin, X.-S. Xue, X.-S. Wang, *ChemRxiv* **2025**.
- [76] T. A. McTeague, T. F. Jamison, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15072-15075.

- [77] S. Kim, Y. Khomutnyk, A. Bannykh, P. Nagorny, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 190-194.
- [78] S. Kim, P. Nagorny, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 2294-2298.
- [79] Y. Zhao, F. Ma, Y. Chen, S. Gu, F. Zhu, J. Cao, S. Zhu, L.-G. Xie, *Org. Biomol. Chem.* **2025**, *23*, 1094-1097.
- [80] Y.-L. Huang, Q.-Q. Zhang, C.-Y. Wang, Y. Zhao, X.-S. Wang, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 5776-5781.
- [81] Y.-F. Zhang, S. Zhu, Y.-W. Zuo, H. Liu, R.-X. Jin, X.-S. Wang, *Green Chem.* **2024**, *26*, 10324-10329.
- [82] J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, M. S. Lowry, J. Wang, S. Parker, R. Rohl, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2763-2767.
- [83] E. Speckmeier, T. G. Fischer, K. Zeitler, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15353-15365.
- [84] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem* **1894**, *15*, 705-706.
- [85] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8226-8239.
- [86] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6724-6730.
- [87] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [88] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166.
- [89] C. M. Marian, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2021**, *72*, 617-640.
- [90] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975-7025.
- [91] A. I. Arkhynchuk, T. T. Tran, R. Charaf, L. Hammarström, S. Ott, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 18391-18398.
- [92] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290-9299.
- [93] G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 292-296.
- [94] M. Kleinschmidt, C. van Wüllen, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*.
- [95] J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 854-859.
- [96] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803-5820.

- [97] X. Ju, Y. Liang, P. Jia, W. Li, W. Yu, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 498-501.
- [98] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [99] W. R. Kitzmann, K. Heinze, *Angew. Chem.* **2023**, *135*.
- [100] T. P. Yoon, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 895-902.
- [101] C. Pac, M. Ihama, M. Yasuda, Y. Miyauchi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6495-6497.
- [102] C. Wegeberg, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 1297-1302.
- [103] M. Giraud, M. R. Mitha, S. Klehenz, H. A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*.
- [104] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52-59.
- [105] F. Weick, N. Hagemeyer, M. Giraud, B. Dietzek-Ivansic, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302347.
- [106] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
- [107] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330.
- [108] H. J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 116-117.
- [109] A. Unsinn, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2680.
- [110] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [111] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [112] C. H. Oh, H. H. Jung, K. S. Kim, N. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 805-808.
- [113] V. Grignard, *Compt. rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322-1324.
- [114] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1598-1605.
- [115] M. Fischer, P. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4555-4562.
- [116] A. L. S. Thompson, G. W. Kabalka, M. R. Akula, J. W. Huffman, *Synthesis* **2005**, *2005*, 547-550.
- [117] C. Rösner, U. Hennecke, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3226-3229.

- [118] P. R. Kym, K. E. Carlson, J. A. Katzenellenbogen, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1111-1119.
- [119] Z. Wang, F. Ai, Z. Wang, W. Zhao, G. Zhu, Z. Lin, J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 383-389.
- [120] J. C. Bernhammer, H. Singh, H. V. Huynh, *Organometallics* **2014**, *33*, 4295-4301.
- [121] I. Hasan, E. R. Marinelli, L.-C. C. Lin, F. W. Fowler, A. B. Levy, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 157-164.
- [122] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815-3818.
- [123] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [124] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- [125] D. Nicewicz, H. Roth, N. Romero, *Synlett* **2015**, *27*, 714-723.
- [126] J.-C. Moutet, G. Reverdy, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2389-2392.
- [127] U. C. Yoon, P. S. Mariano, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 523-533.
- [128] D. W. Cho, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 204-215.
- [129] M. Oelgemöller, A. G. Griesbeck, *J. Photochem. Photobiol., C* **2002**, *3*, 109-127.
- [130] S. Bouvet, B. Pégot, S. Sengmany, E. Le Gall, E. Léonel, A.-M. Goncalves, E. Magnier, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 2948-2953.
- [131] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [132] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [133] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [134] L. T. Scharf, I. Rodstein, M. Schmidt, T. Scherpf, V. H. Gessner, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 999-1009.
- [135] E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y. Luo, C. J. Hawker, J. R. de Alaniz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11705-11708.
- [136] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725-728.
- [137] I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8544-8549.
- [138] J. Dong, Q. Mo, X. Xiong, L. Zhang, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 21432-21442.
- [139] A. De, N. Mondal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8699-8699.

- [140] C. Trindler, *Synthese und Charakterisierung eines Ein-Elektronen-Donors für Studien des Überschusselektronentransfers in DNA - Disseration*, Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU), **2010**.
- [141] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 143-203.
- [142] T. Chinzei, K. Miyazawa, Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 21297-21300.
- [143] L. Chu, C. Ohta, Z. Zuo, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10886-10889.
- [144] B. A. Sim, P. H. Milne, D. Griller, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6635-6638.
- [145] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197-206.
- [146] A. Lewandowska-Andralojc, G. L. Hug, B. Marciniak, G. Hörner, D. Swiatla-Wojcik, *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 5654-5664.
- [147] D. Rombach, H. A. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 300-303.
- [148] C. Glaser, *Chem. Ber.* **1869**, *2*, 422-424.
- [149] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3769-3772.
- [150] P. Fritsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 319-323.
- [151] B. Sahu, R. Muruganatham, I. N. N. Namboothiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2477-2489.
- [152] W. P. Buttenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 324-337.
- [153] H. Wiechell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 337-344.
- [154] S. Aoi, K. Mase, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15145-15148.
- [155] T. Kai, M. Zhou, S. Johnson, H. S. Ahn, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16178-16183.
- [156] Y. Zhou, Y.-Q. He, X.-Y. Wang, L. Lu, Z.-Z. Zhou, X.-R. Song, W.-F. Tian, Q. Xiao, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 1545-1550.
- [157] L. Qi, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13312-13315.

- [158] J. Zhang, Y. Li, F. Zhang, C. Hu, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1872-1875.
- [159] N. A. Larionova, J. M. Onozabal, X. C. Cambeiro, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 558-564.
- [160] O. Stern, M. Volmer, *Phys. Z.* **1919**, *20*, 183-188.
- [161] M. H. Gehlen, *J. Photochem. Photobiol., C* **2020**, *42*, 100338.
- [162] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy, Vol. 3. ed*, Springer, **2006**.
- [163] A. Altun, F. Neese, G. Bistoni, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 6142-6149.
- [164] B. M. Flöser, Y. Guo, C. Riplinger, F. Tuczek, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 2224-2235.
- [165] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [166] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [167] M. Das, M. D. Vu, Q. Zhang, X.-W. Liu, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1687-1691.
- [168] P. Wang, Y. Luo, S. Zhu, D. Lu, Y. Gong, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5565-5575.
- [169] Y. Marcus, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8617-8623.
- [170] R. Ponec, in *Overlap Determinant Method in the Theory of Pericyclic Reactions*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1995**, pp. 18-29.
- [171] N. Li, J.-L. Si, M.-Y. Xu, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202404116.
- [172] W. Chen, Z. Liu, J. Tian, J. Li, J. Ma, X. Cheng, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12312-12315.
- [173] D. F. Shriver, *The manipulation of air-sensitive compounds*, McGraw-Hill, New York u.a., **1969**.
- [174] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [175] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [176] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [177] T. Gennett, D. F. Milner, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2787-2794.

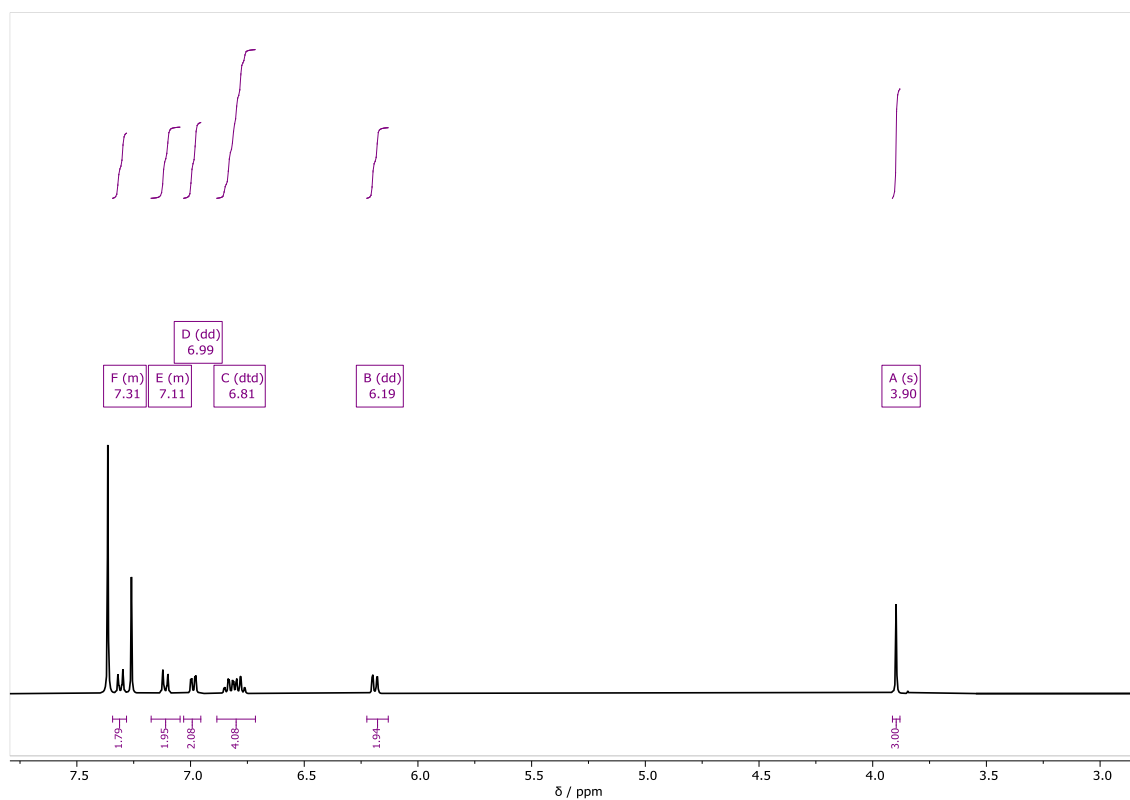
- [178] R. Tomita, Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1099-1106.
- [179] T. Okawa, Y. Aramaki, M. Yamamoto, T. Kobayashi, S. Fukumoto, Y. Toyoda, T. Henta, A. Hata, S. Ikeda, M. Kaneko, I. D. Hoffman, B.-C. Sang, H. Zou, T. Kawamoto, *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 6942-6990.
- [180] P. Boehm, S. Roediger, A. Bismuto, B. Morandi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17887-17896.
- [181] Z. Dong, R.-J. Tong, L. Xu, H.-J. Xu, J. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 4220-4224.
- [182] P. Han, R. Wang, D. Z. Wang, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8873-8878.
- [183] T. Wakaki, T. Togo, D. Yoshidome, Y. Kuninobu, M. Kanai, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3123-3128.
- [184] E. B. McLean, F. M. Cutolo, O. J. Cassidy, D. J. Burns, A.-L. Lee, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6977-6981.
- [185] Y. Long, M. Yu, A. M. Ochnik, J. D. Karanjia, S. K. C. Basnet, A. A. Kebede, L. Kou, S. Wang, *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *213*, 113215.
- [186] F. Crestey, S. Stiebing, R. Legay, V. Collot, S. Rault, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 419-428.
- [187] P. Halder, A. Iqbal, K. Mondal, N. Mukhopadhyay, P. Das, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 15218-15236.
- [188] C. G. Page, S. J. Cooper, J. S. DeHovitz, D. G. Oblinsky, K. F. Biegasiewicz, A. H. Antropow, K. W. Armbrust, J. M. Ellis, L. G. Hamann, E. J. Horn, K. M. Oberg, G. D. Scholes, T. K. Hyster, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 97-102.
- [189] F. Seyfert, *N-Arylphenothiazine als stark reduzierende Photoredoxkatalysatoren für die nukleophile Alkoxylierung von Olefinen- Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2021**.
- [190] A. T. Frawley, R. Pal, D. Parker, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13349-13352.
- [191] F. Seyfert, H.-A. Wagenknecht, *Synlett* **2021**, *32*, 582-586.

# 12 Anhang

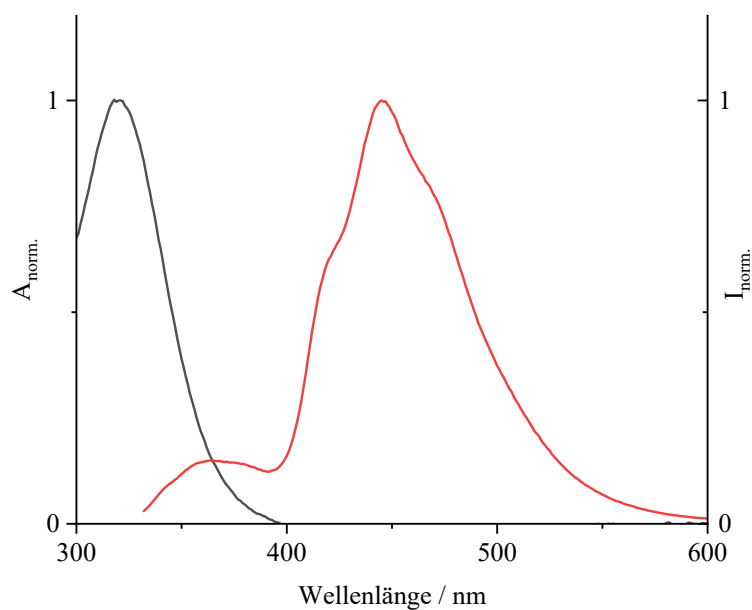
## 12.1 Spektroskopische und elektrochemische Daten

### 12.1.1 Katalysatoren und Edukte

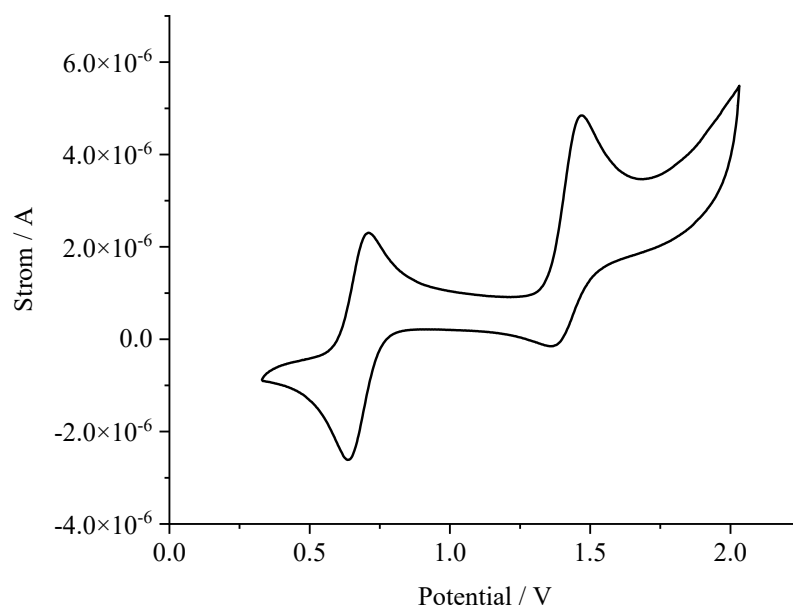
#### Verbindung 78



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 78 in  $\text{CDCl}_3$ .

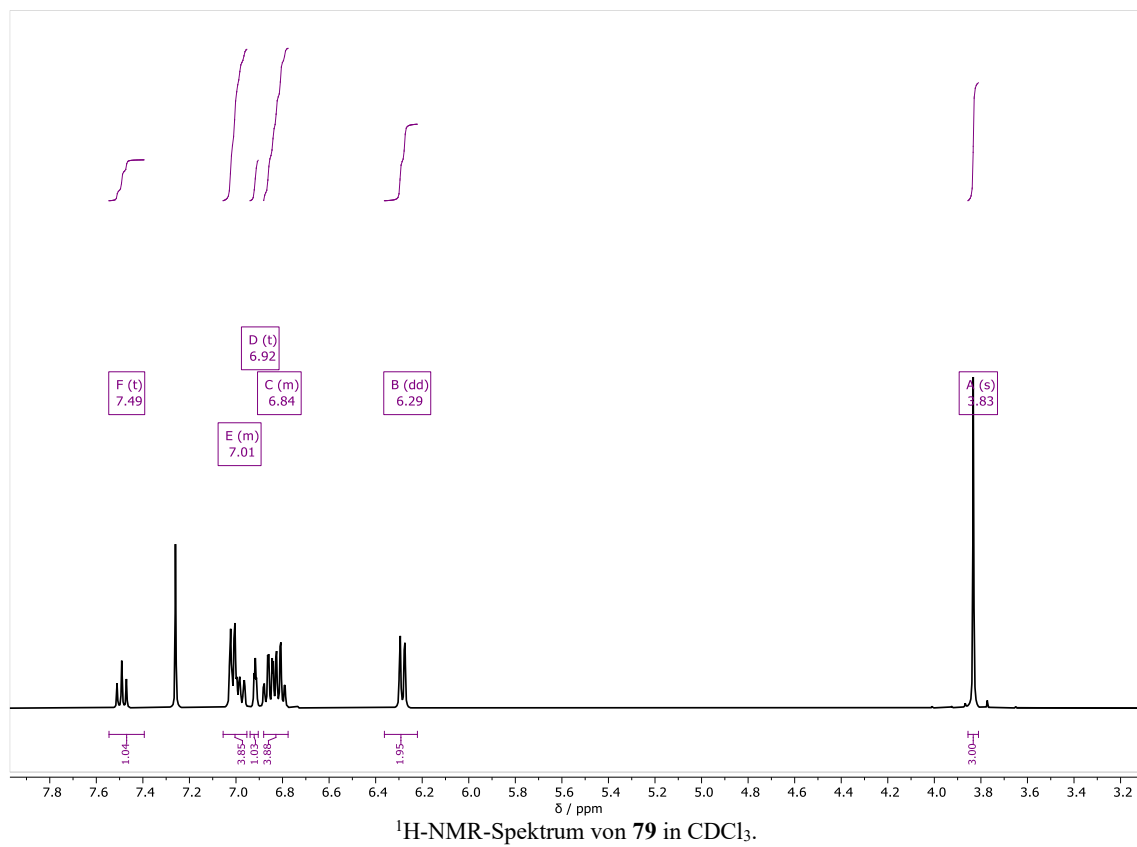


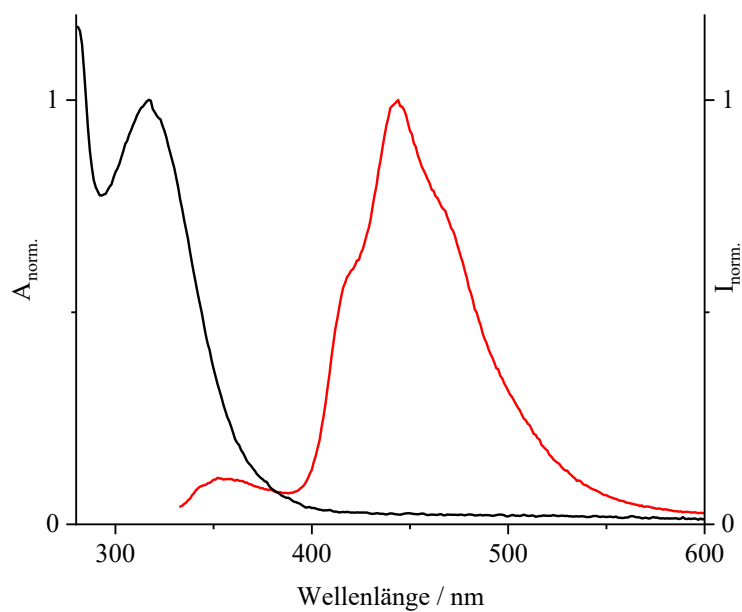
Normierte Absorptionsspektrum (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von **78**. Aufgenommen in MeCN.



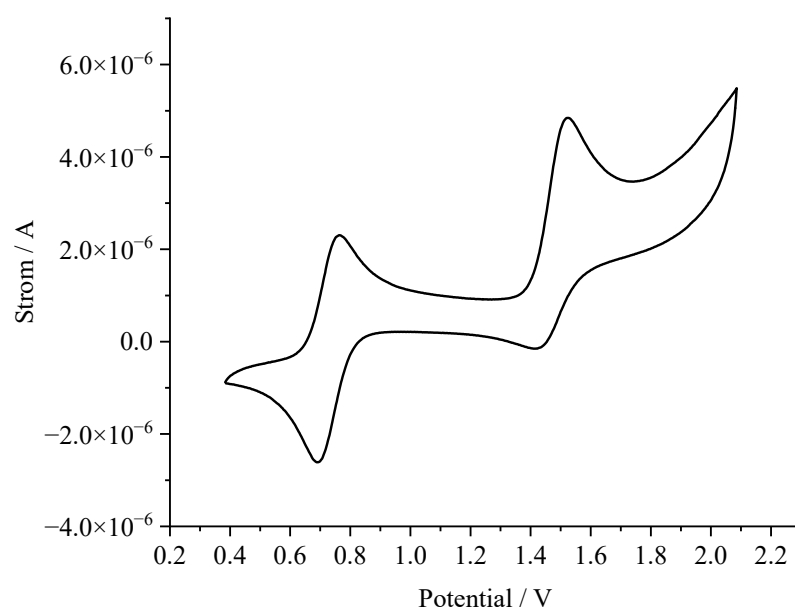
Cyclicvoltammogramm von **78**. Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen, MeCN, 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

## Verbindung 79



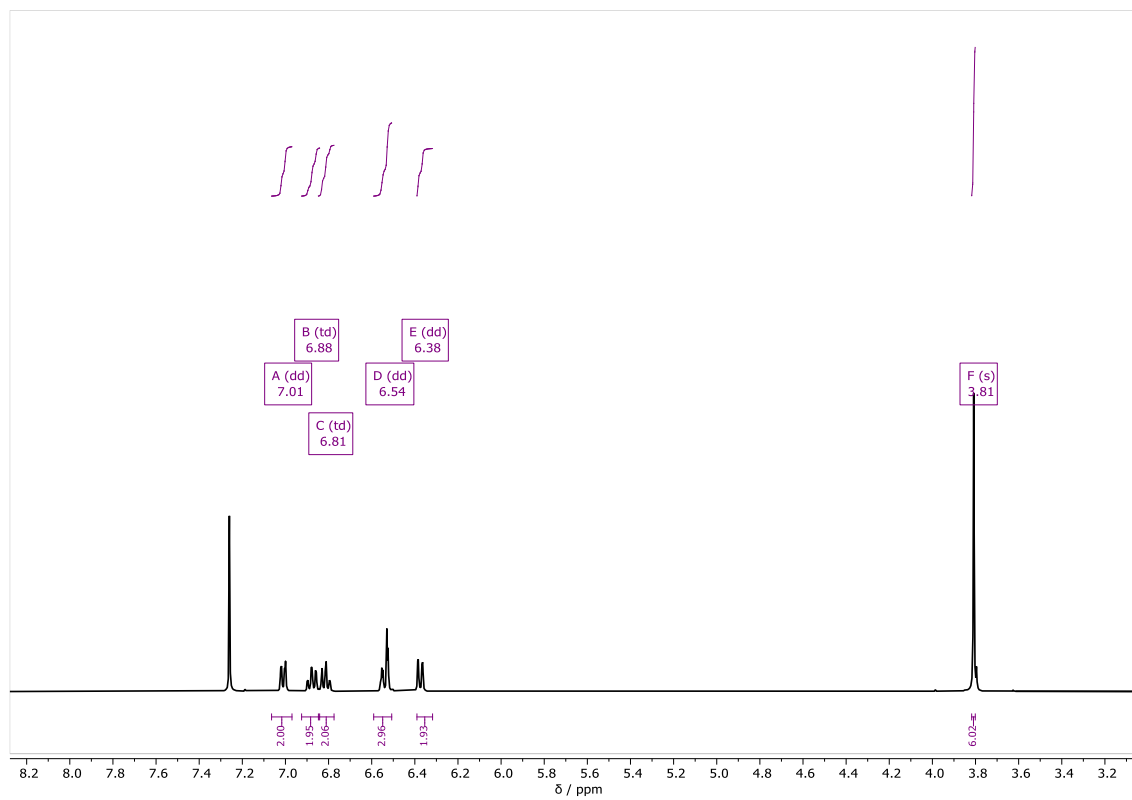


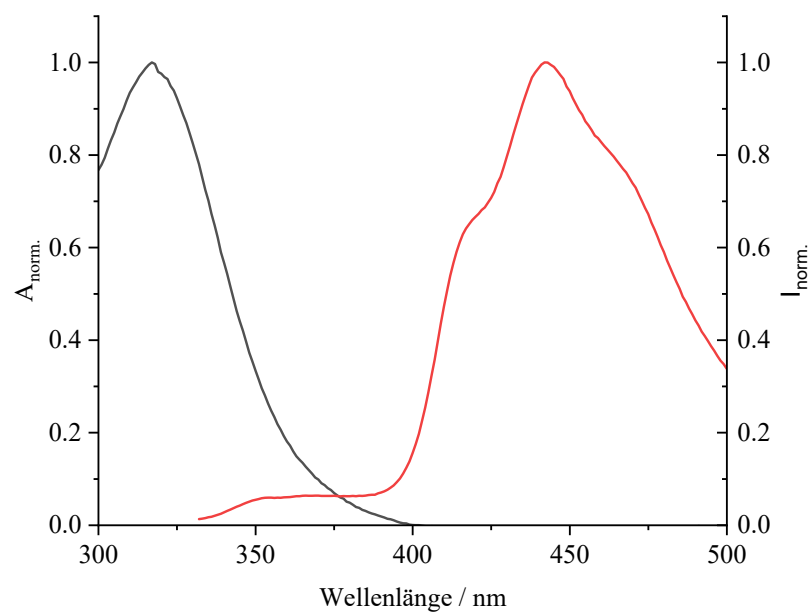
Normierte Absorptionsspektrum (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von **79**. Aufgenommen in MeCN.



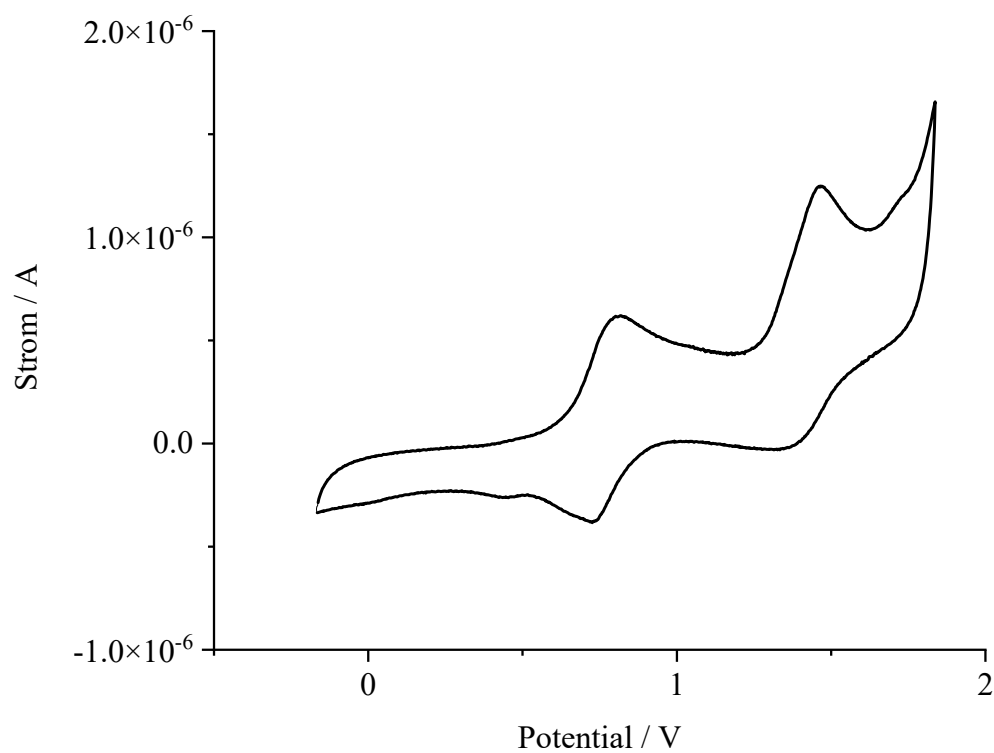
Cyclovoltammogramm von **79**. Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen, MeCN, 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

## Verbindung 80

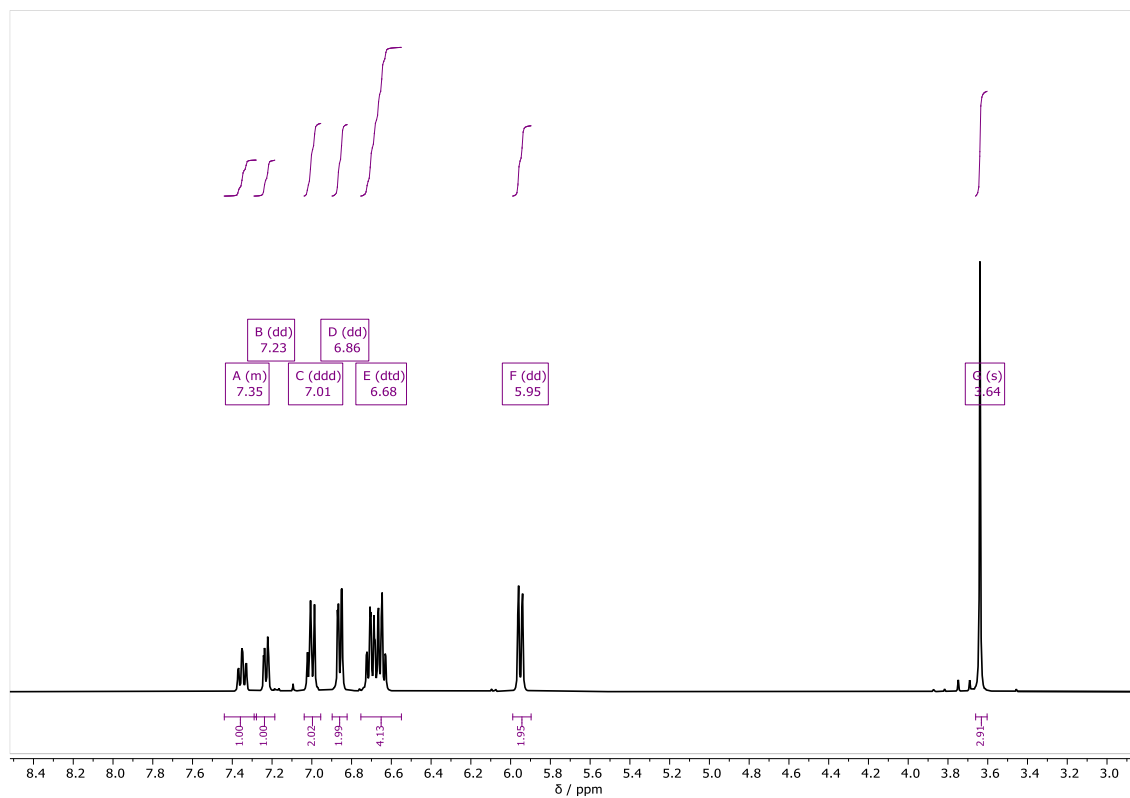


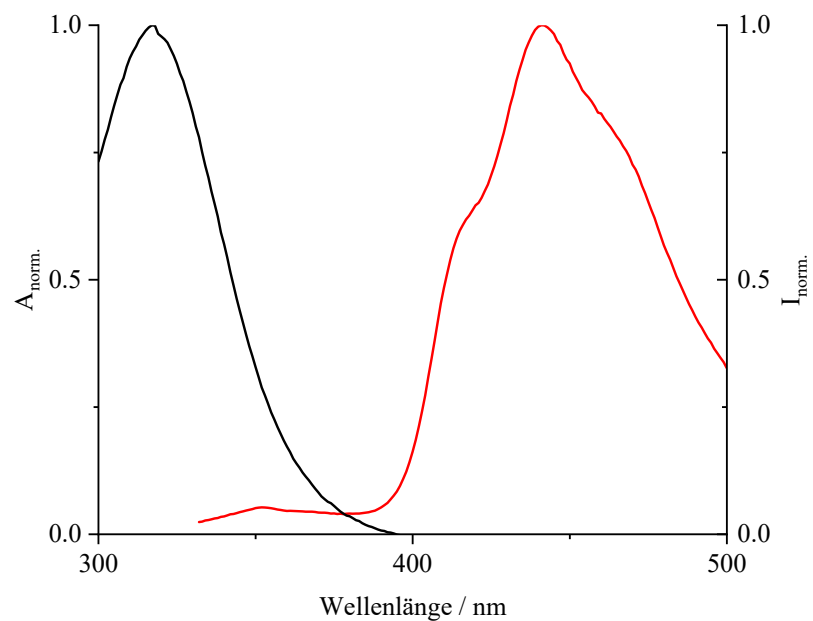


Normierte Absorptionsspektrum (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von **80**. Aufgenommen in MeCN.

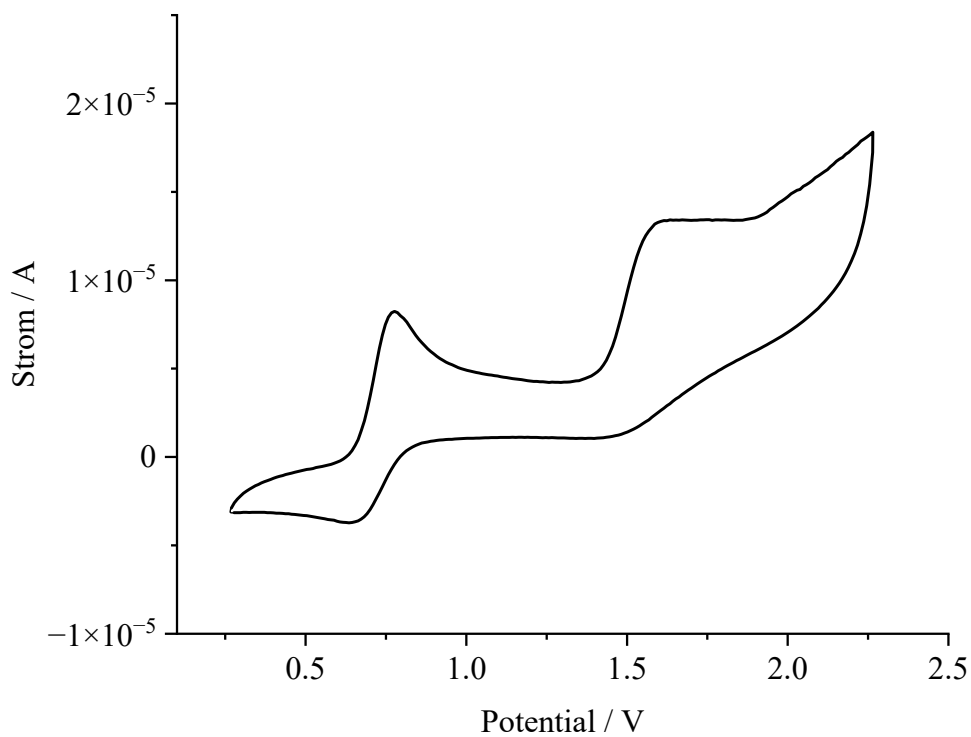


Cyclicvoltammogramm von **80**. Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen, MeCN, 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

Verbindung **81** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **81** in  $\text{CDCl}_3$ .

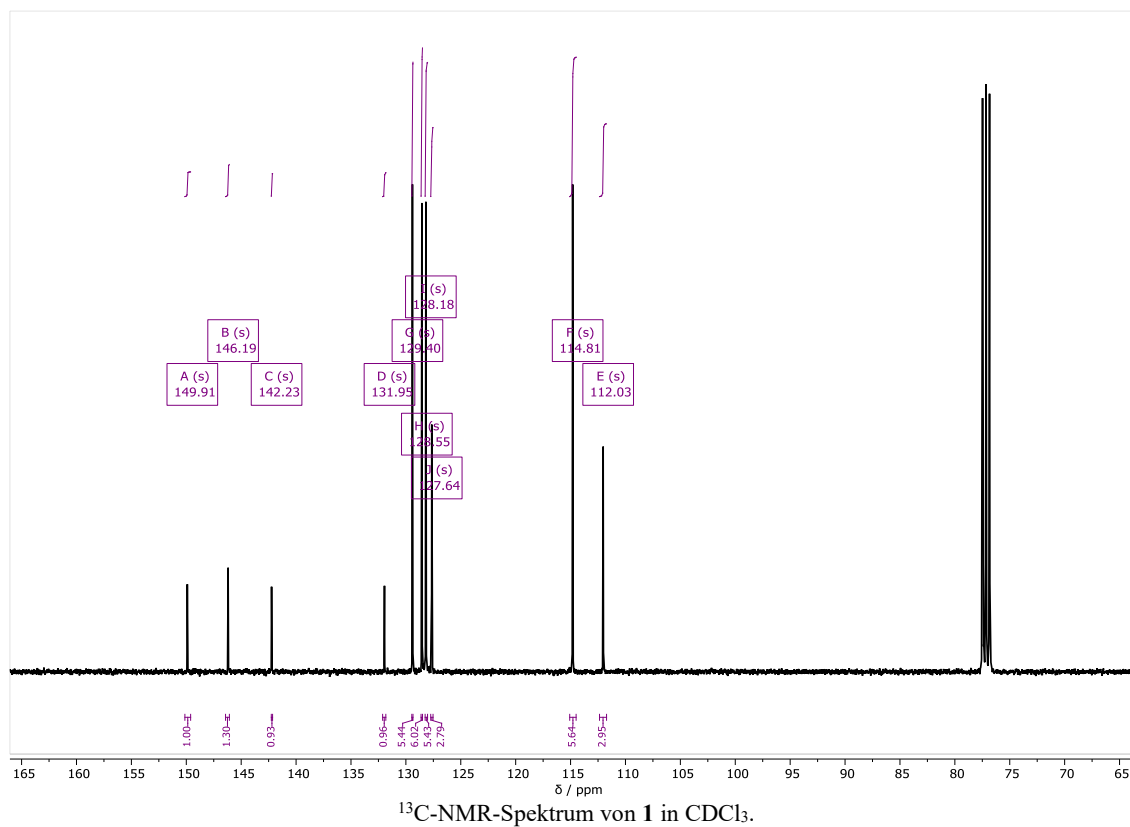
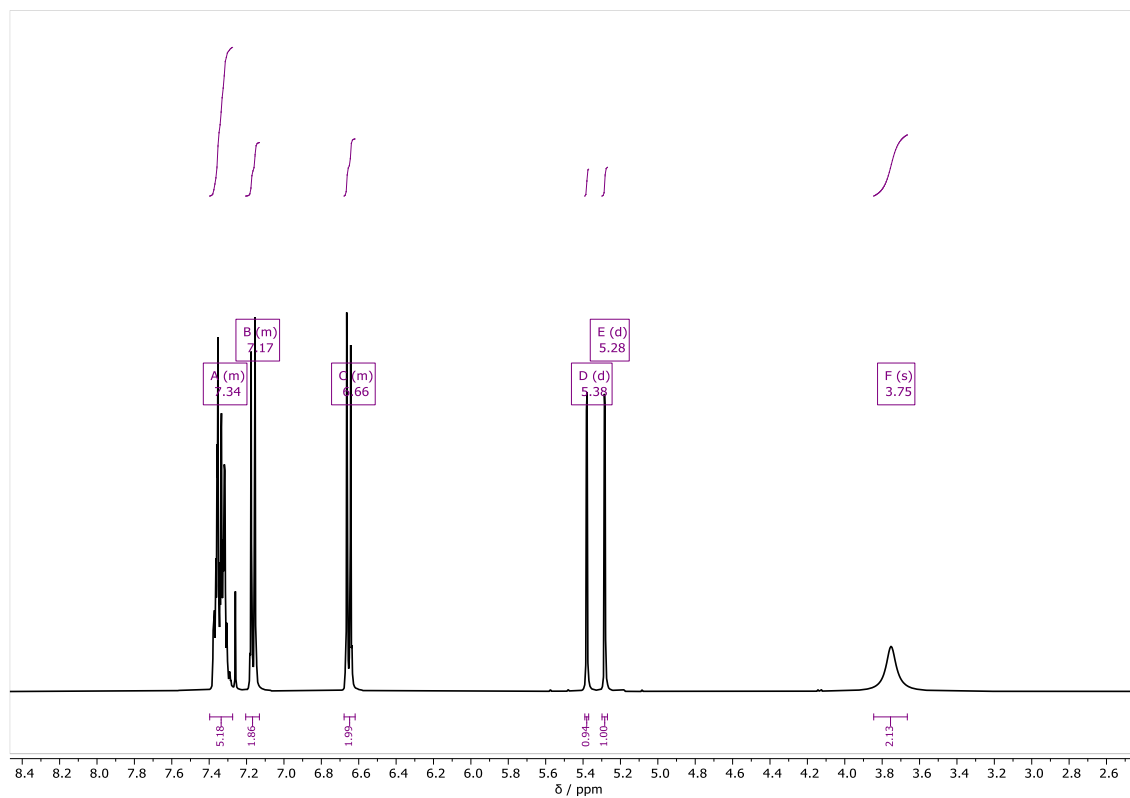


Normierte Absorptionsspektrum (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von **81**. Aufgenommen in MeCN.

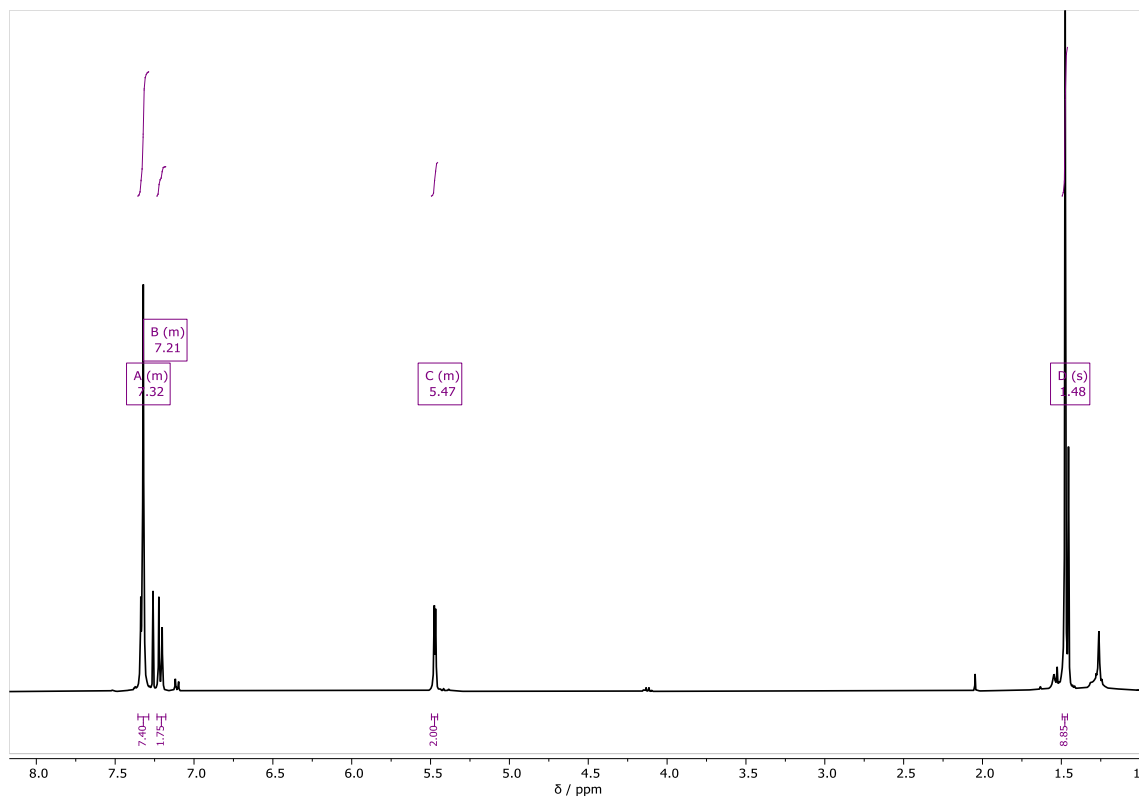


Cyclicvoltammogramm von **81**. Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen, MeCN, 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

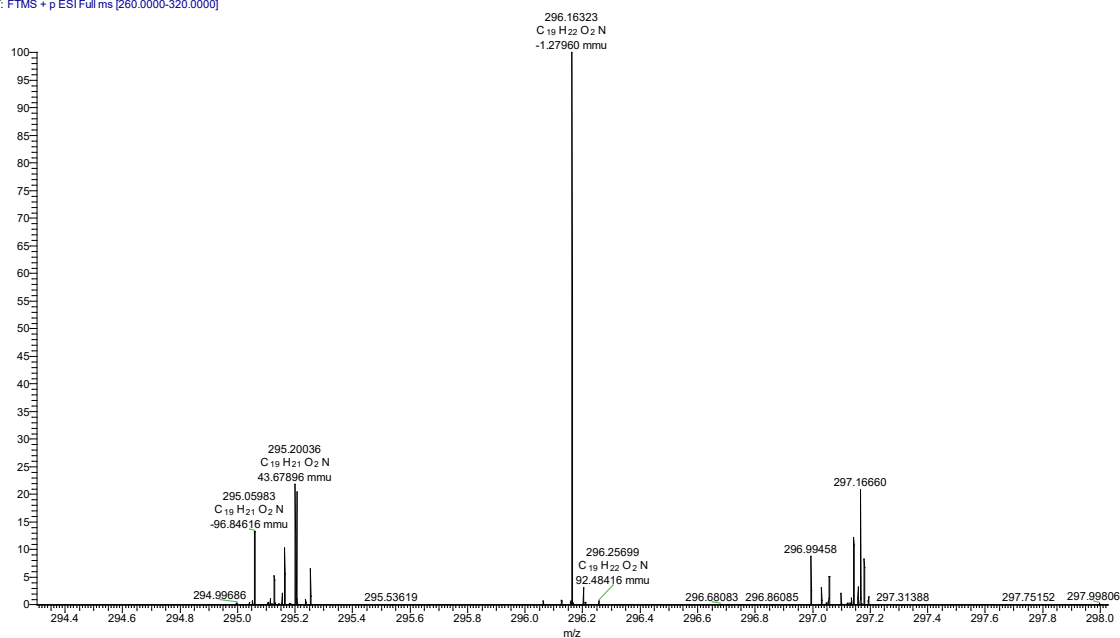
## Verbindung 1



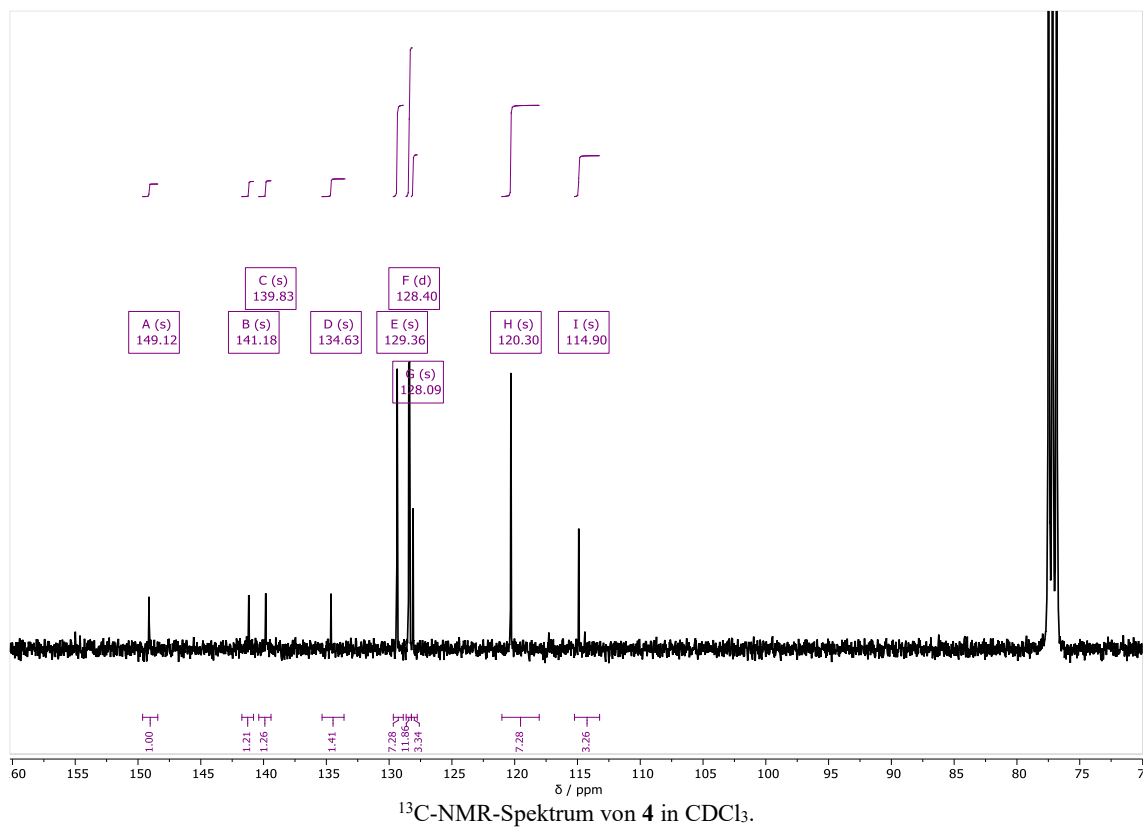
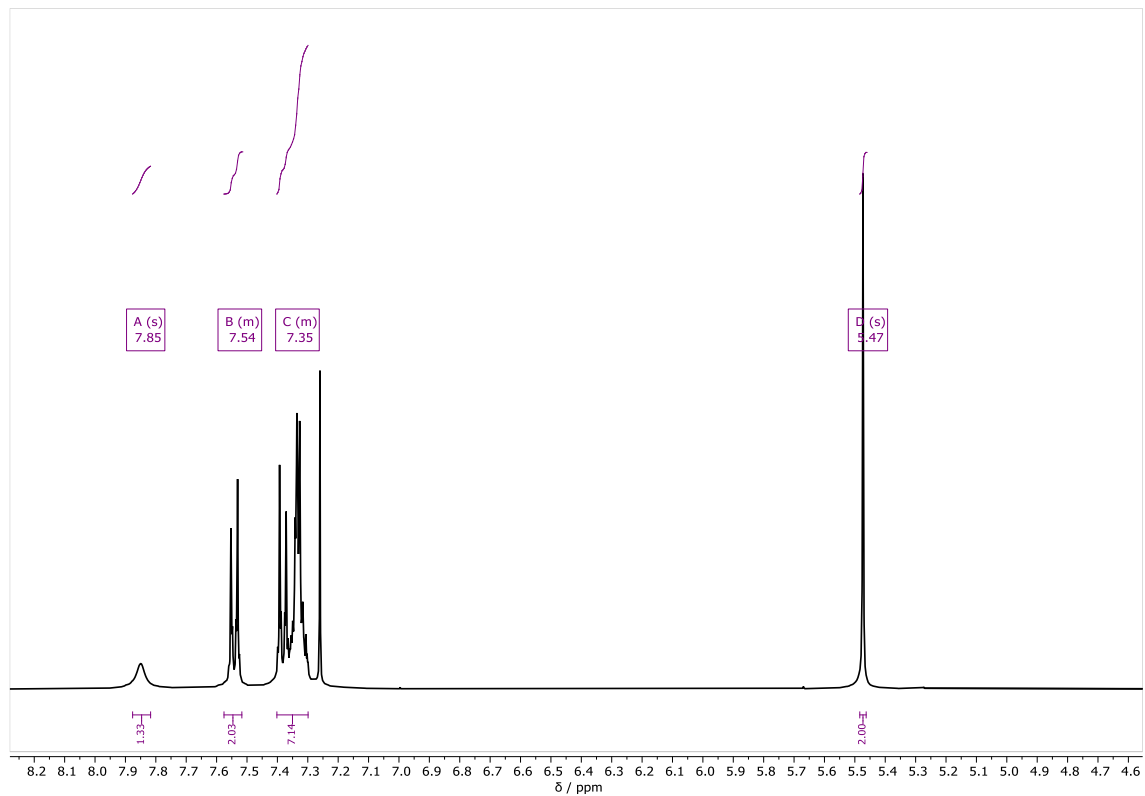
## Verbindung 3

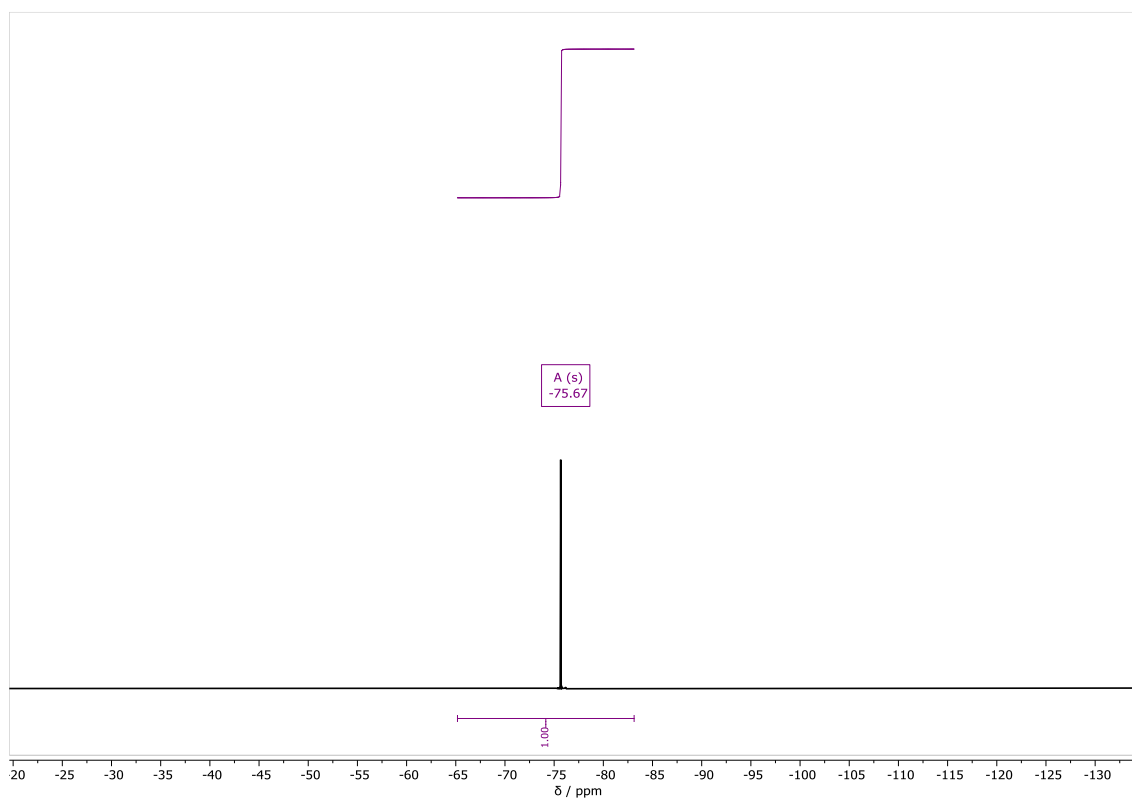


SK61.1#1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 1.23E4  
T: FTMS + p ESI Full ms [260.0000-320.0000]

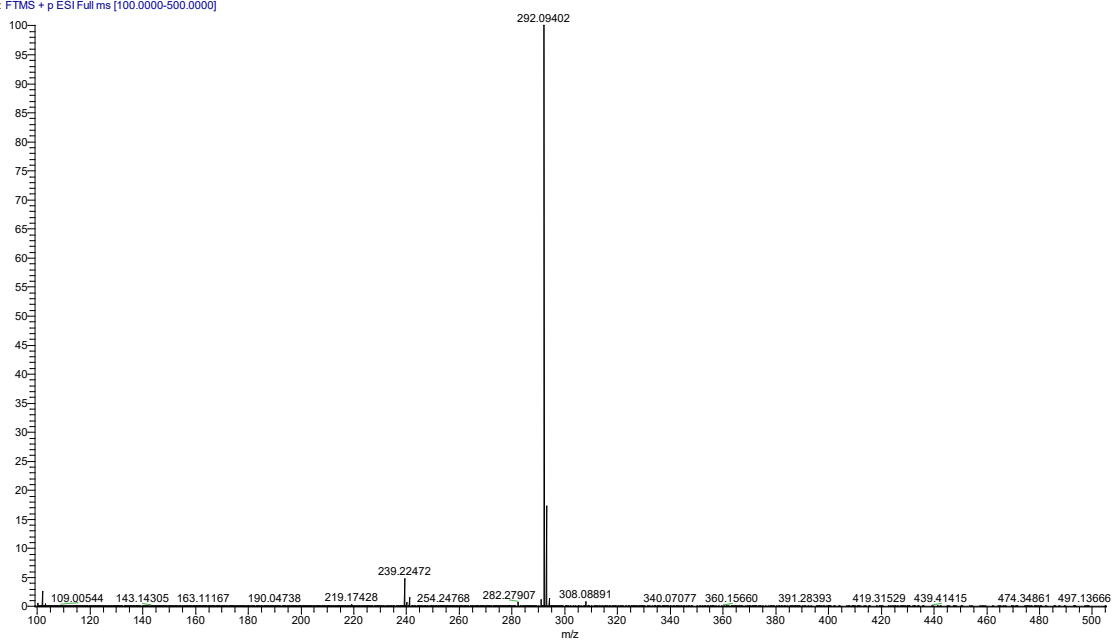


## Verbindung 4

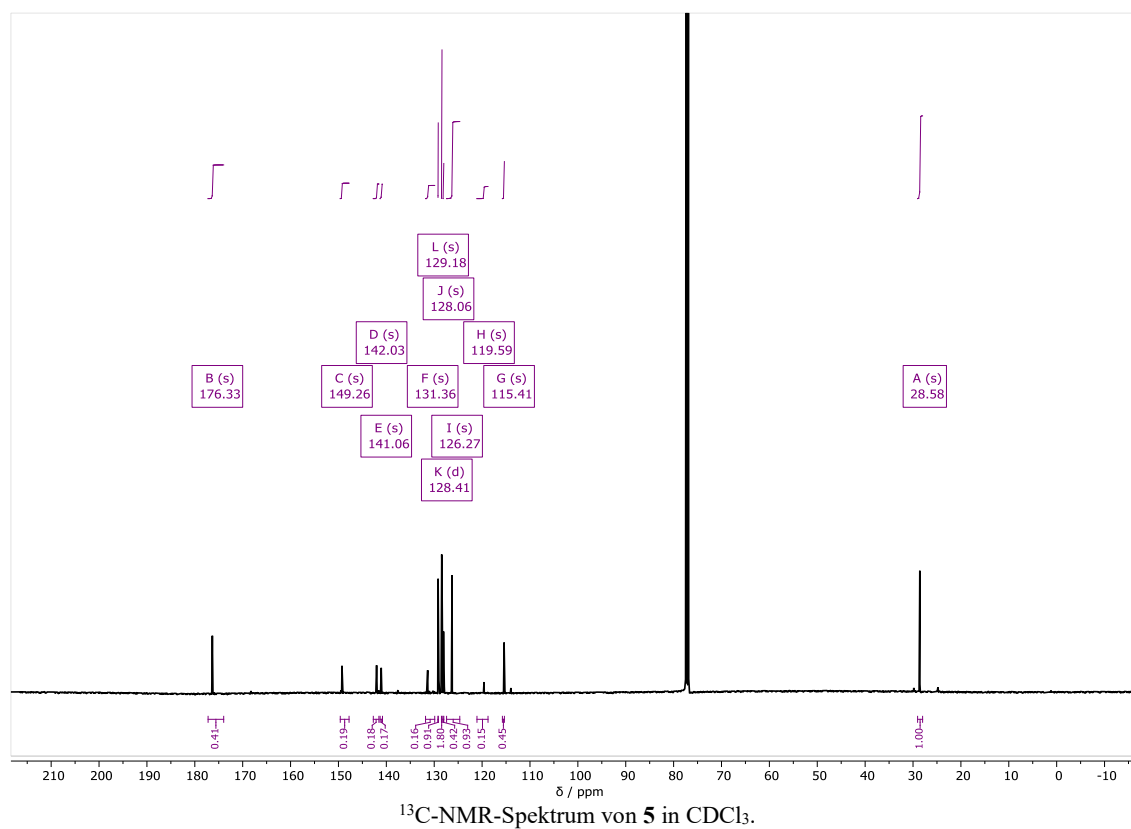
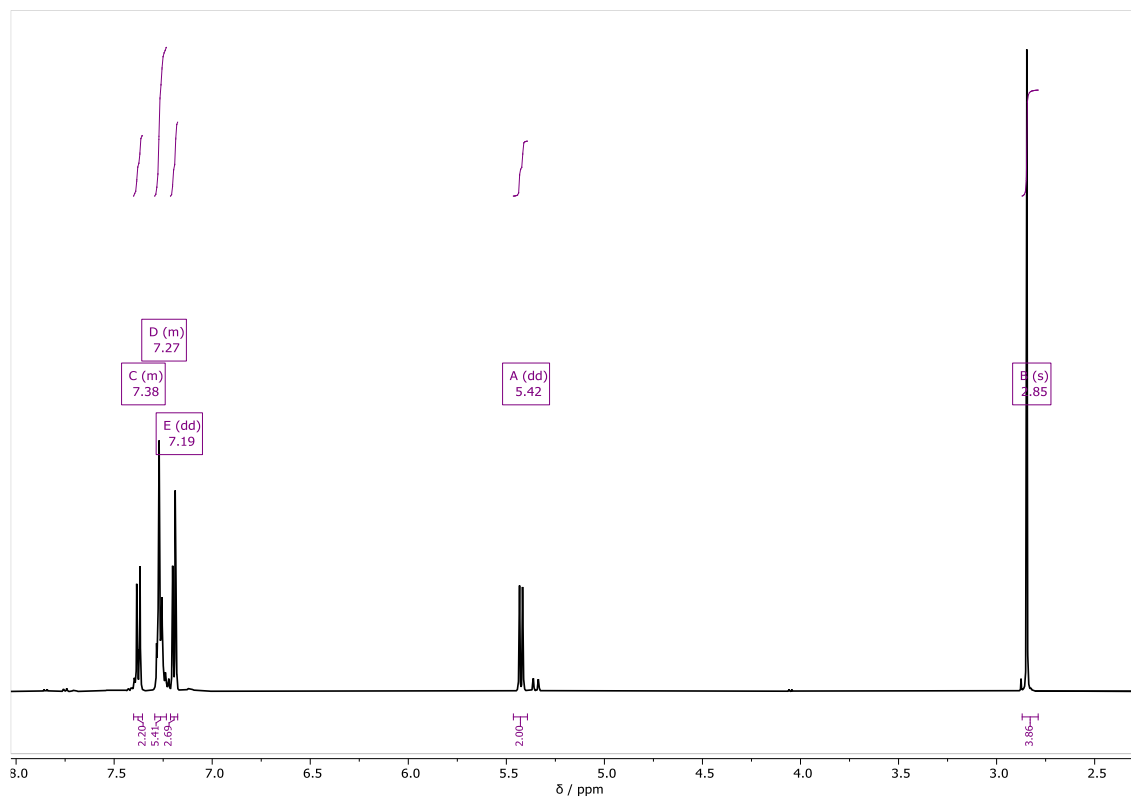




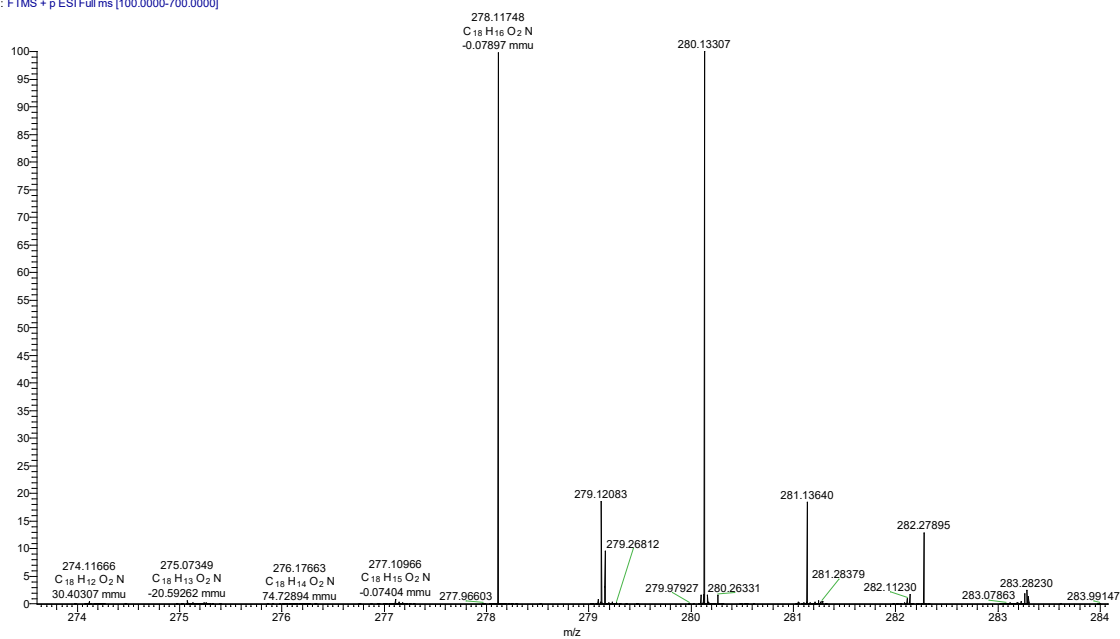
SK 62.1 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 3.03E8  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-500.0000]



## Verbindung 5

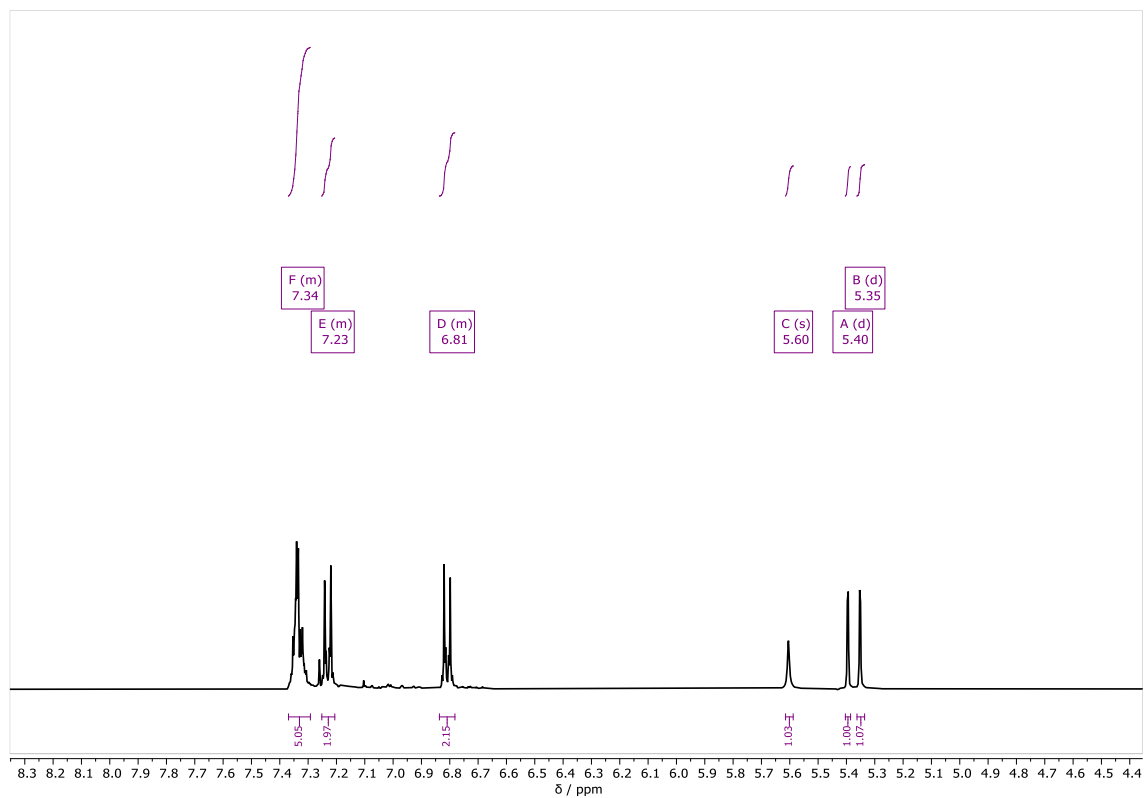


SK55 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 1.10E8  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-700.0000]

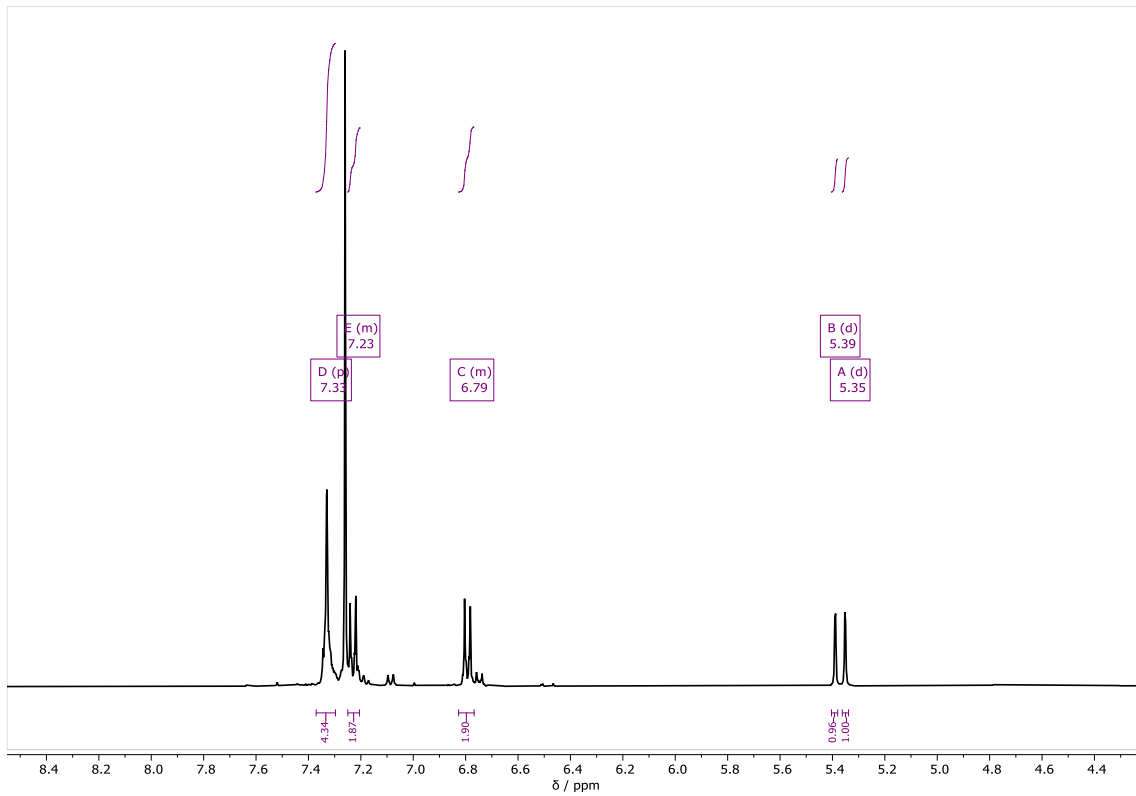


HR-ESI-Massenspektrum von 5.

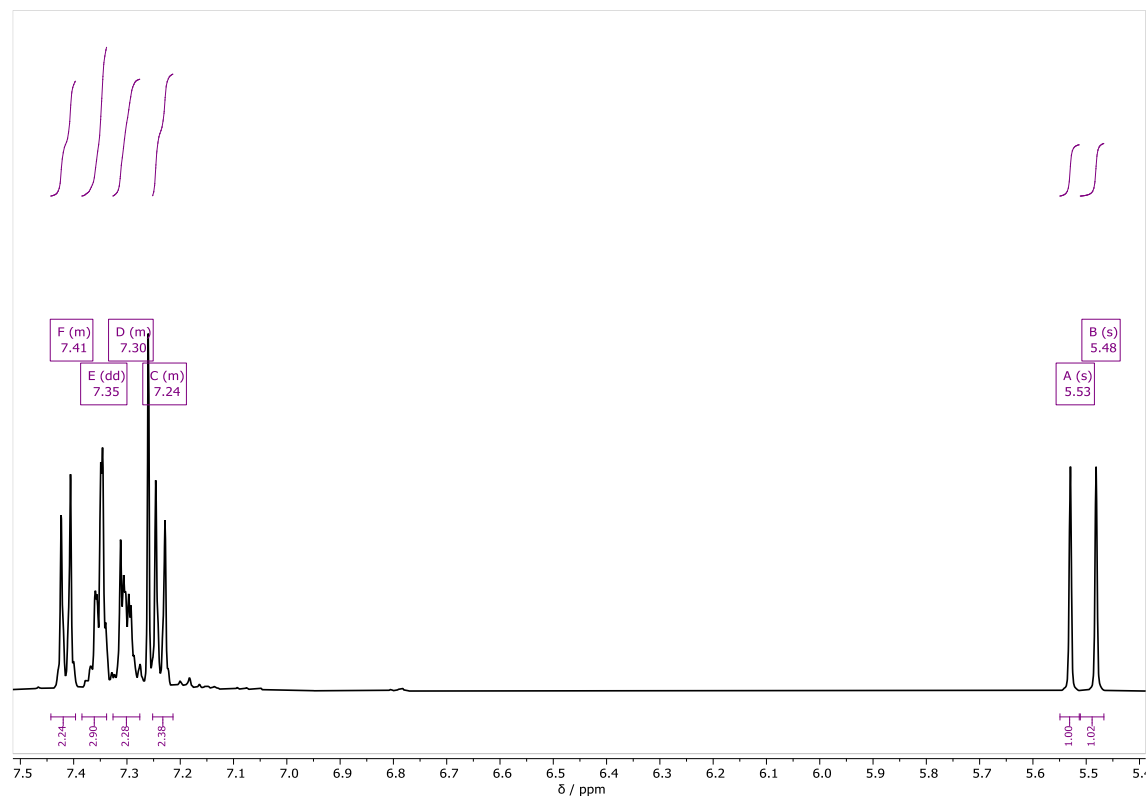
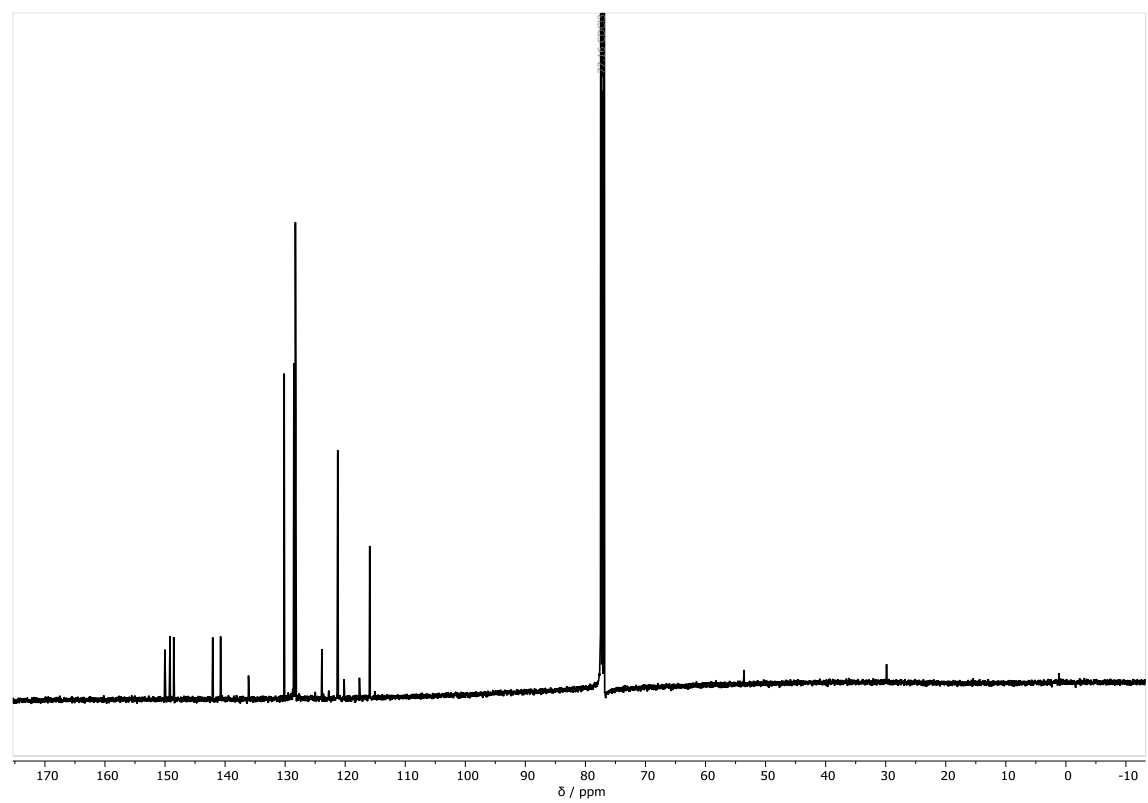
## Verbindung 11

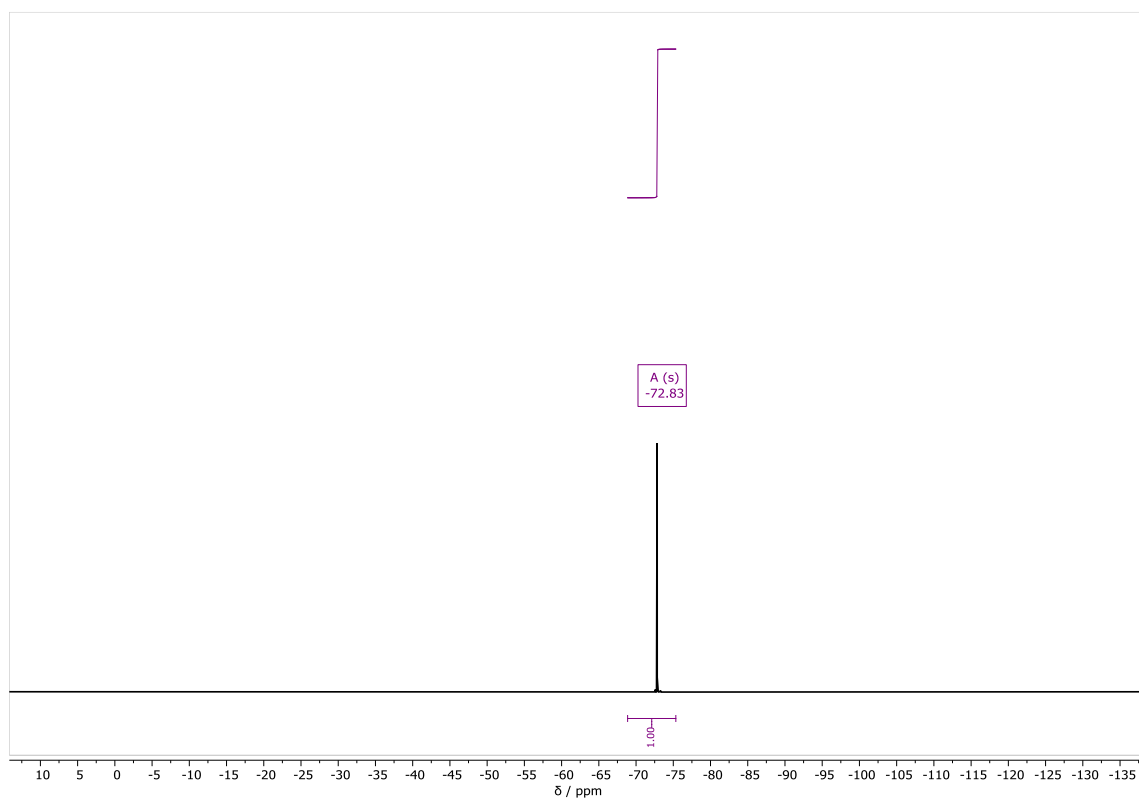
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 11 in  $\text{CDCl}_3$ .

## Verbindung 13

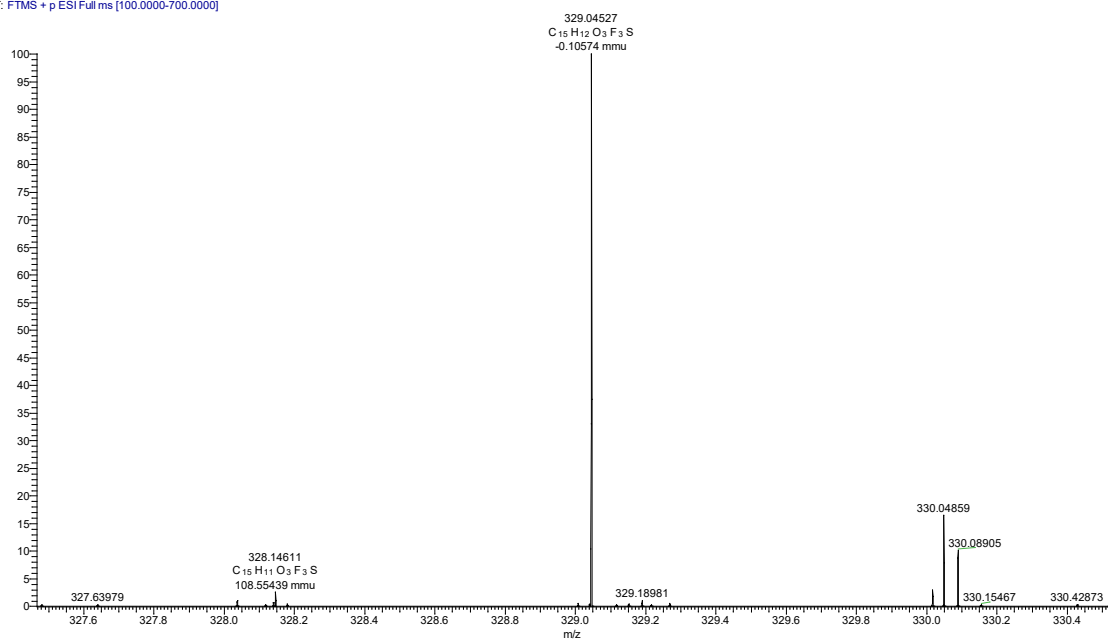


## Verbindung 14

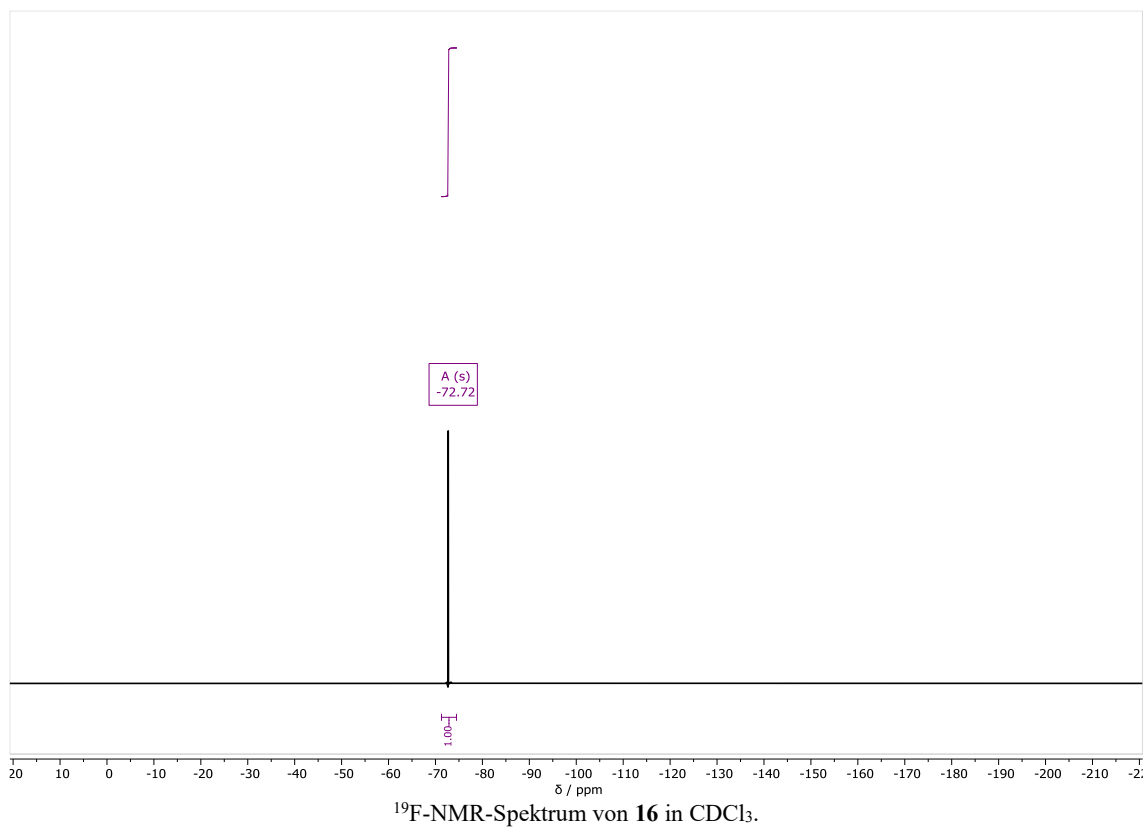
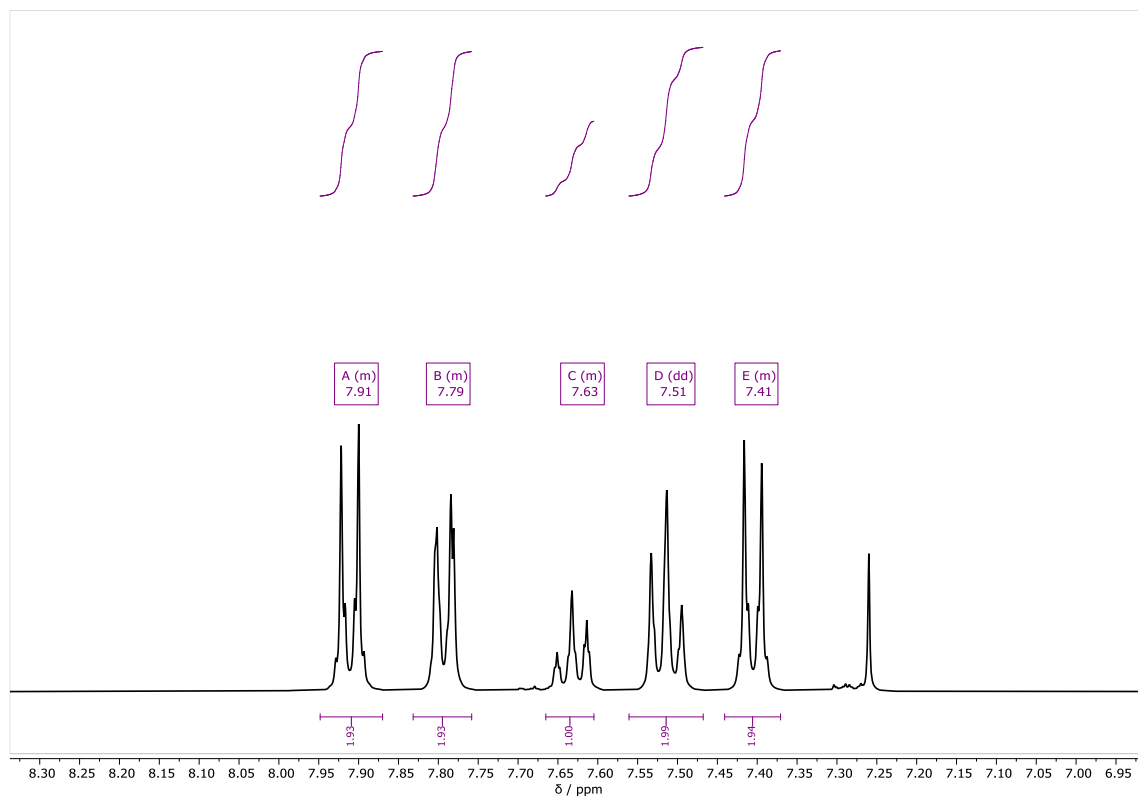
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** in  $\text{CDCl}_3$ .  $\delta$  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **14** in  $\text{CDCl}_3$ .



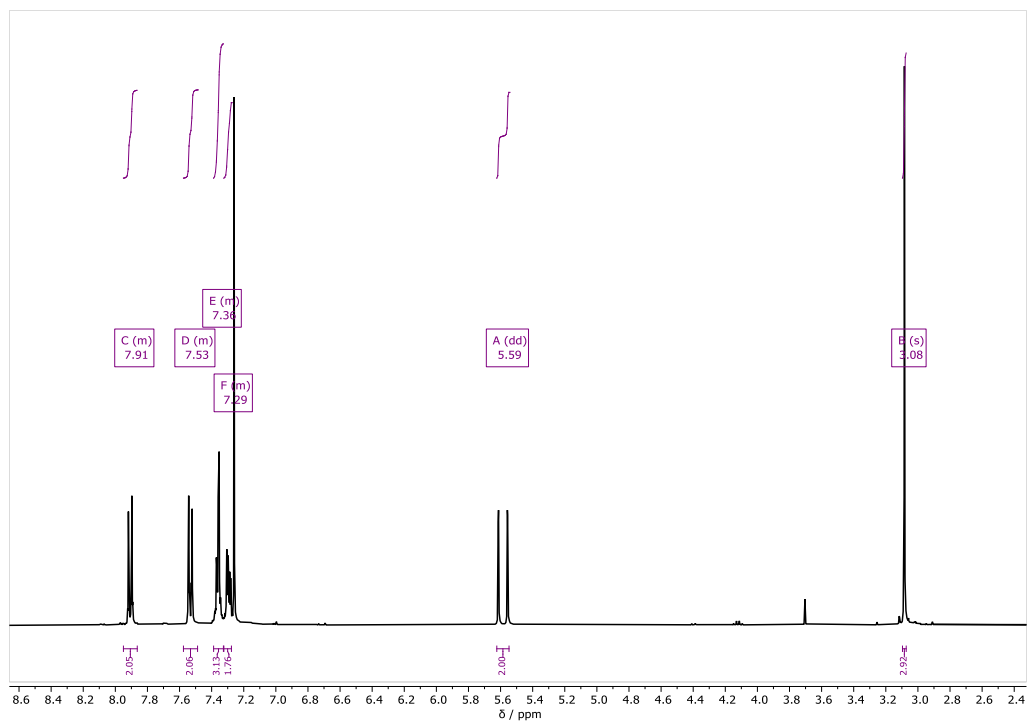
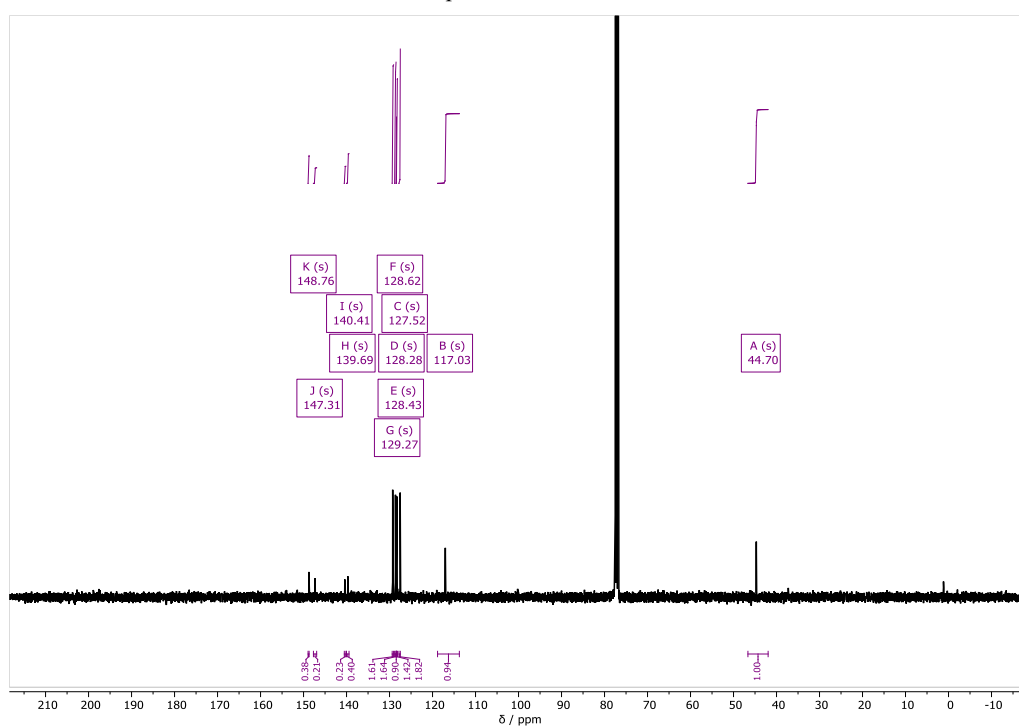
SK46.1 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 2.97E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-700.0000]



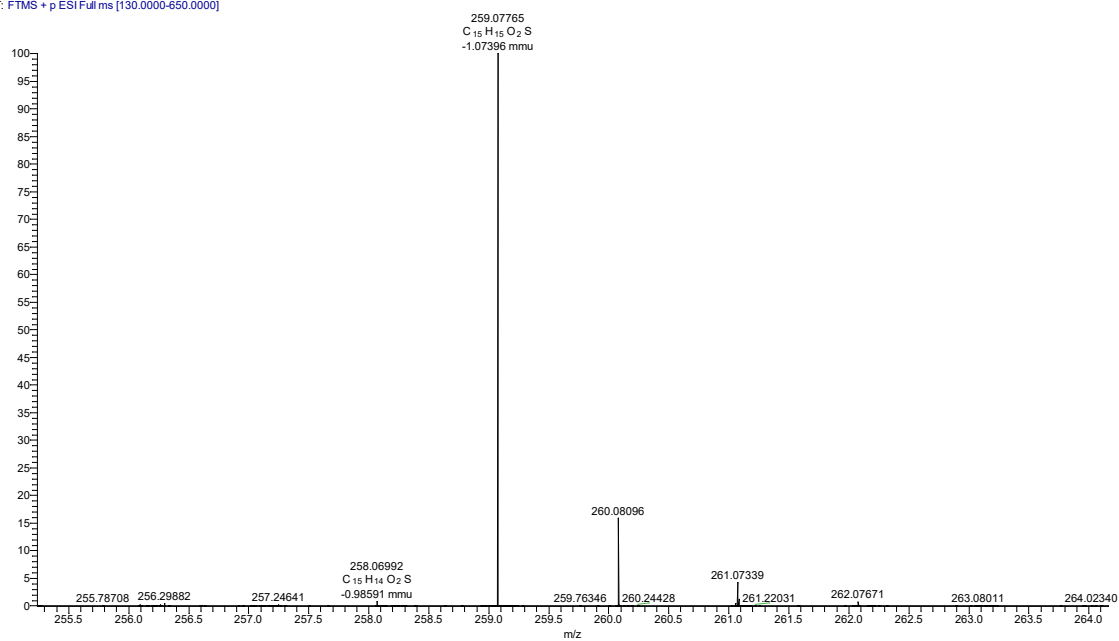
## Verbindung 16



## Verbindung 18

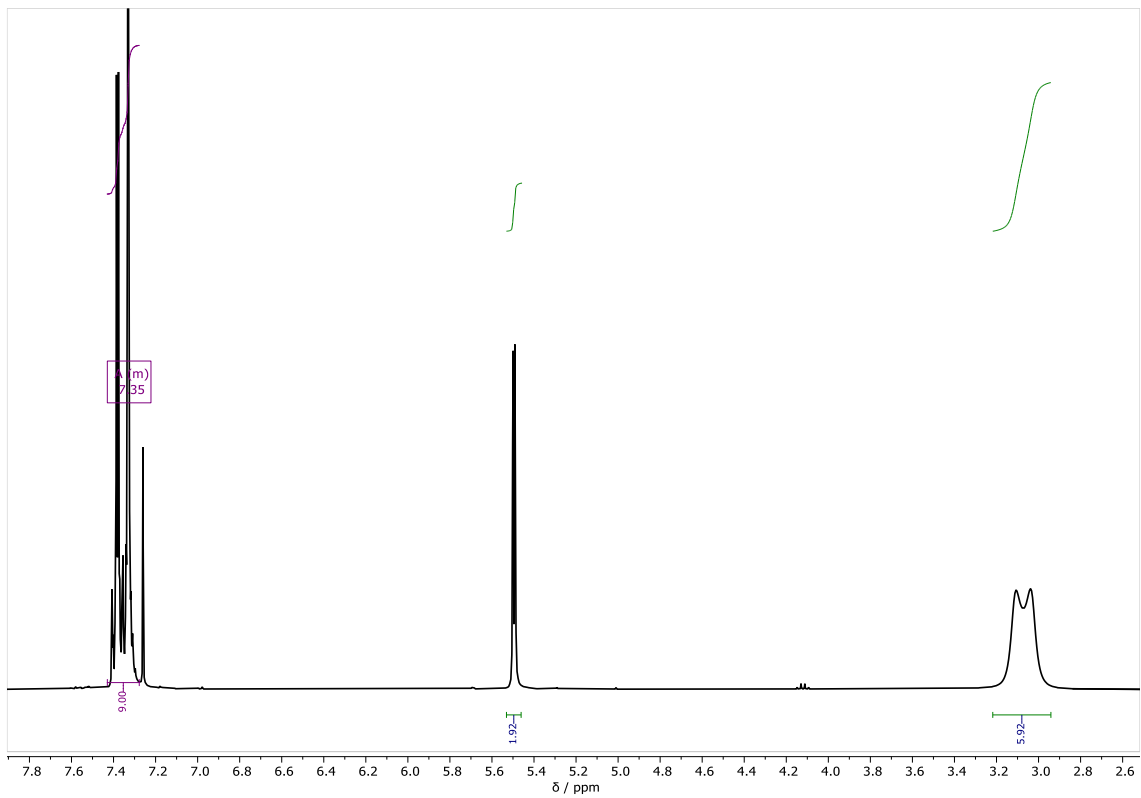
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 18 in CDCl<sub>3</sub>.<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 18 in CDCl<sub>3</sub>.

SK20.1 #1-17 RT: 0.02-0.30 AV: 17 NL: 3.28E7  
T. FTMS + p ESI Full ms [130.0000-650.0000]

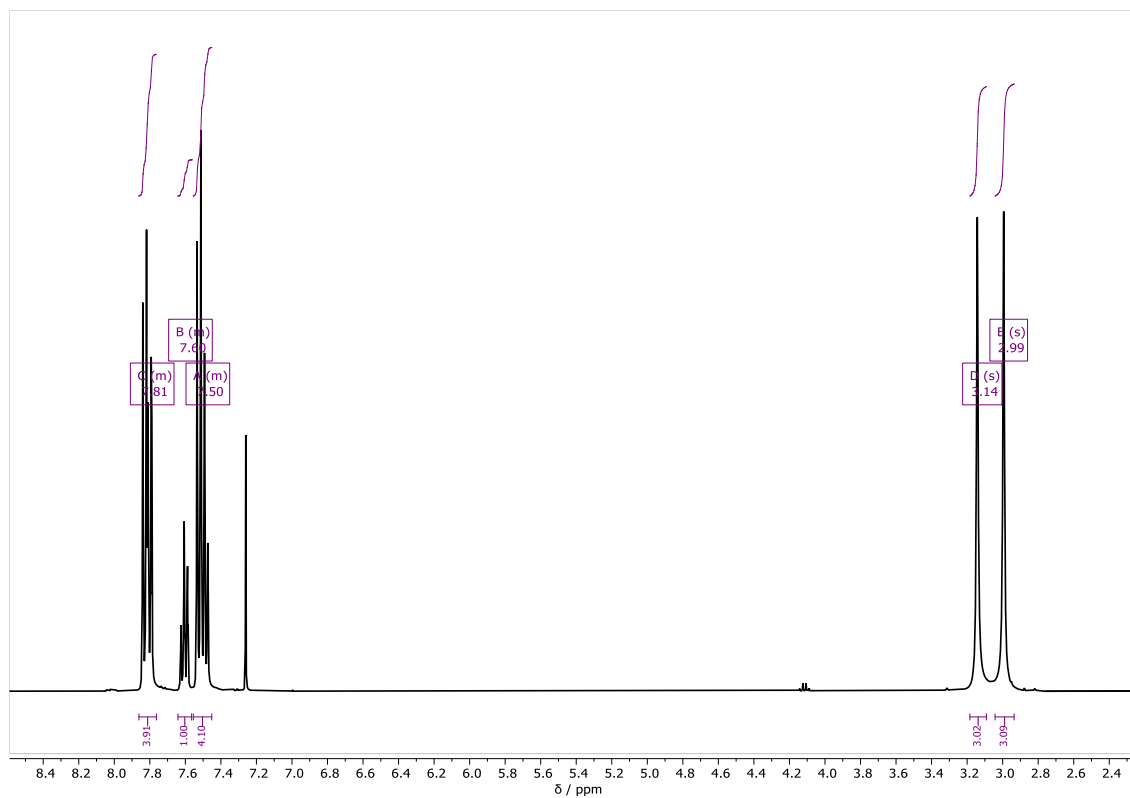


HR-ESI-Massenspektrum von **18**.

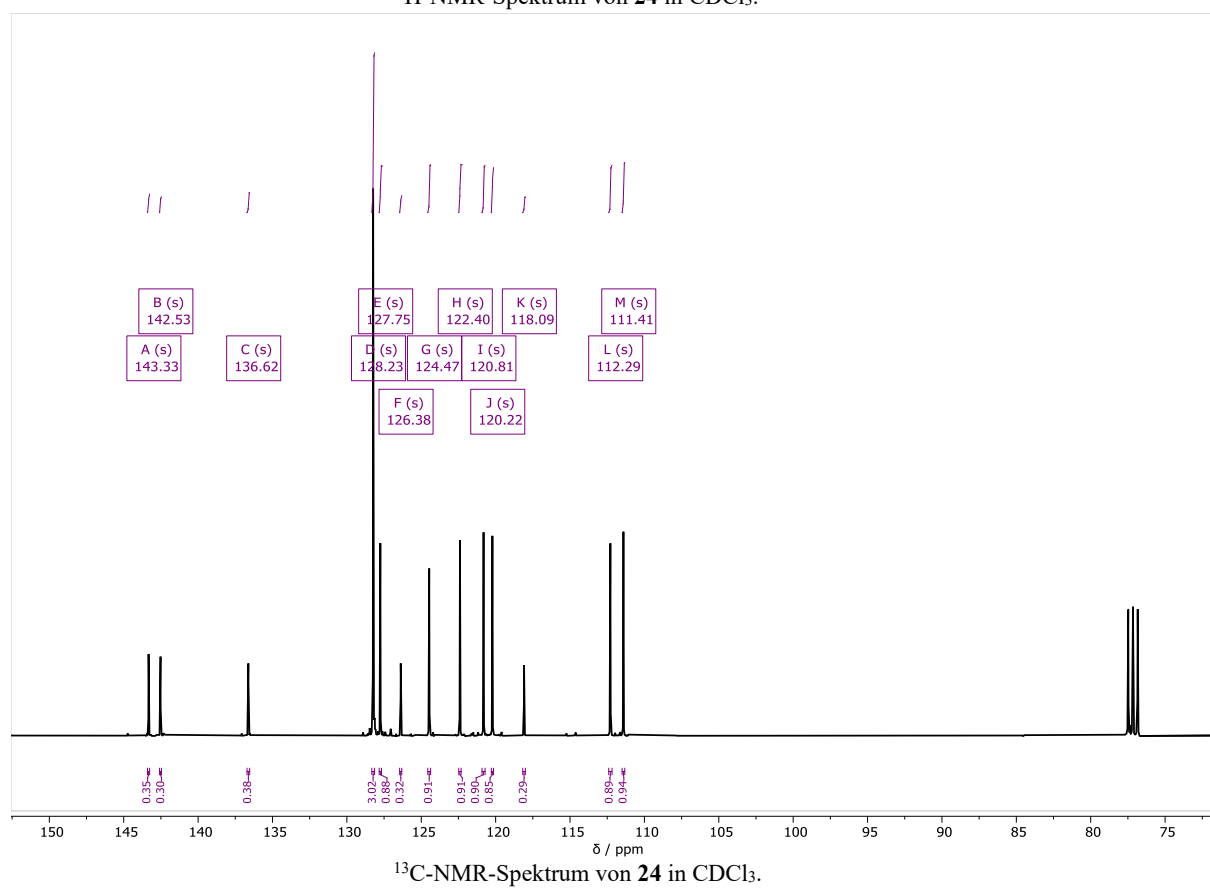
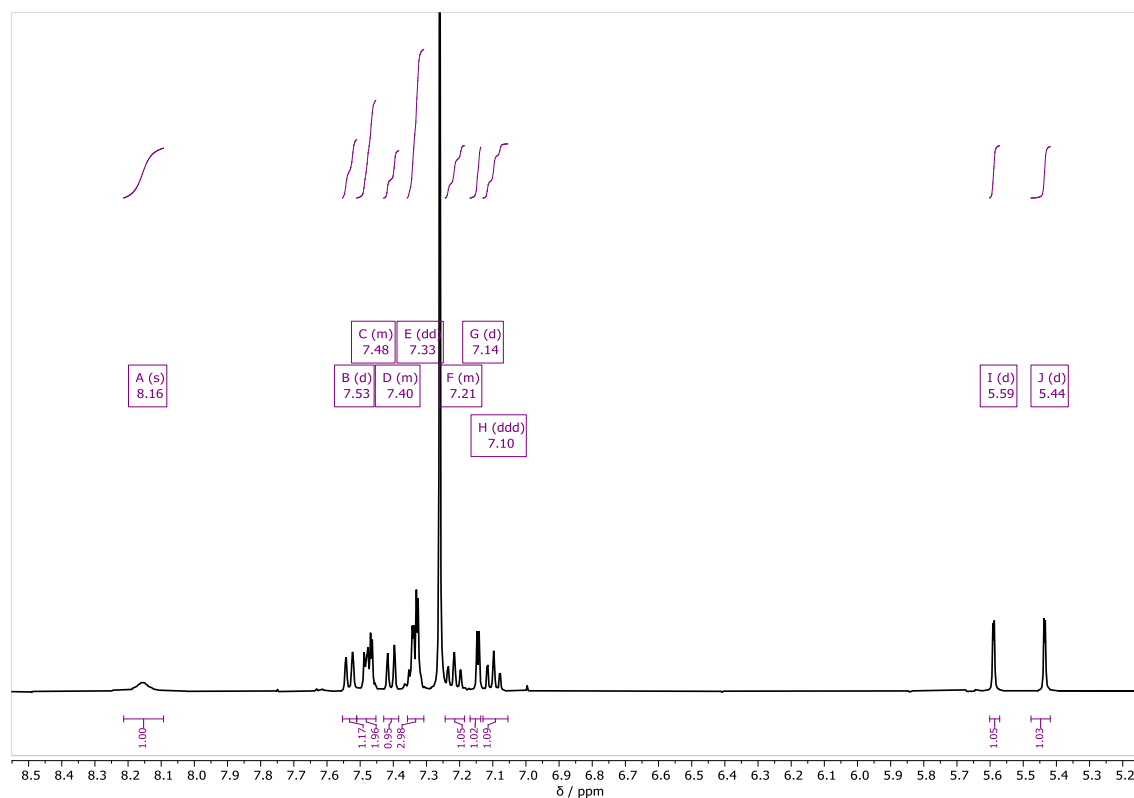
## Verbindung 19

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** in  $\text{CDCl}_3$ .

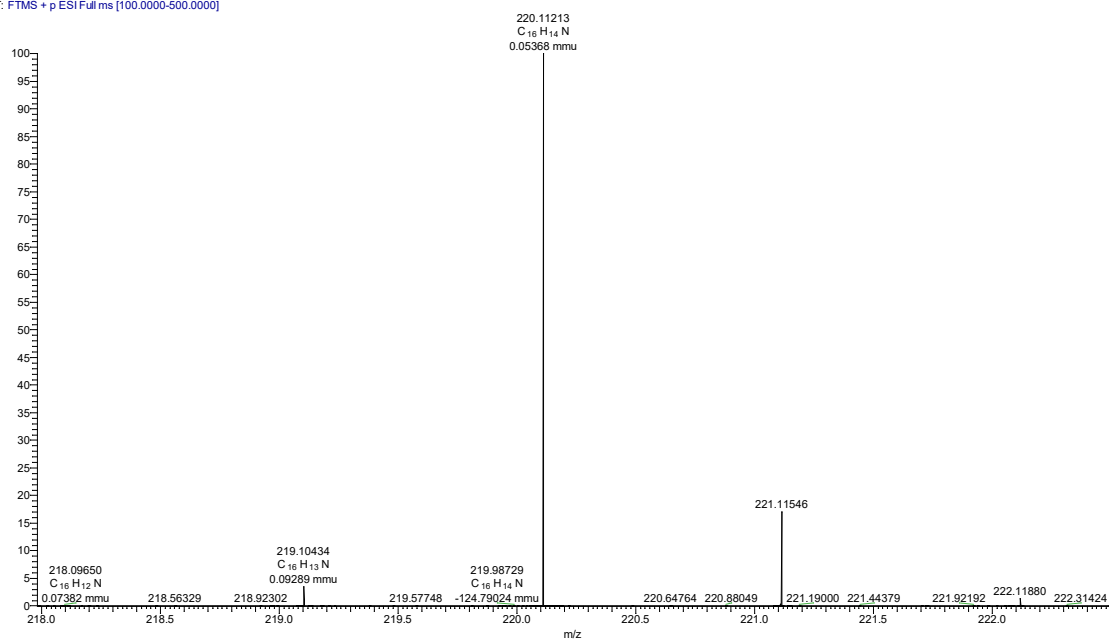
## Verbindung 22

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 22 in  $\text{CDCl}_3$ .

## Verbindung 24

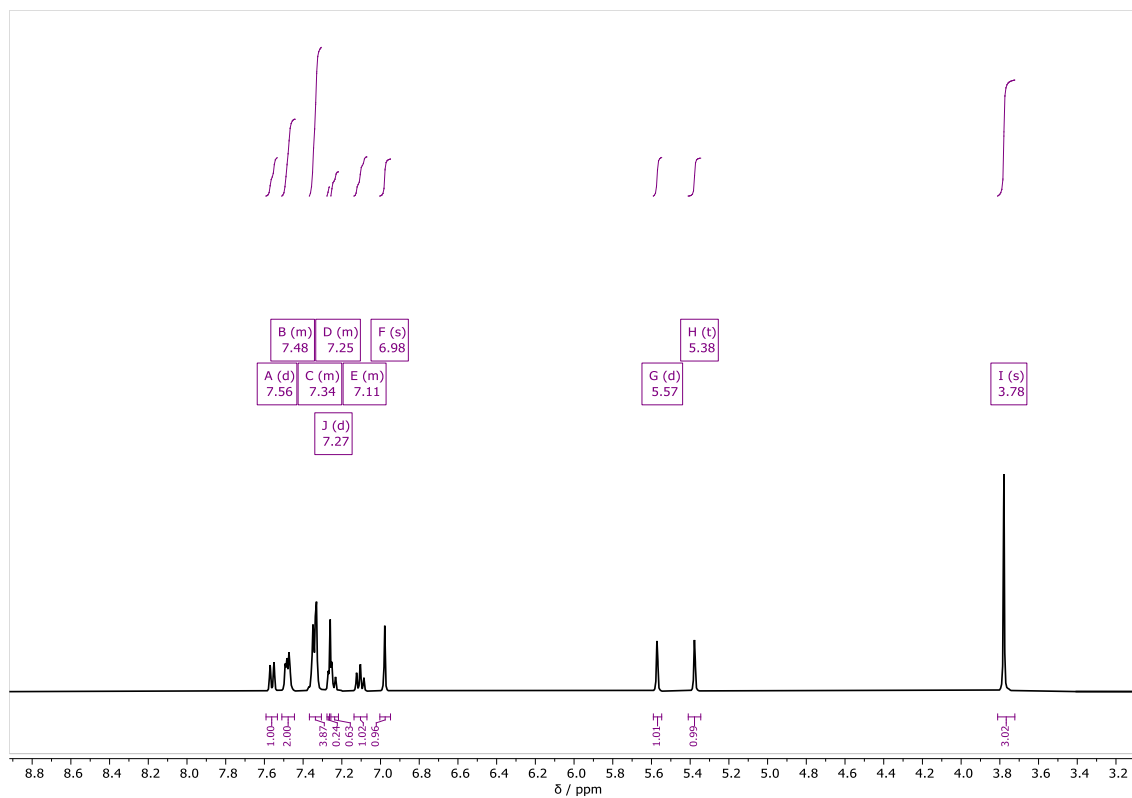


SK49 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 5.34E8  
T. FTMS + p ESI Full ms [100.0000-500.0000]

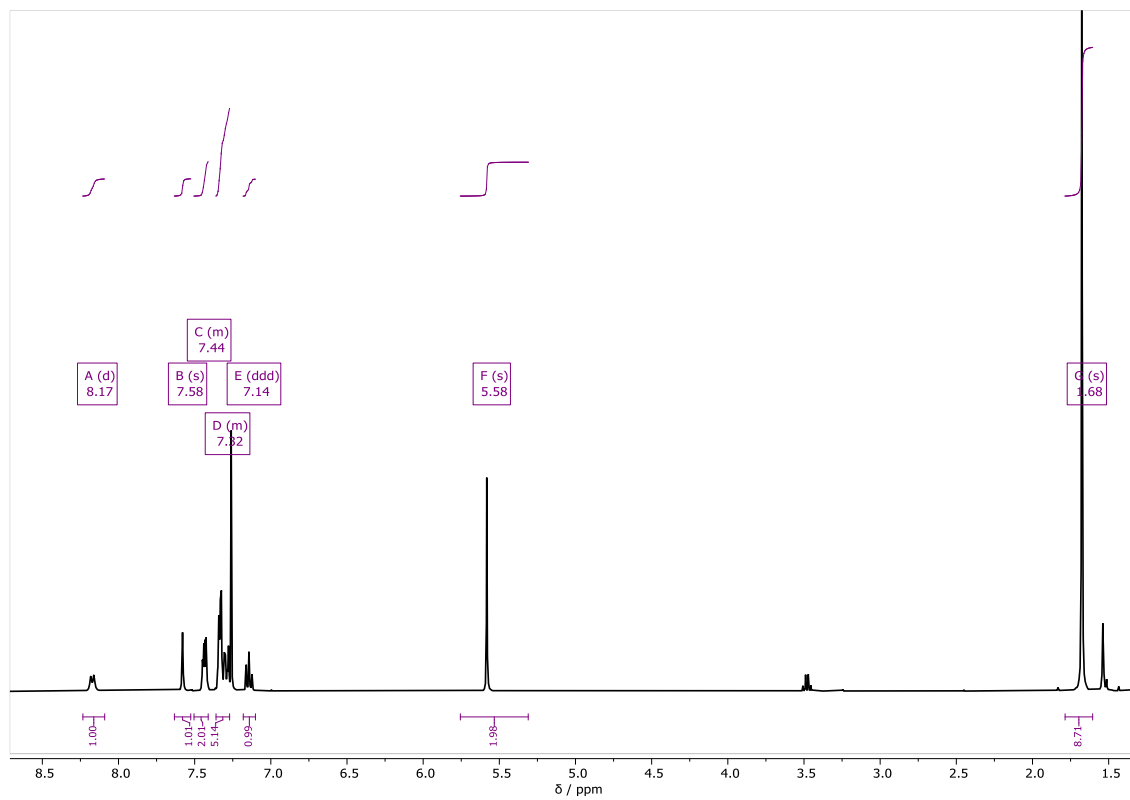


HR-ESI-Massenspektrum von **24**.

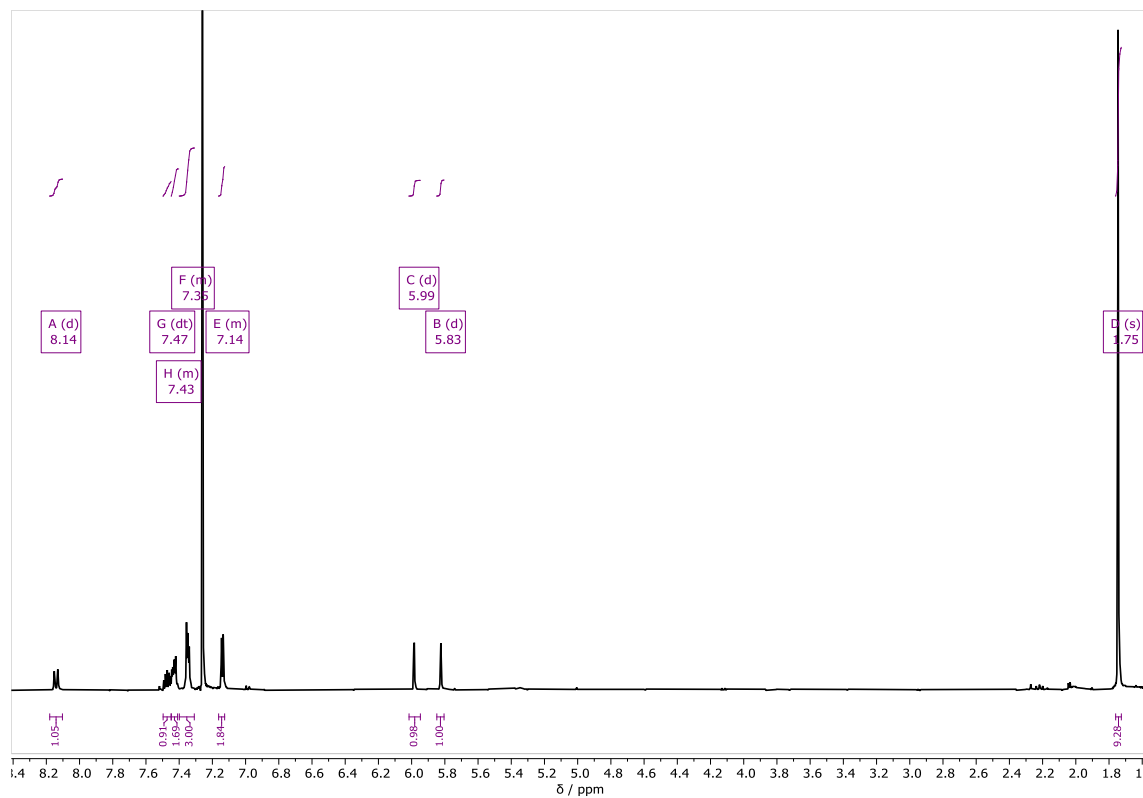
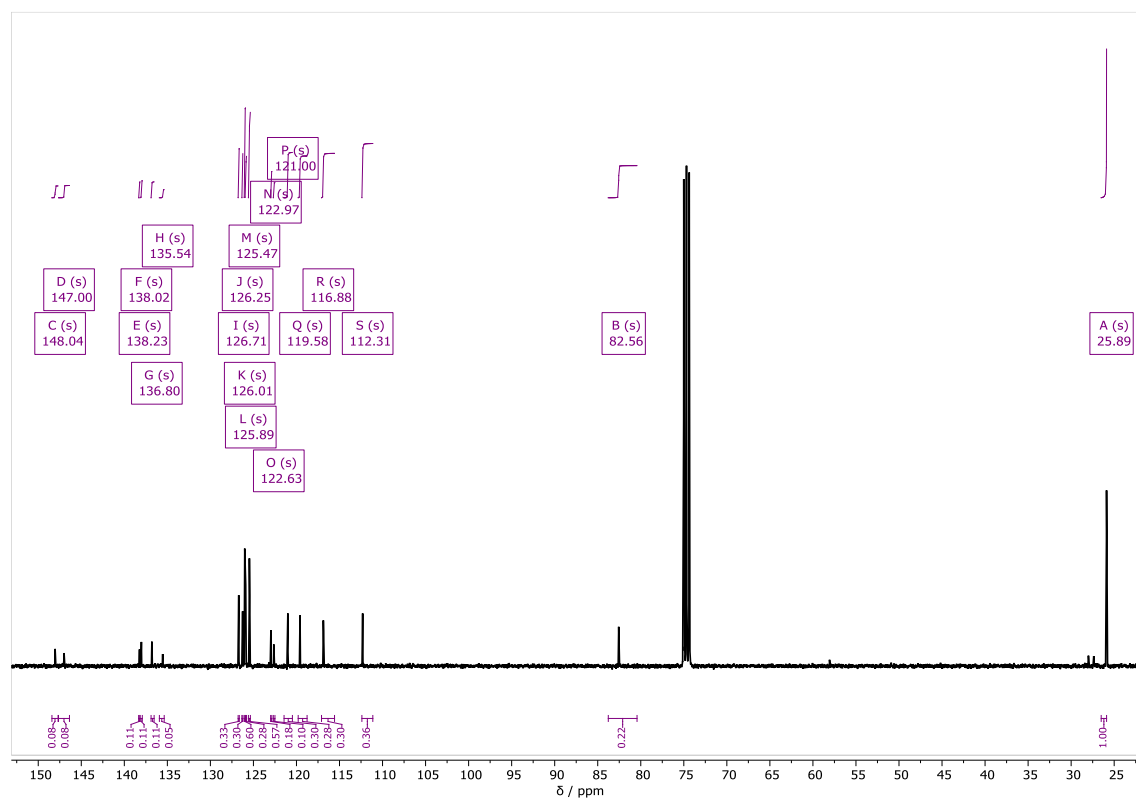
## Verbindung 26



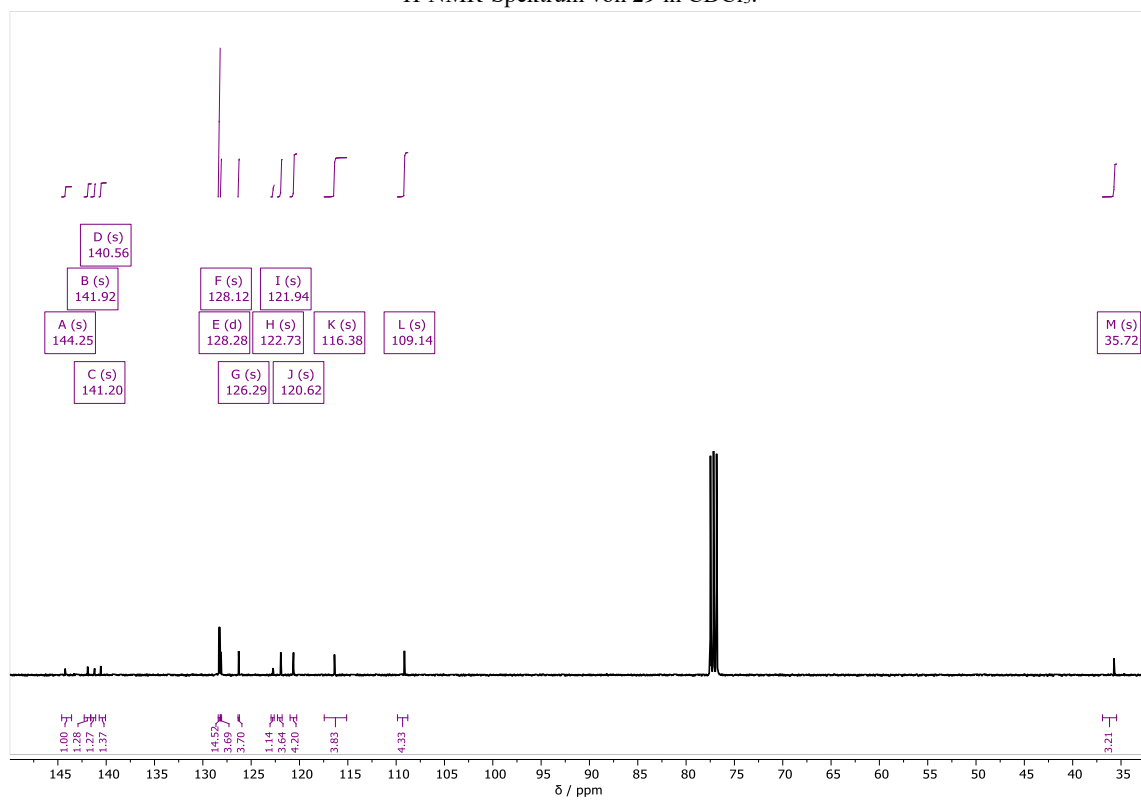
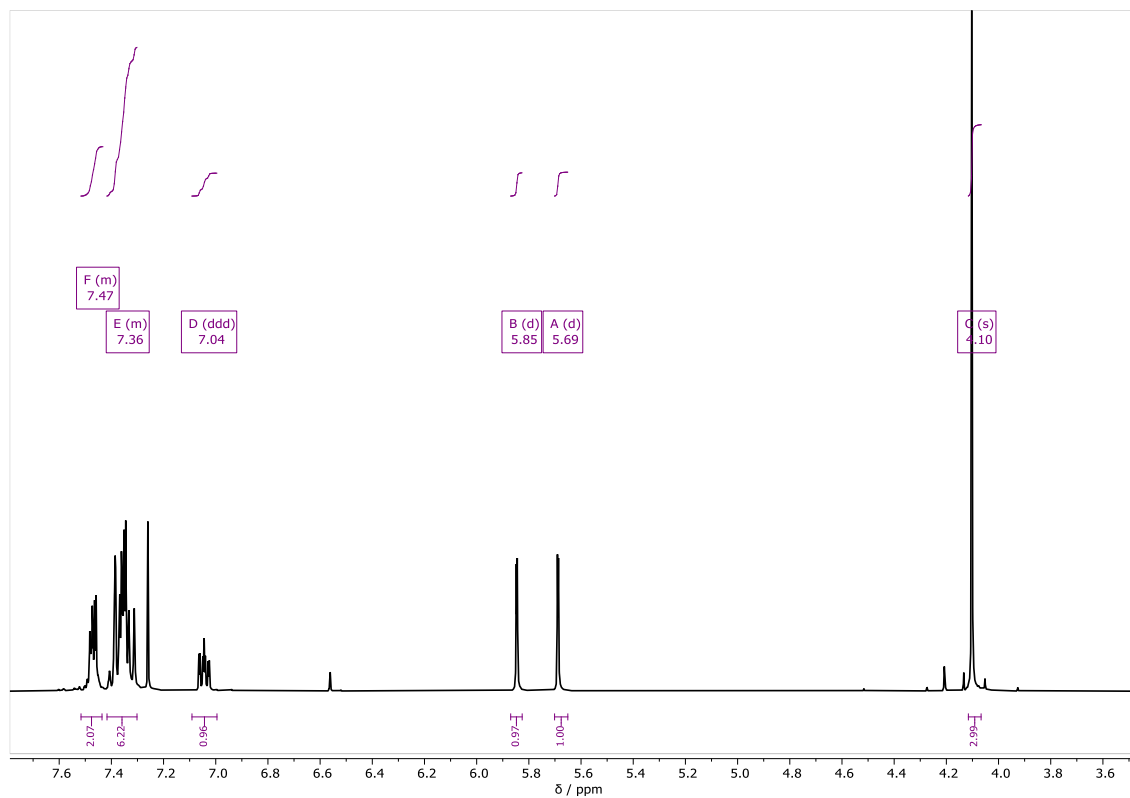
## Verbindung 27



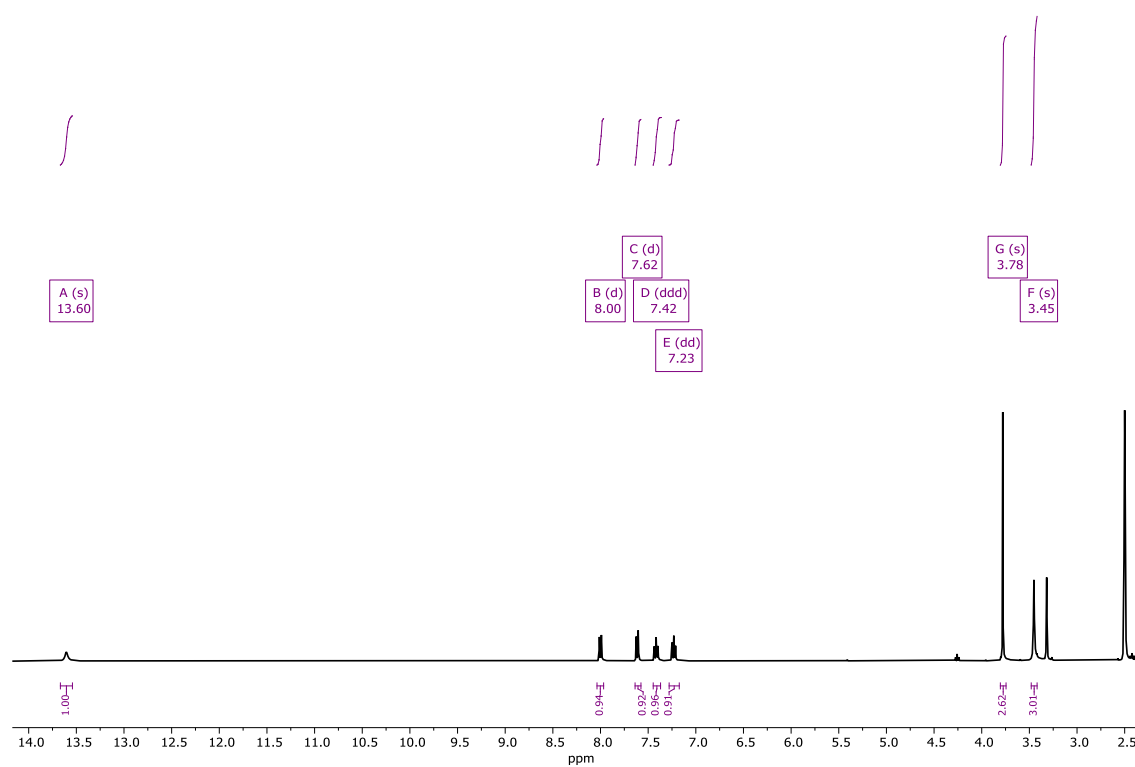
## Verbindung 28

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28** in  $\text{CDCl}_3$ . $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **28** in  $\text{CDCl}_3$ .

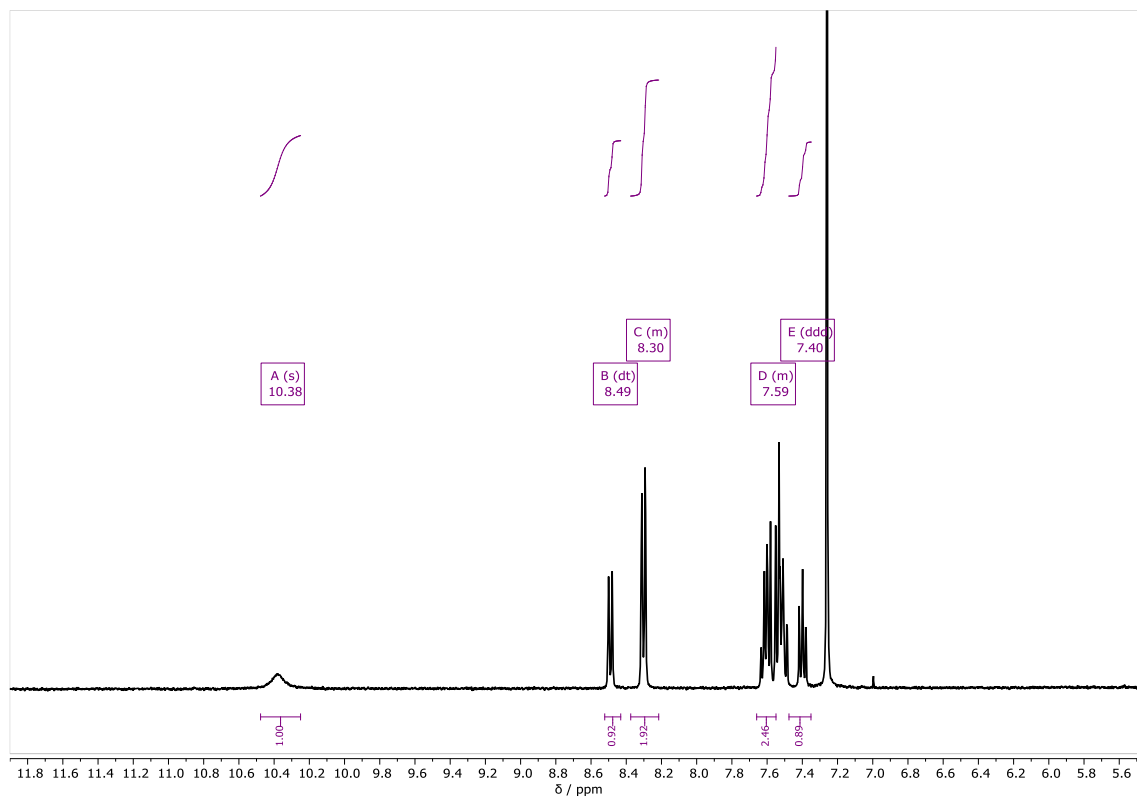
## Verbindung 29



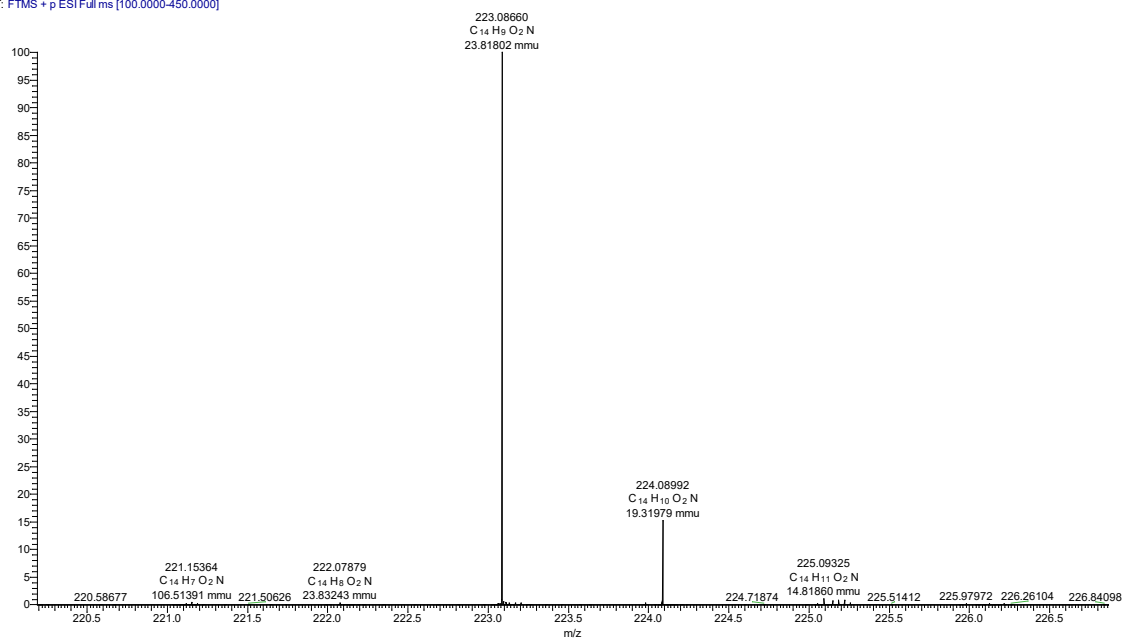
## Verbindung 31

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 31 in  $\text{DMSO-d}_6$ .

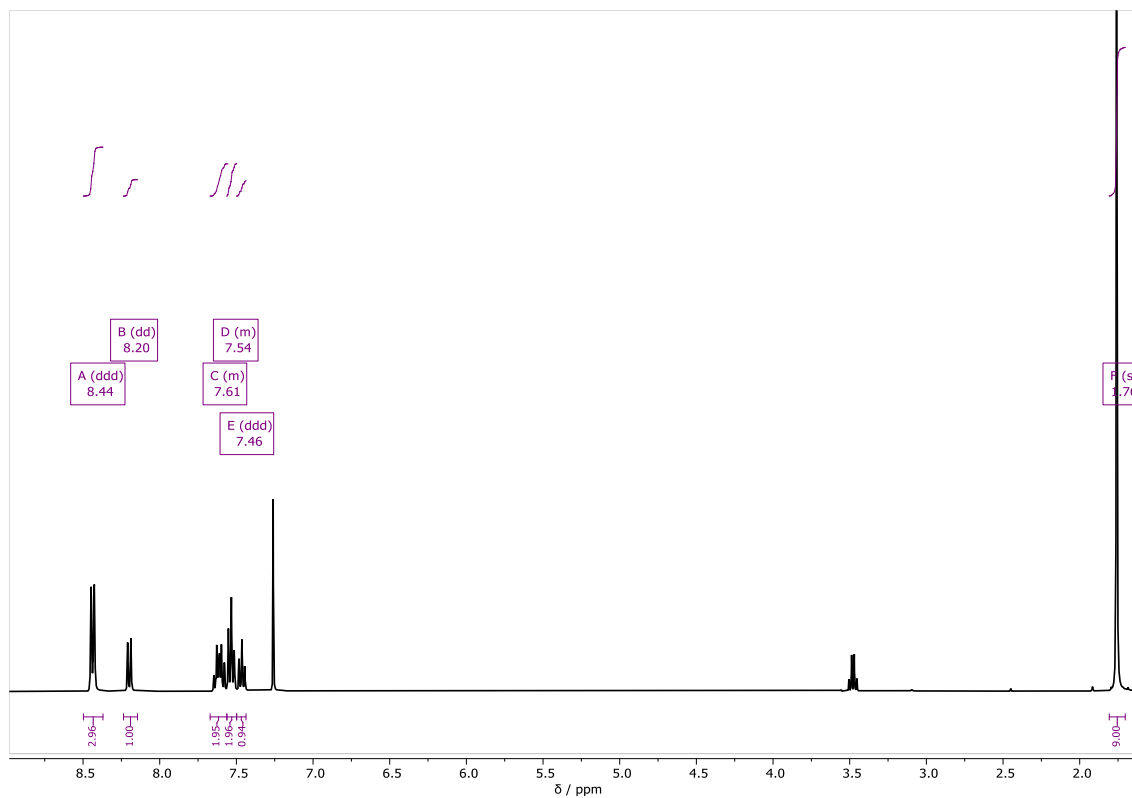
## Verbindung 32



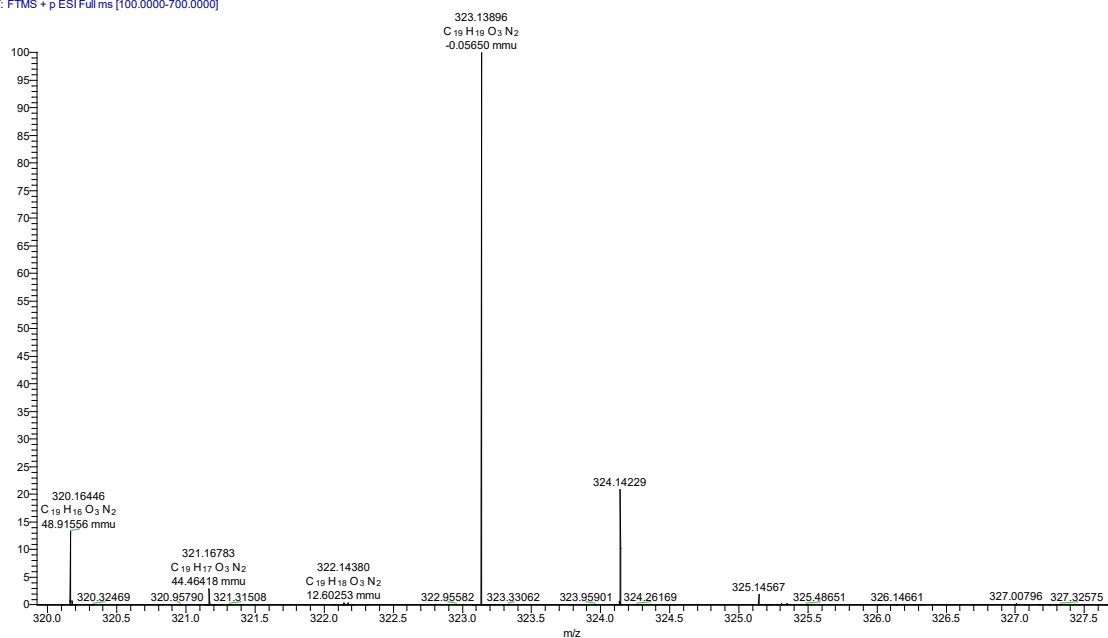
SK54 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 1.60E8  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-450.0000]



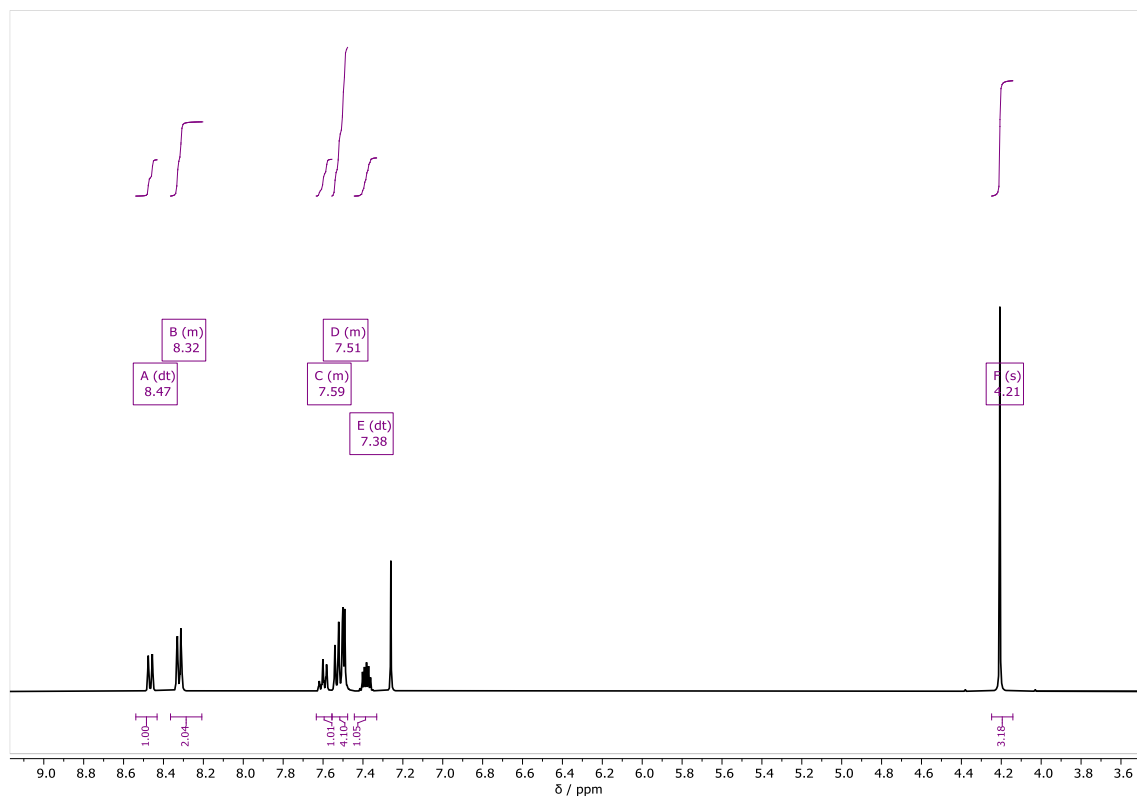
## Verbindung 33



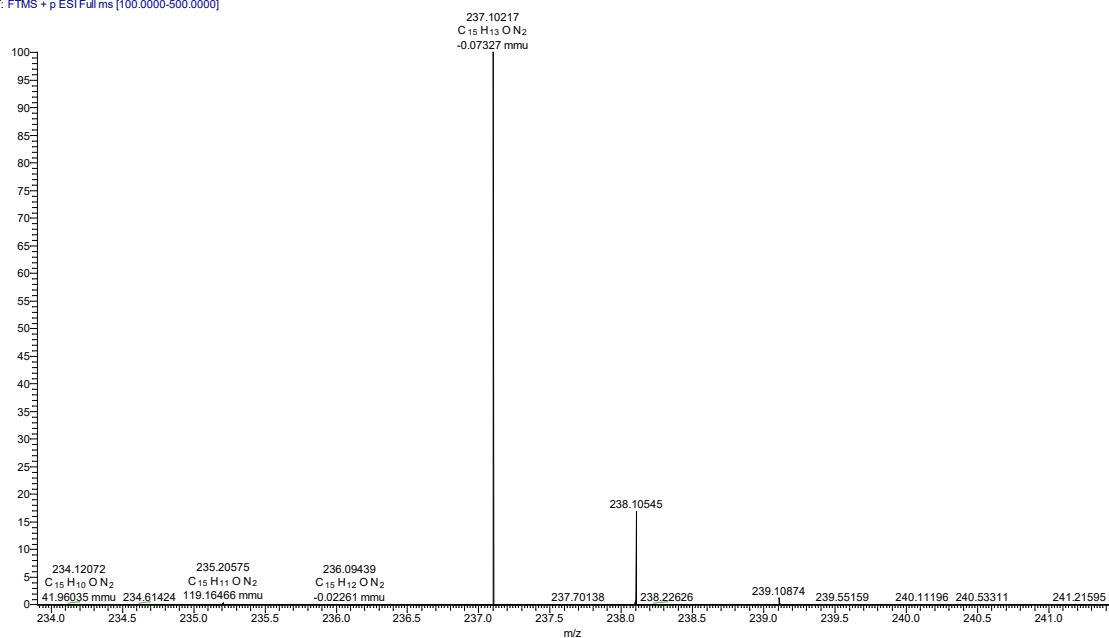
SK47 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 3.53E8  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-700.0000]



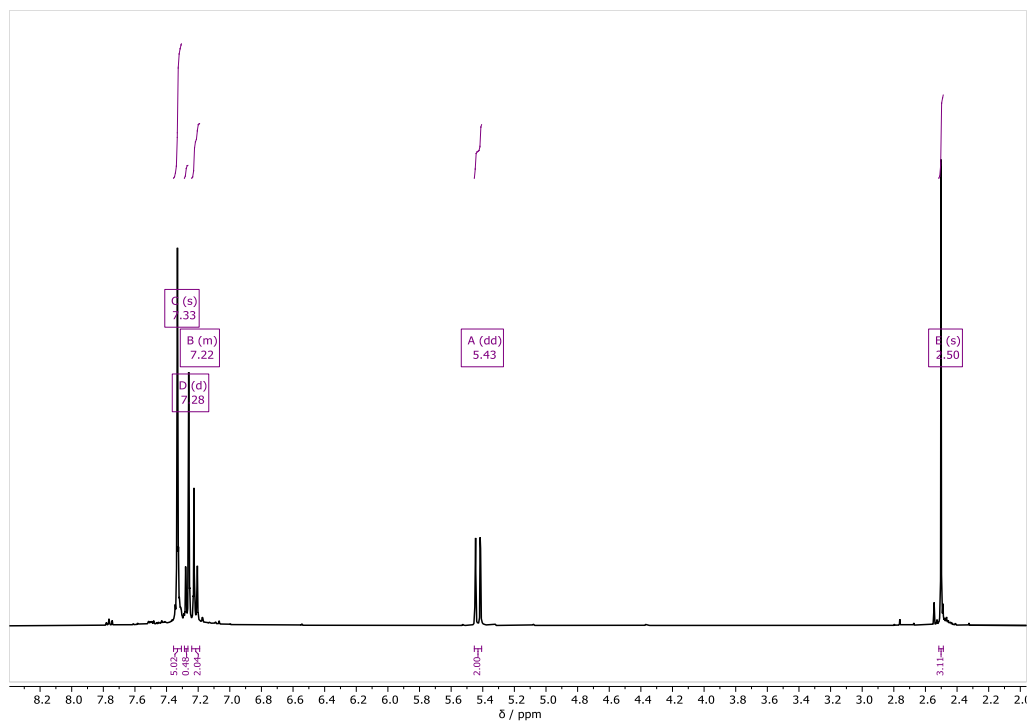
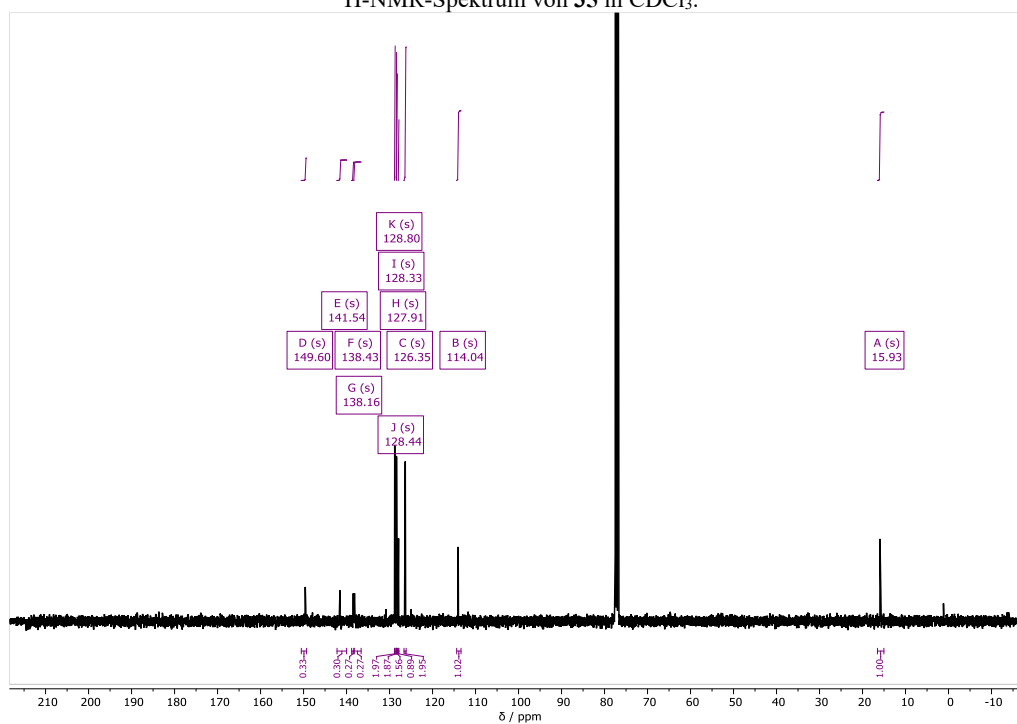
## Verbindung 34



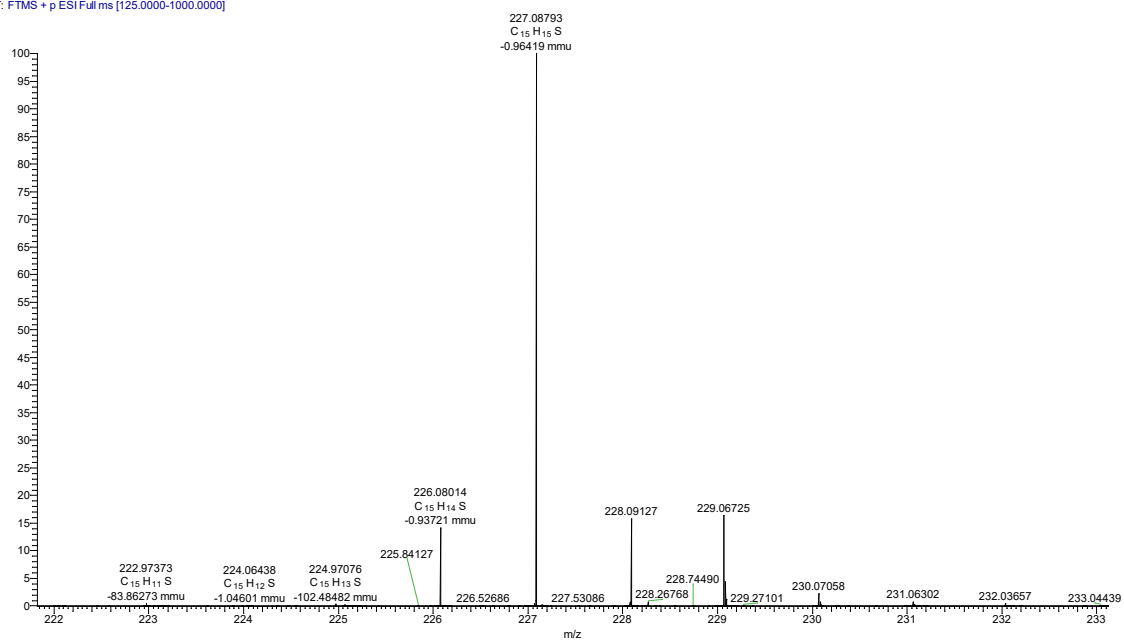
SK48 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 2.68E9  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-500.0000]



## Verbindung 35

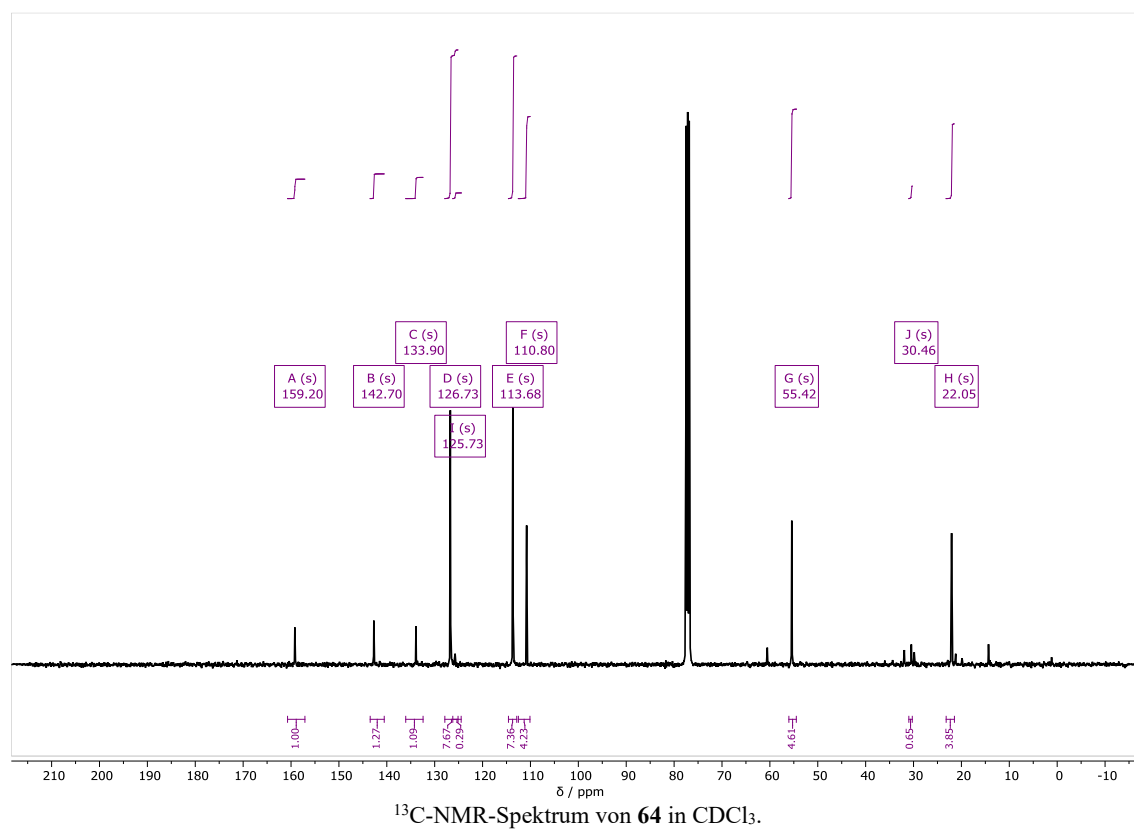
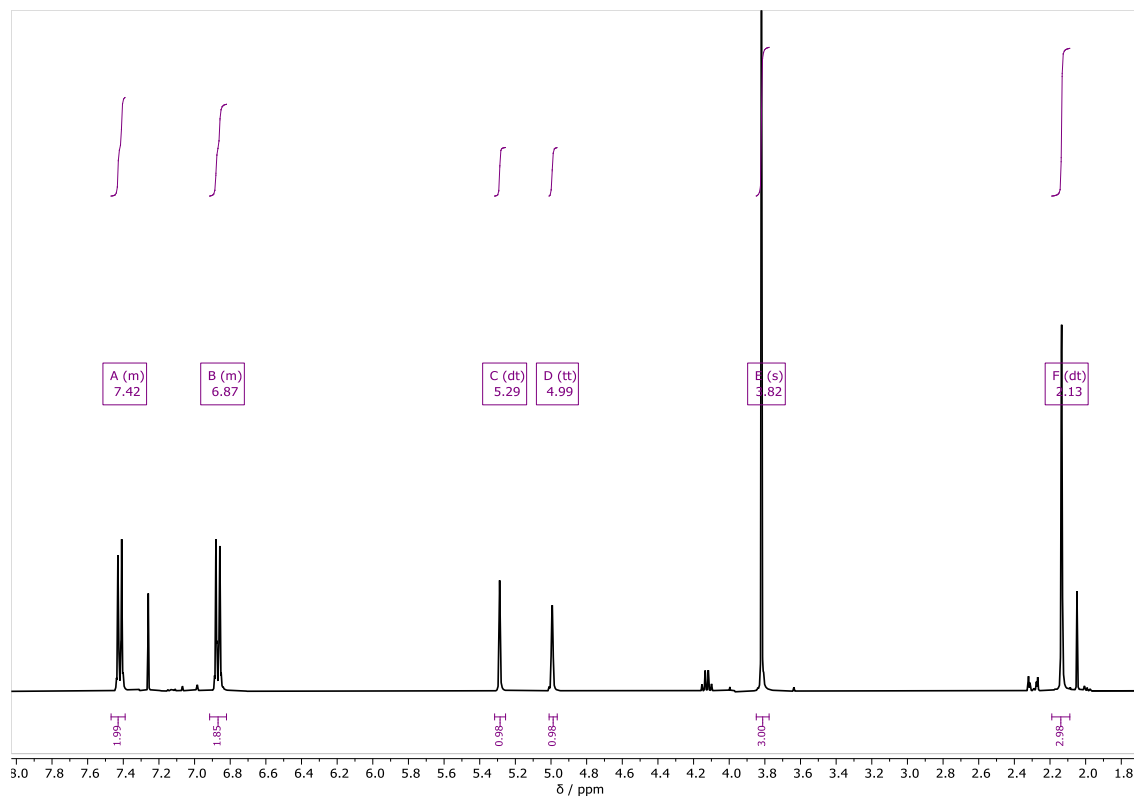
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **35** in  $\text{CDCl}_3$ . $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **35** in  $\text{CDCl}_3$ .

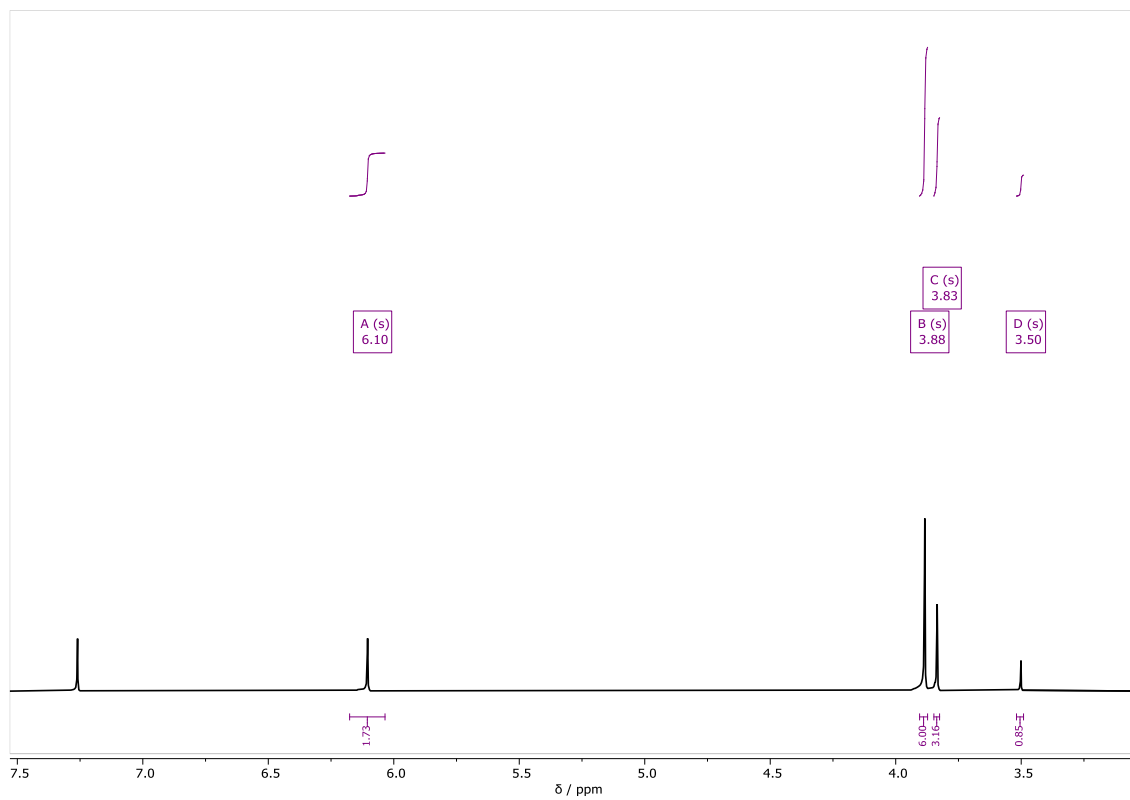
SK19.1 #1-20 RT: 0.02-0.36 AV: 20 NL: 1.75E7  
T. FTMS + p ESI Full ms [125.0000-1000.0000]



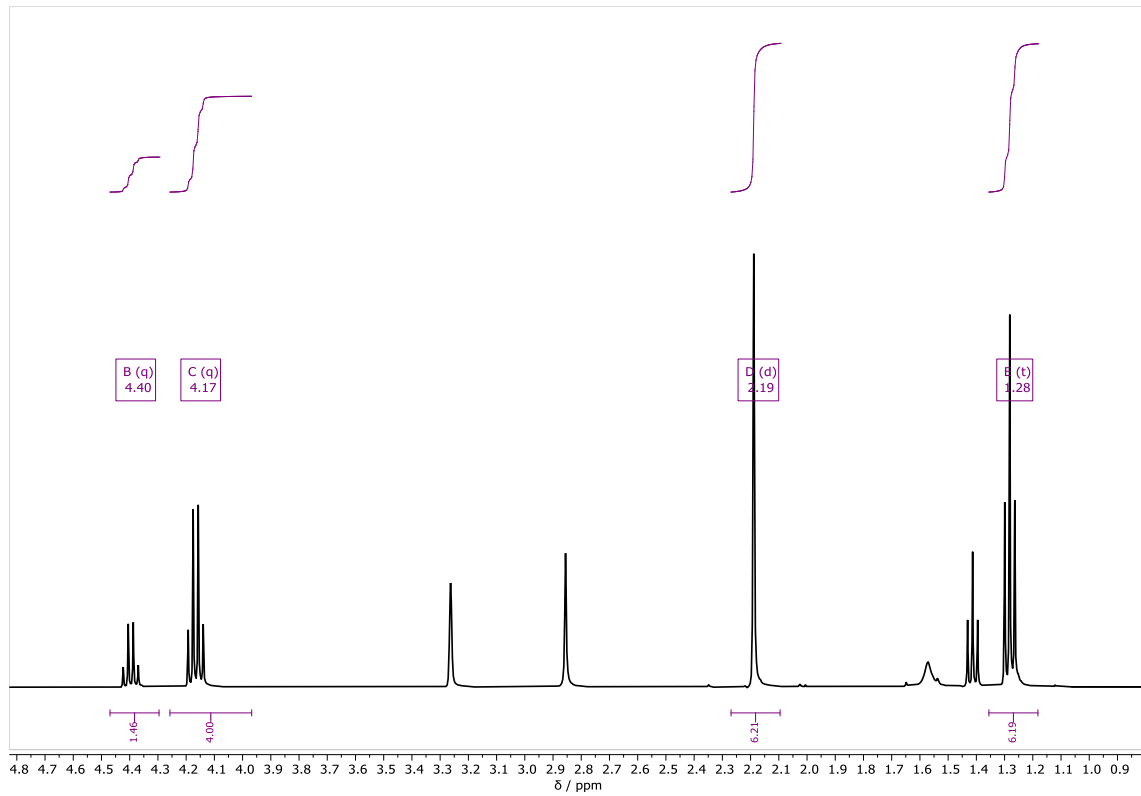
HR-ESI-Massenspektrum von **35**.

## Verbindung 64

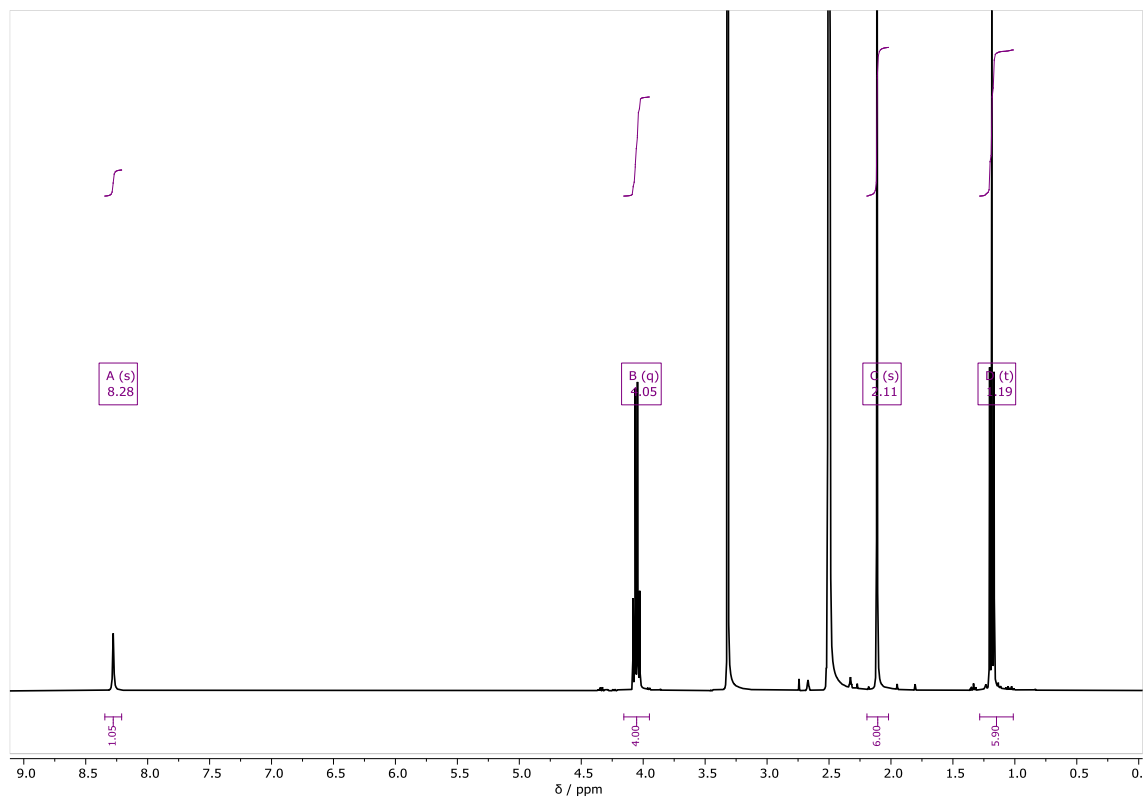


Verbindung **107**

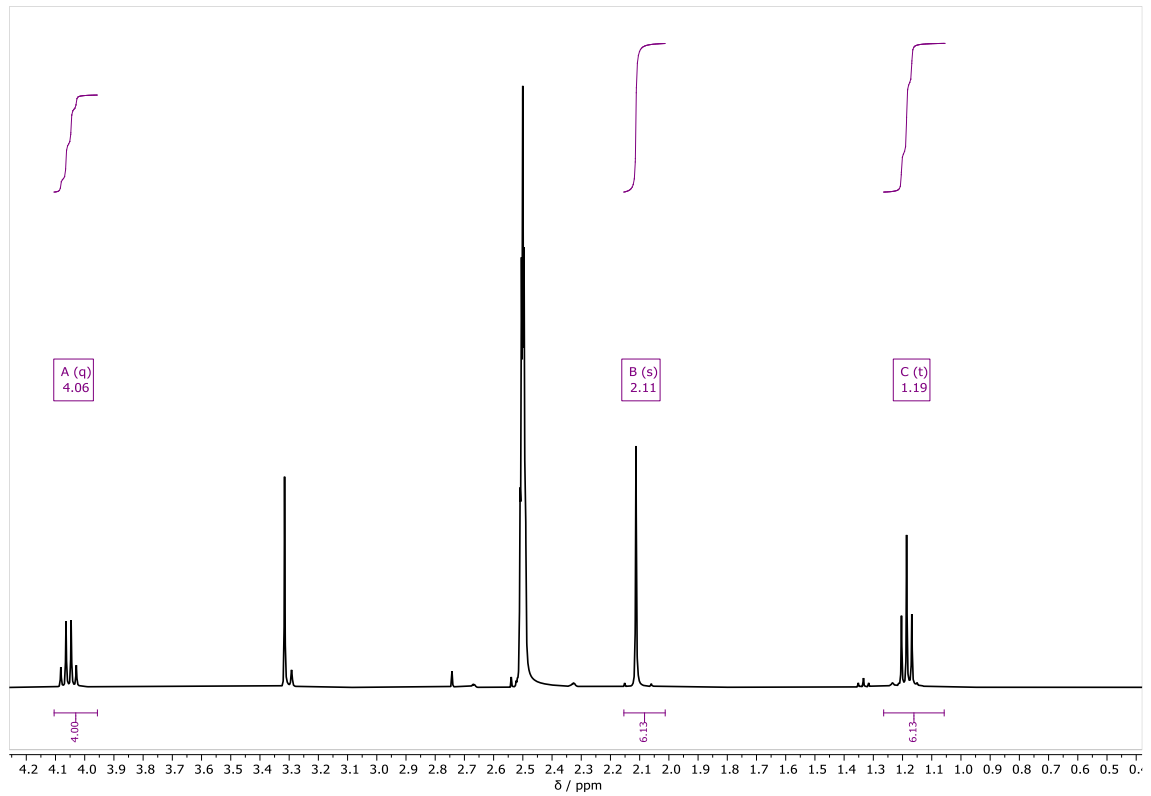
## Verbindung 114



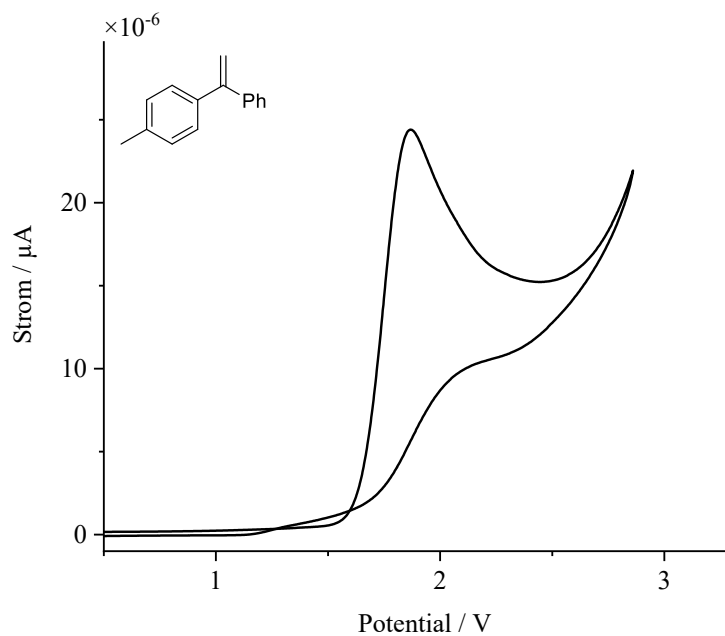
## Verbindung 115



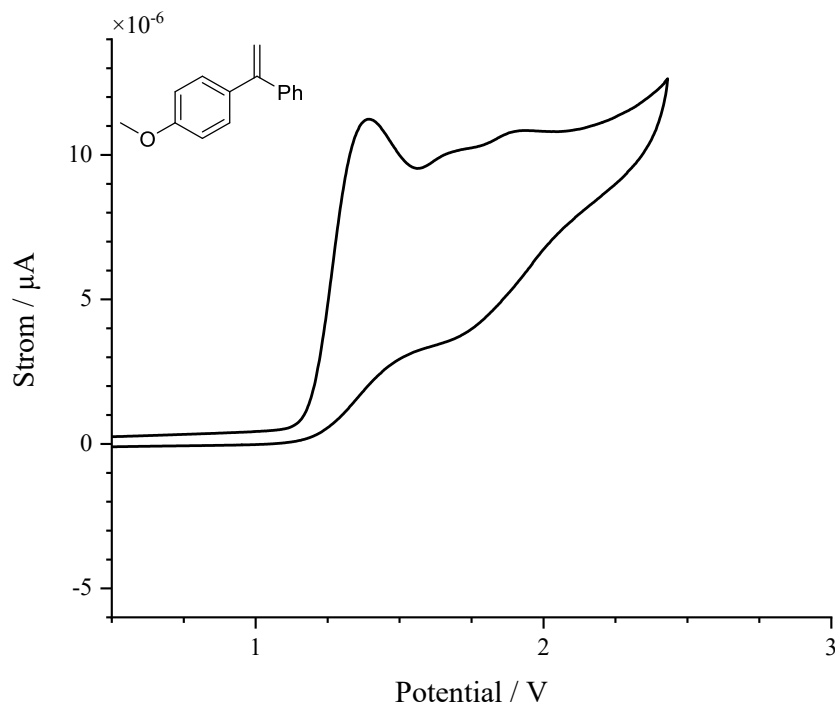
## Verbindung 116

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 116 in  $\text{DMSO-d}_6$ .

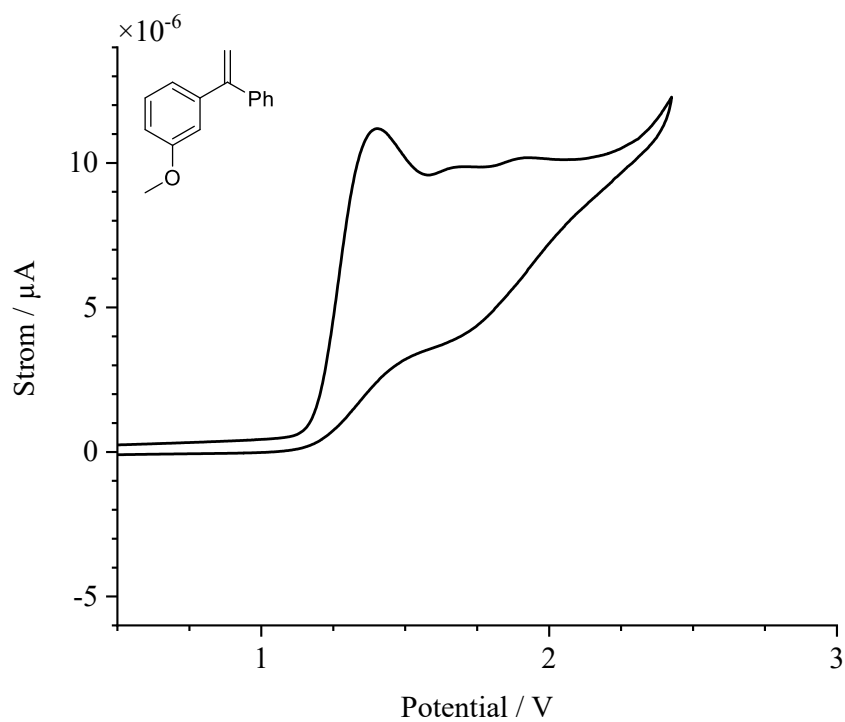
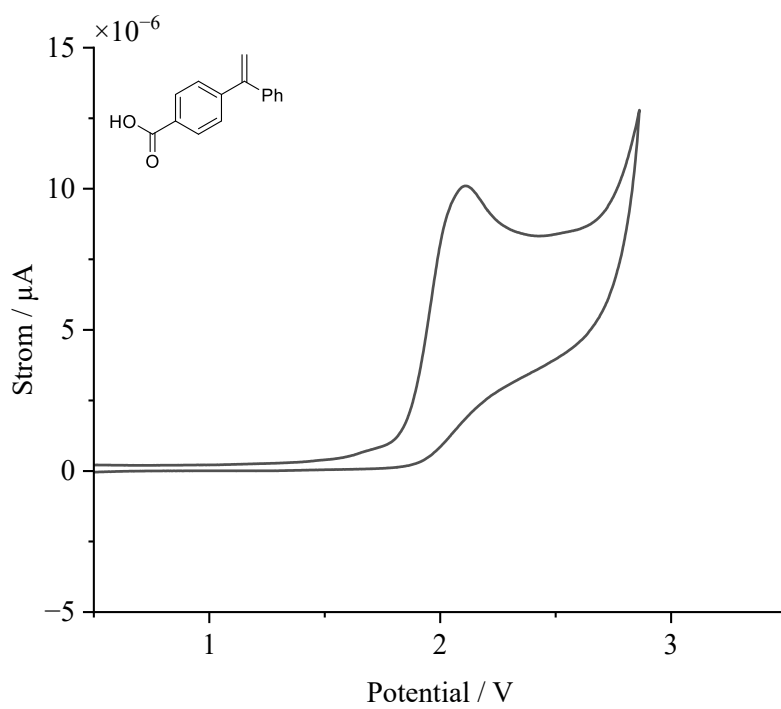
## 12.1.2 Cyclovoltammogramme der Ethylen-Derivate

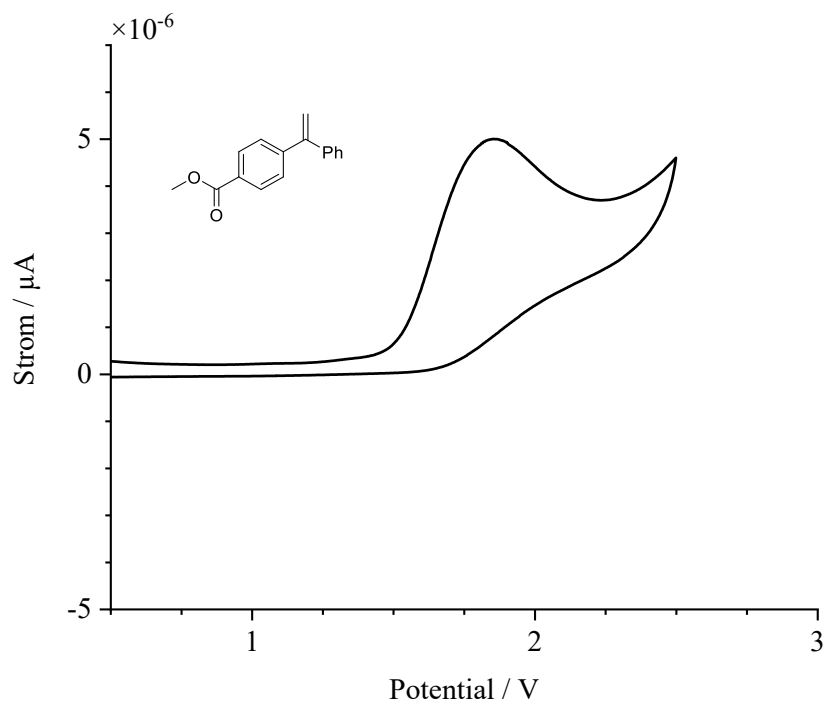


Cyclovoltammogramm von **53**. Referenzsystem Ferrocenium/Ferrocen, MeCN, 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

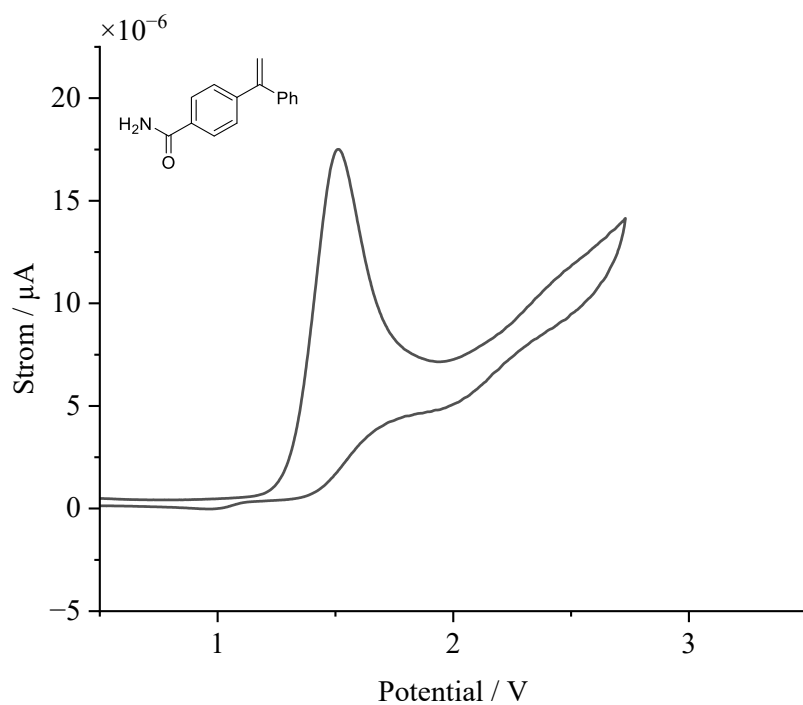


Cyclovoltammogramm von **54**.

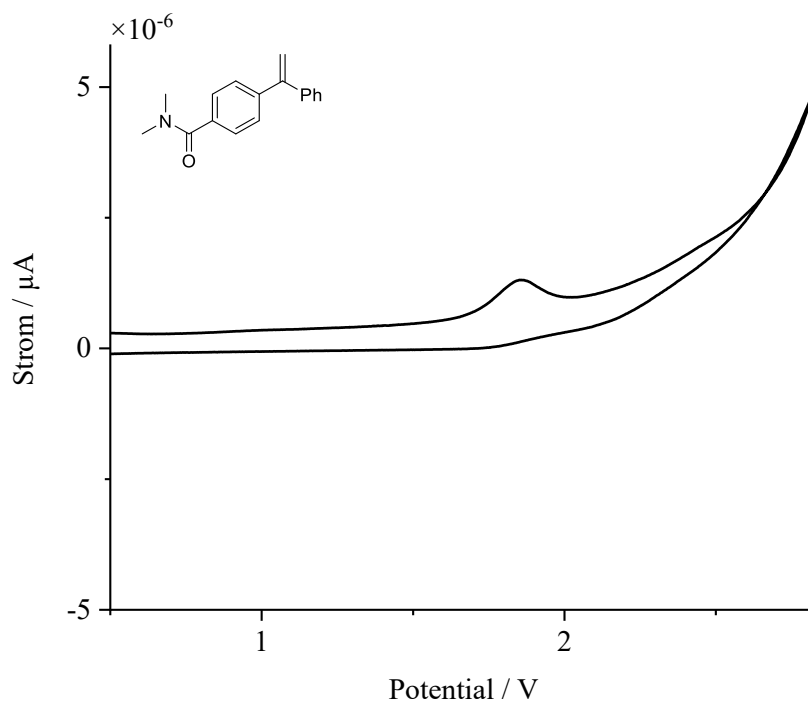
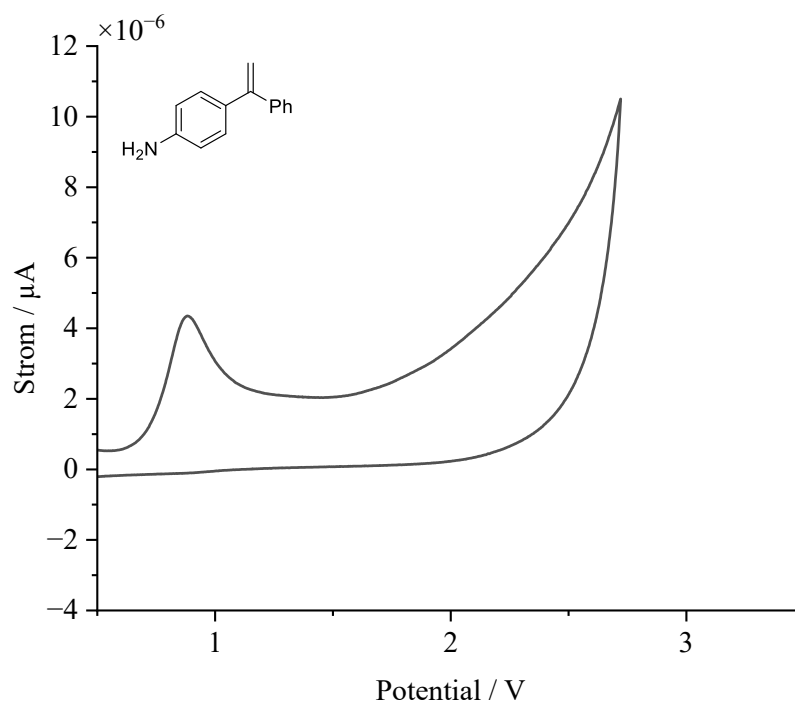
Cyclovoltammogramm von **55**.Cyclovoltammogramm von **43**.

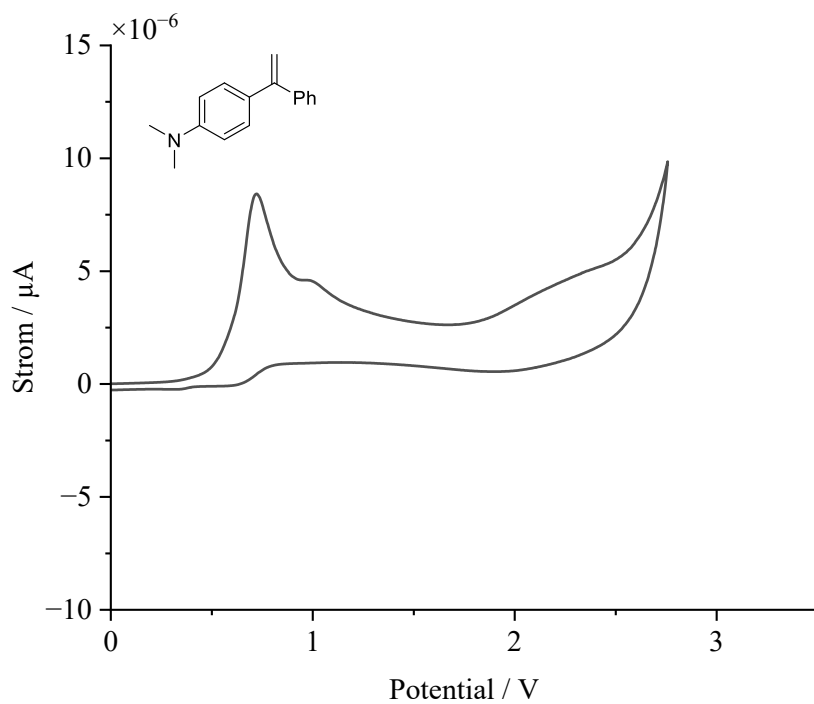
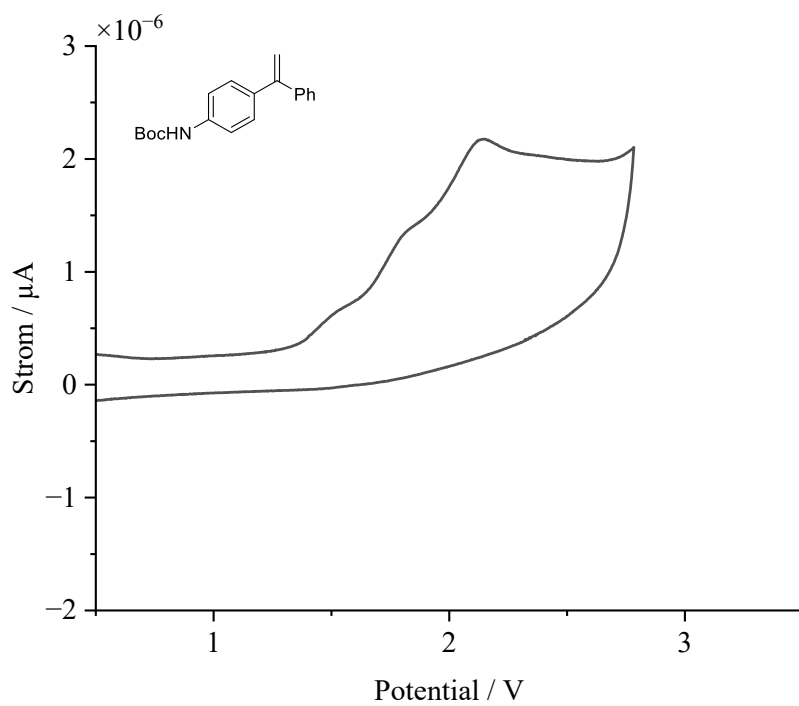


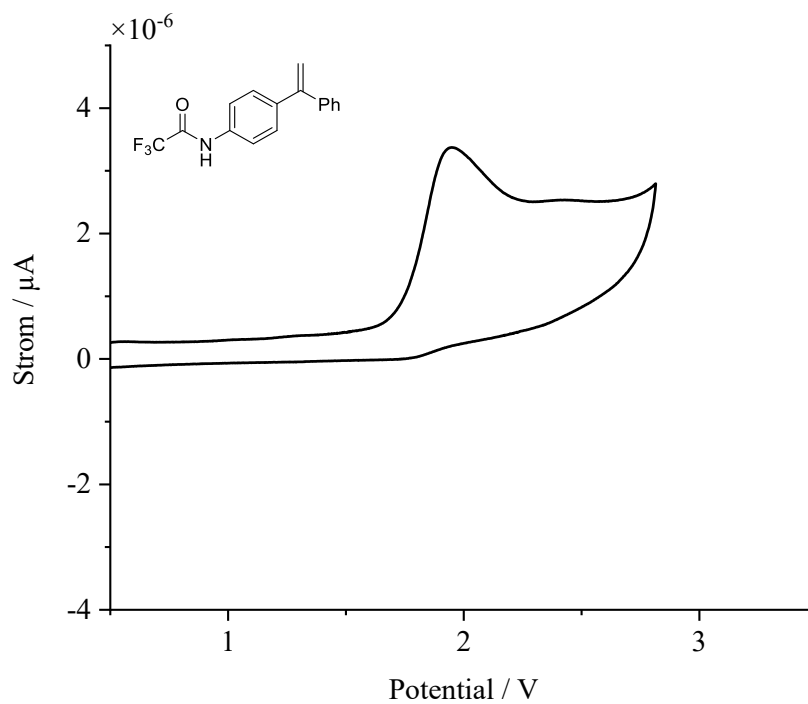
Cyclovoltammogramm von 44.



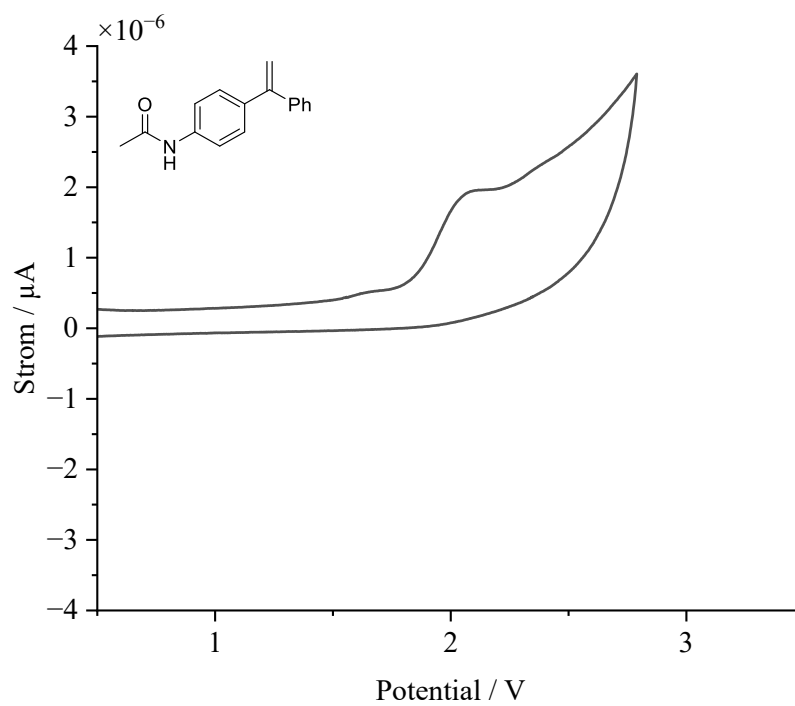
Cyclovoltammogramm von 36.

Cyclovoltammogramm von **19**.Cyclovoltammogramm von **1**.

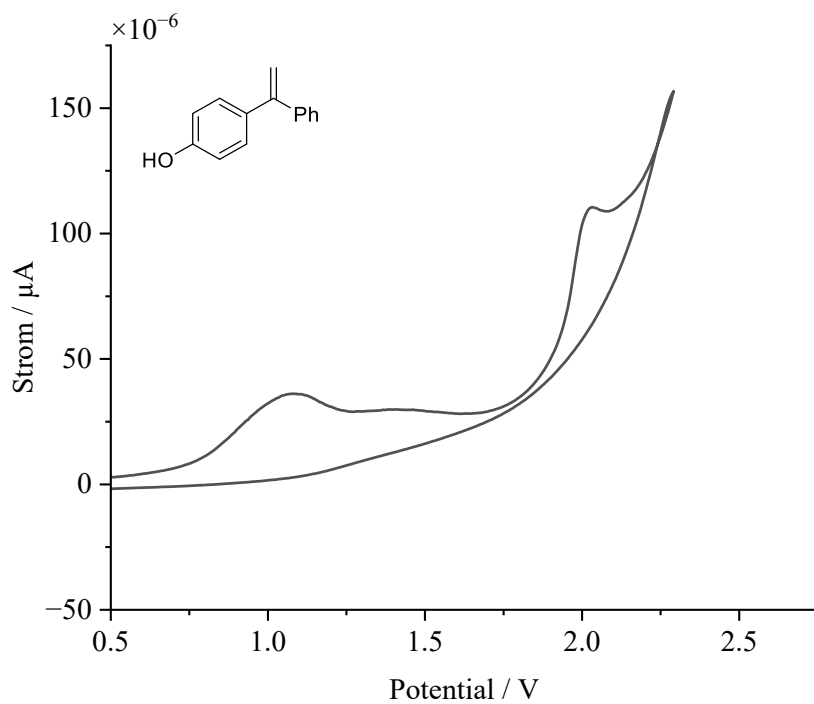
Cyclovoltammogramm von **38**.Cyclovoltammogramm von **3**.



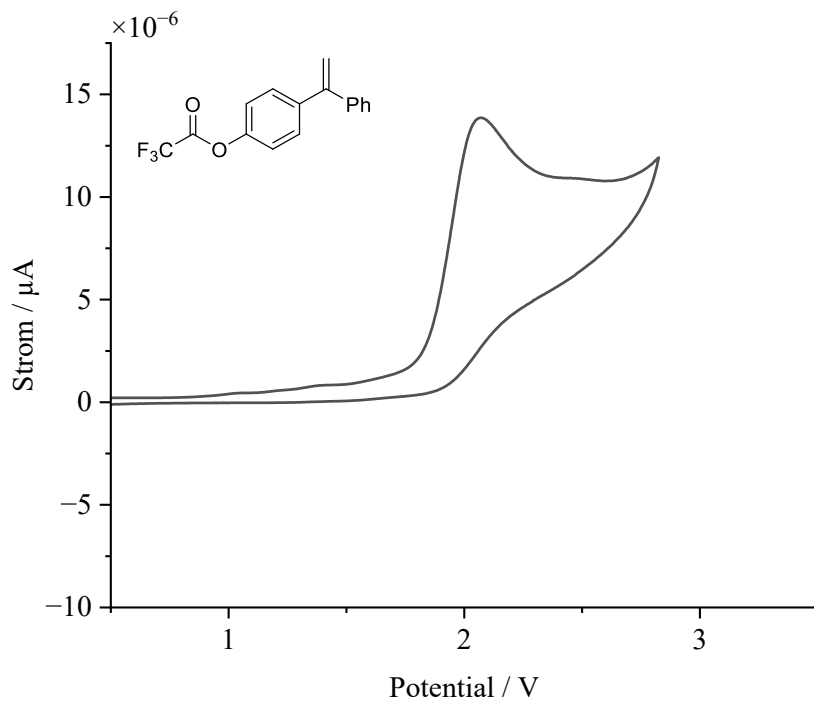
Cyclovoltammogramm von 4.



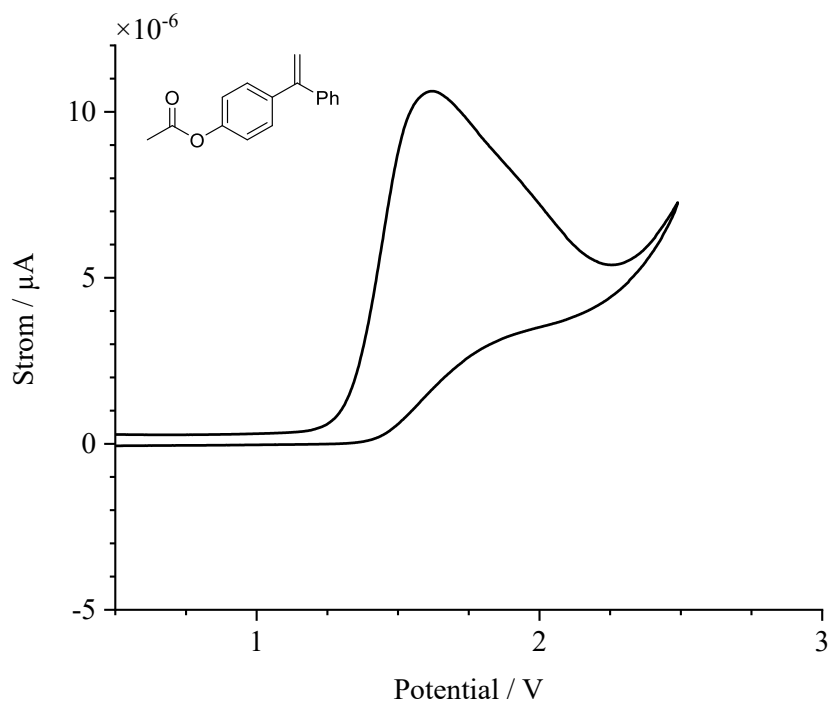
Cyclovoltammogramm von 35.



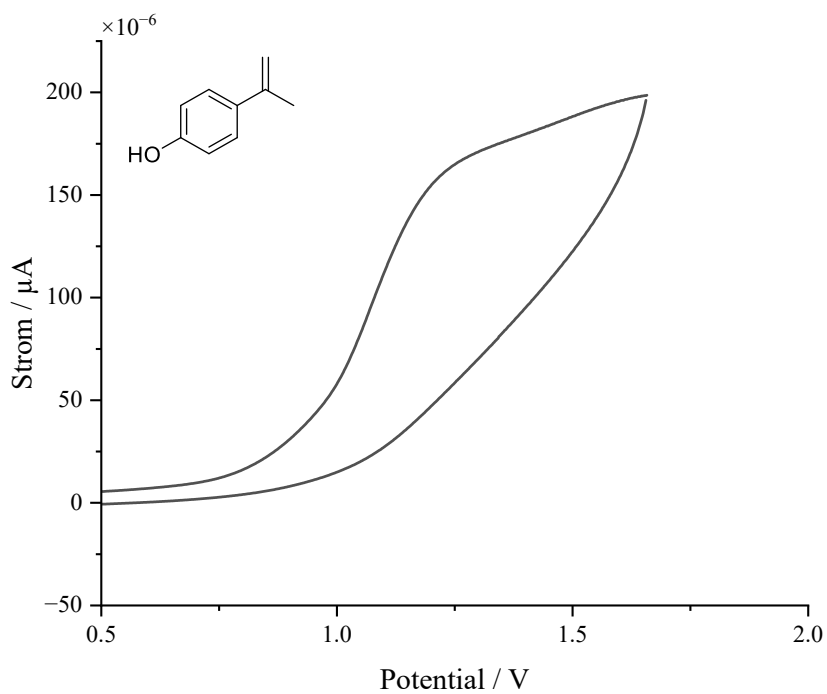
Cyclovoltammogramm von 11.



Cyclovoltammogramm von 13.



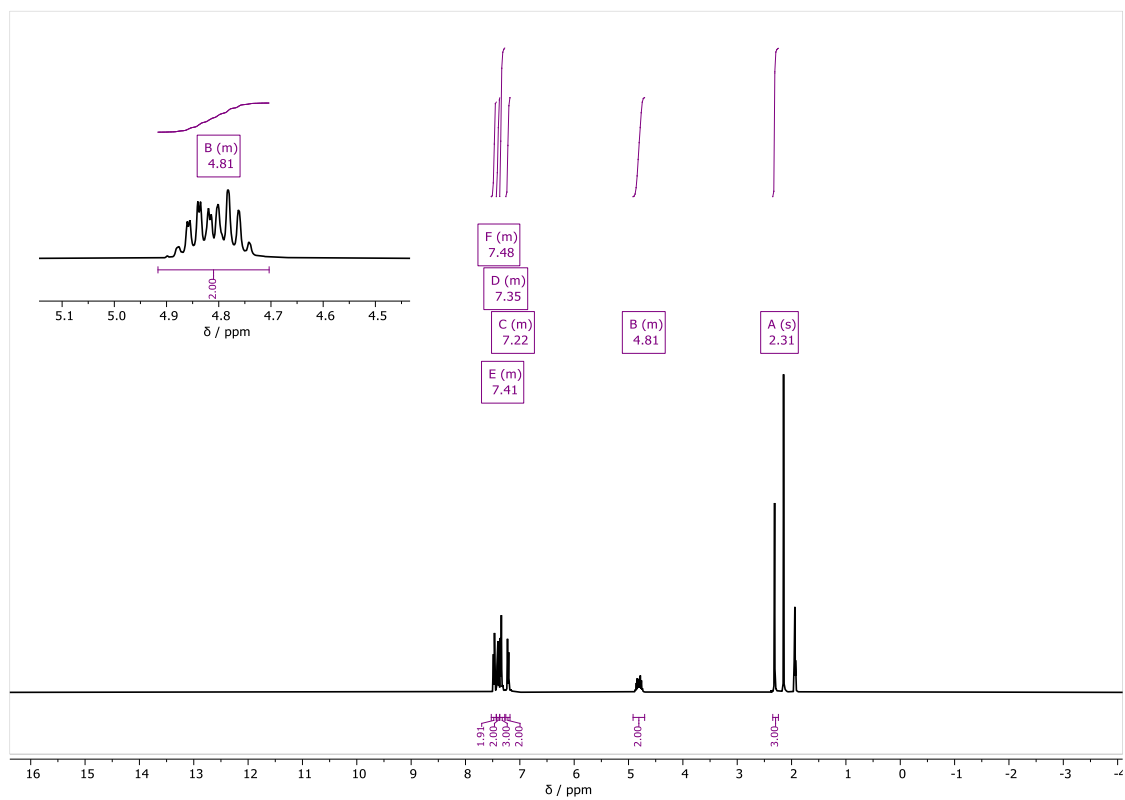
Cyclovoltammogramm von 37.

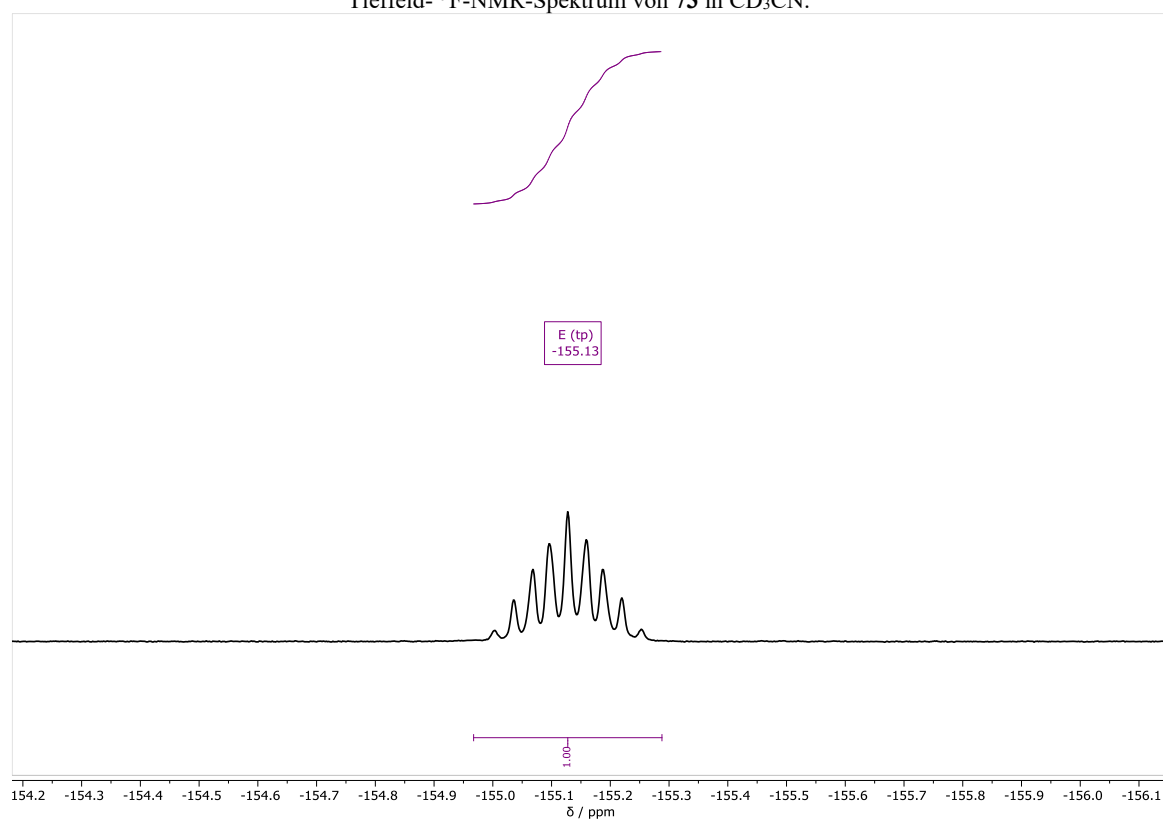
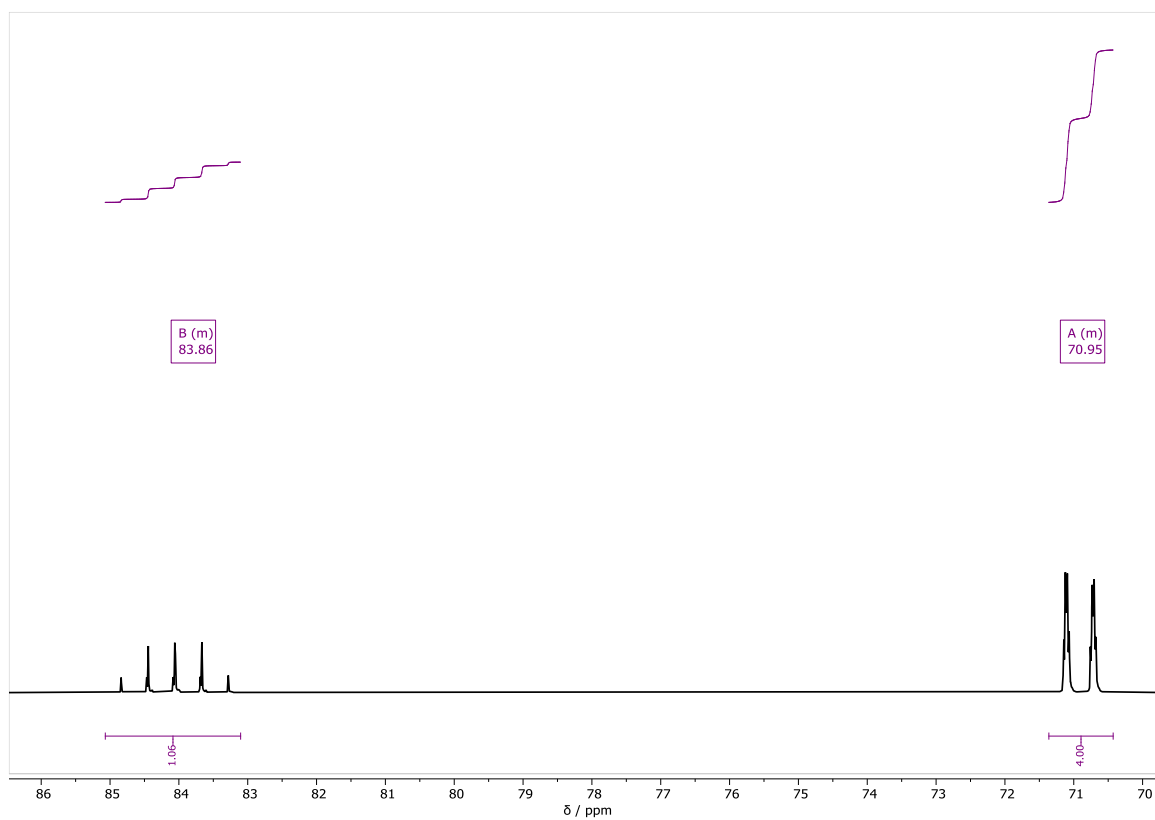


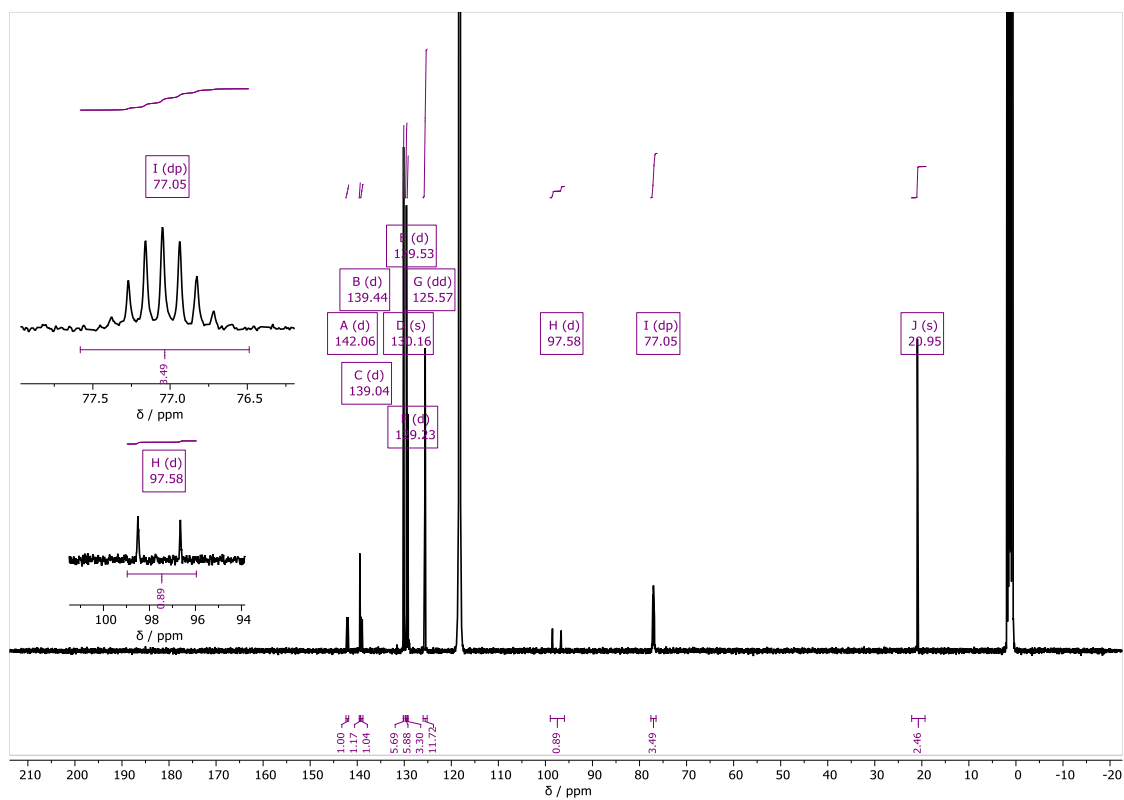
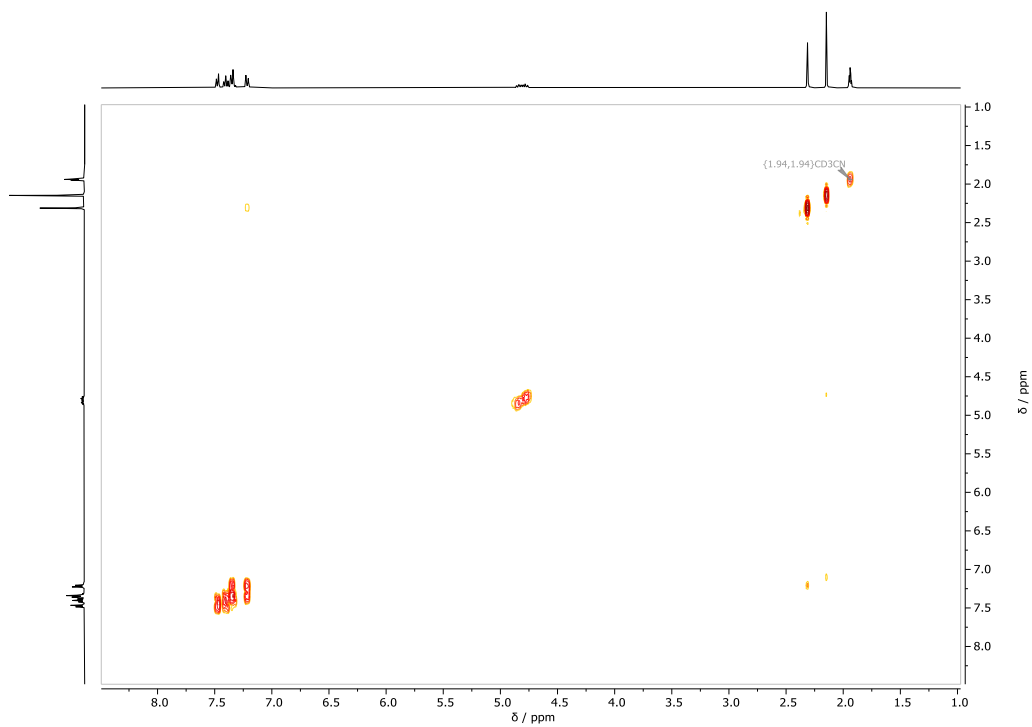
Cyclovoltammogramm von 41.

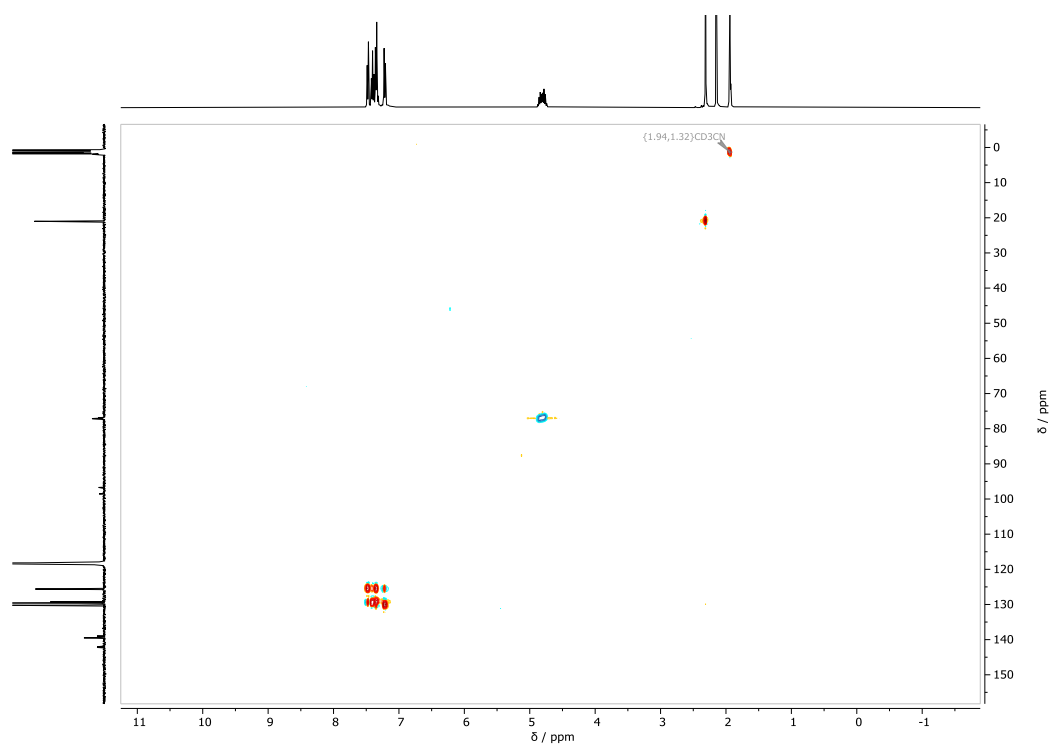
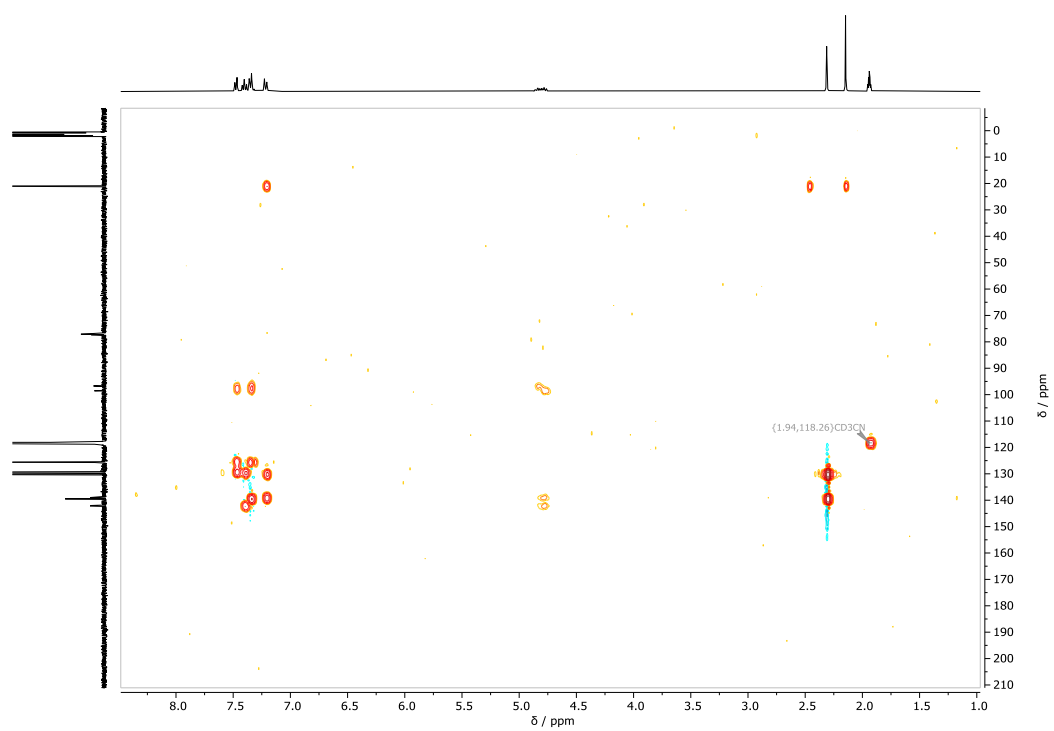
### 12.1.3 SF<sub>5</sub>-Verbindungen

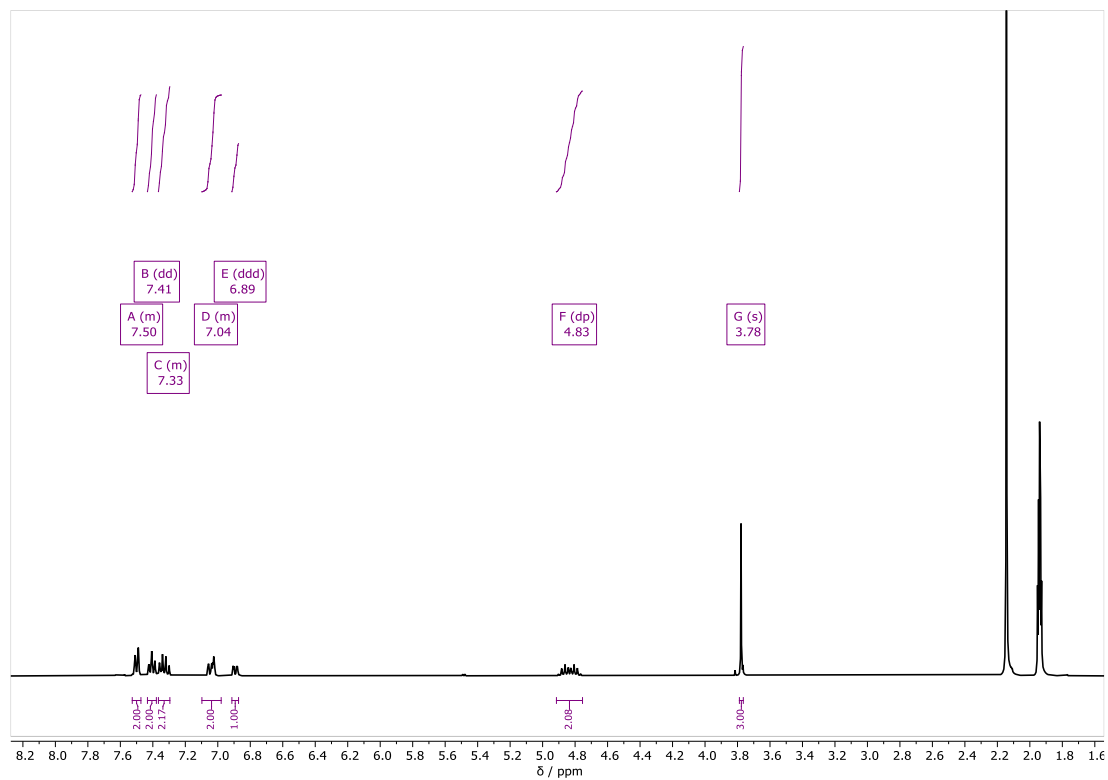
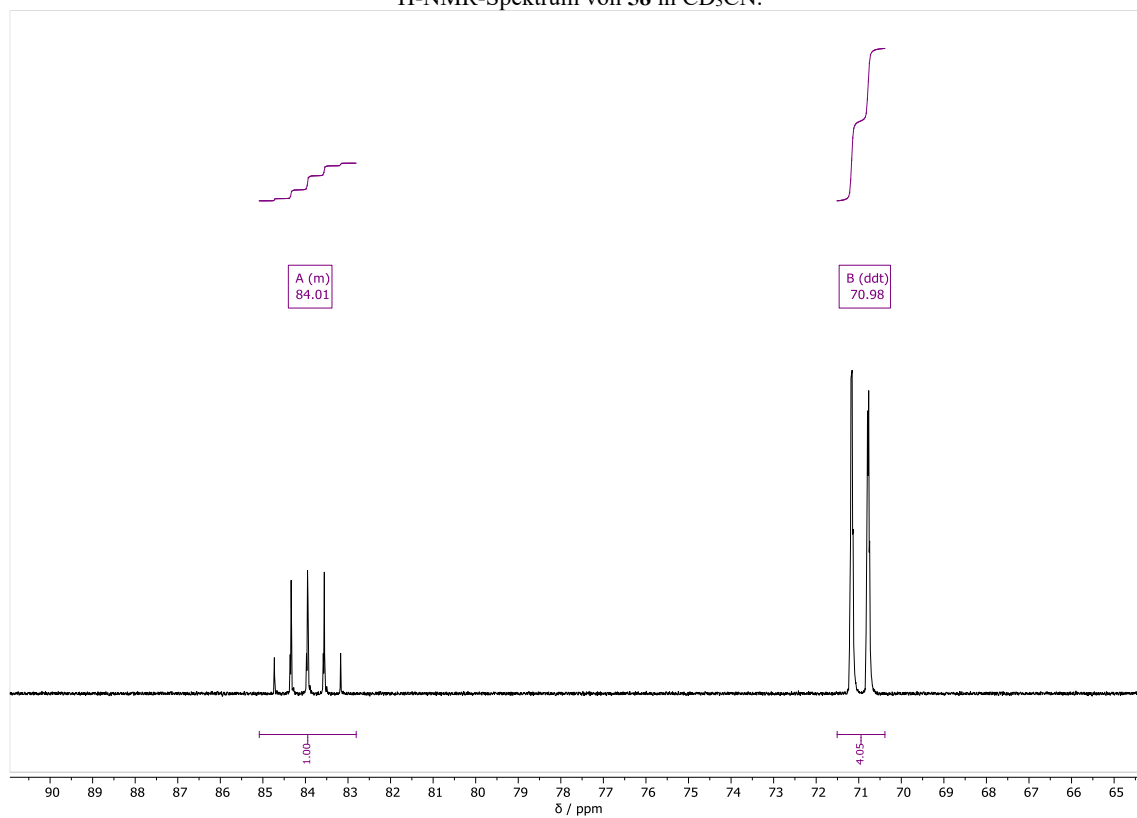
#### Pentafluoro(2-fluoro-2-phenyl-2-(p-tolyl)ethyl)-λ<sup>6</sup>-sulfan (**73**)

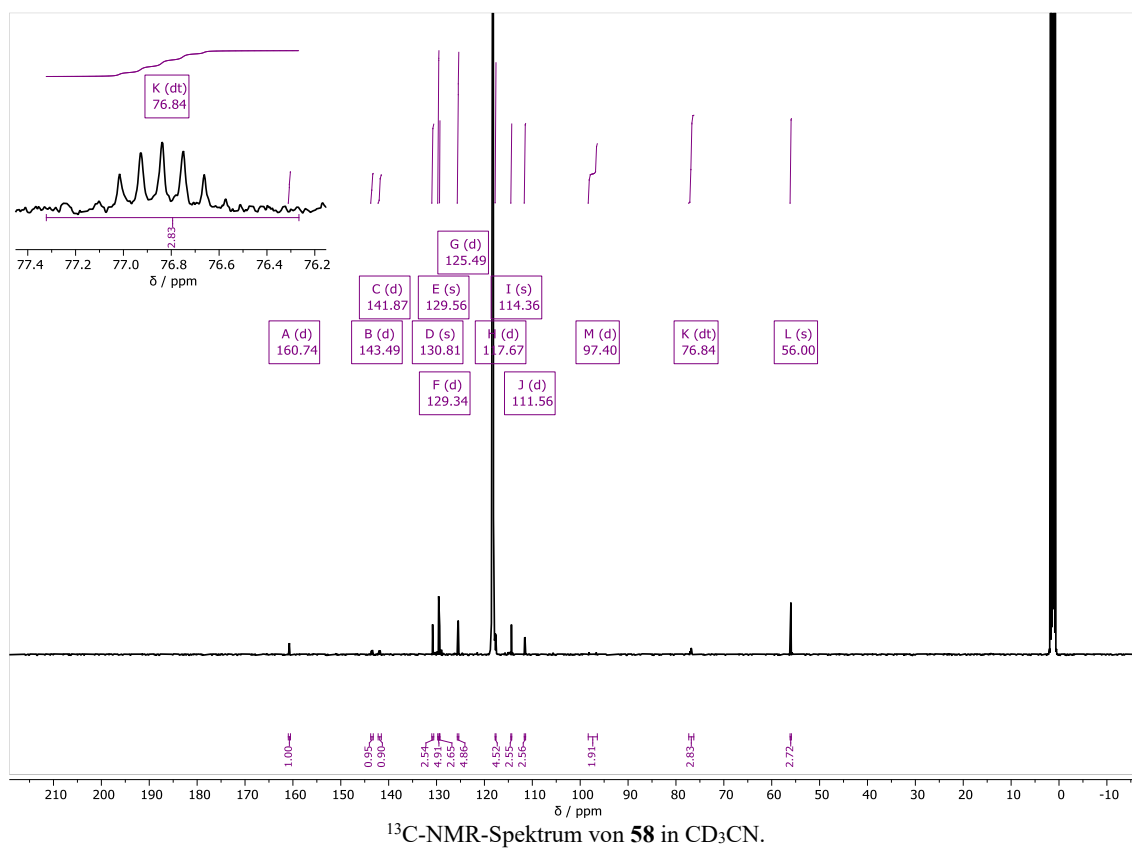
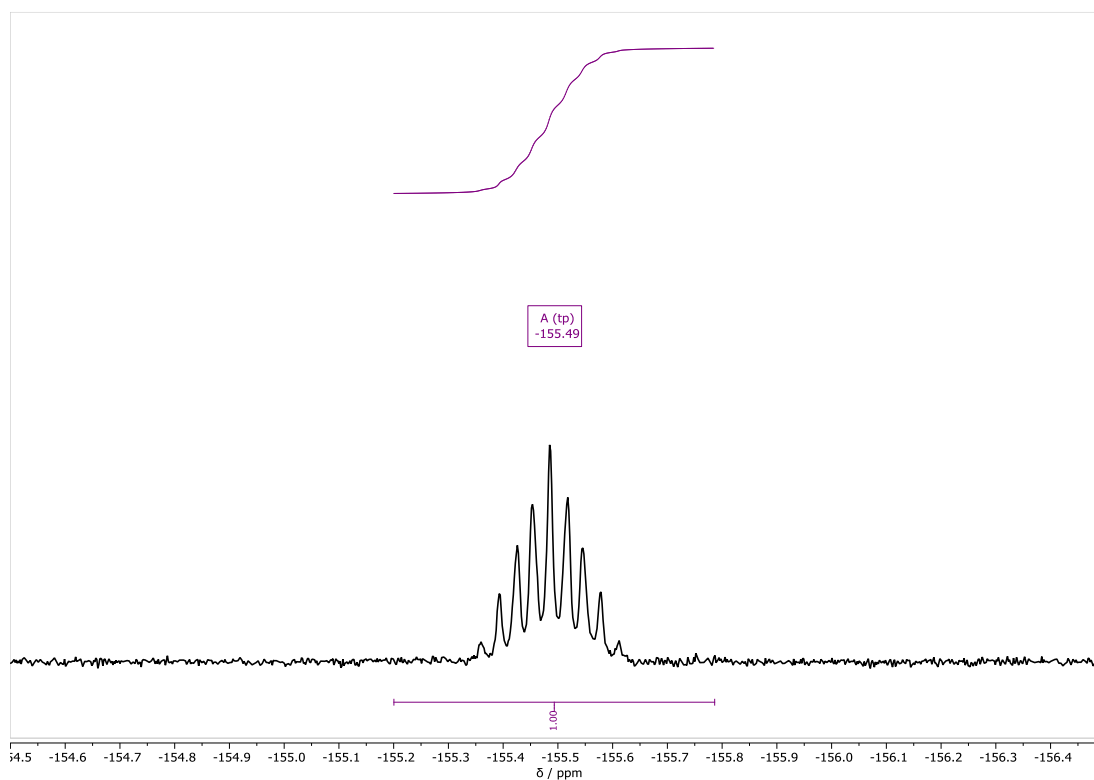


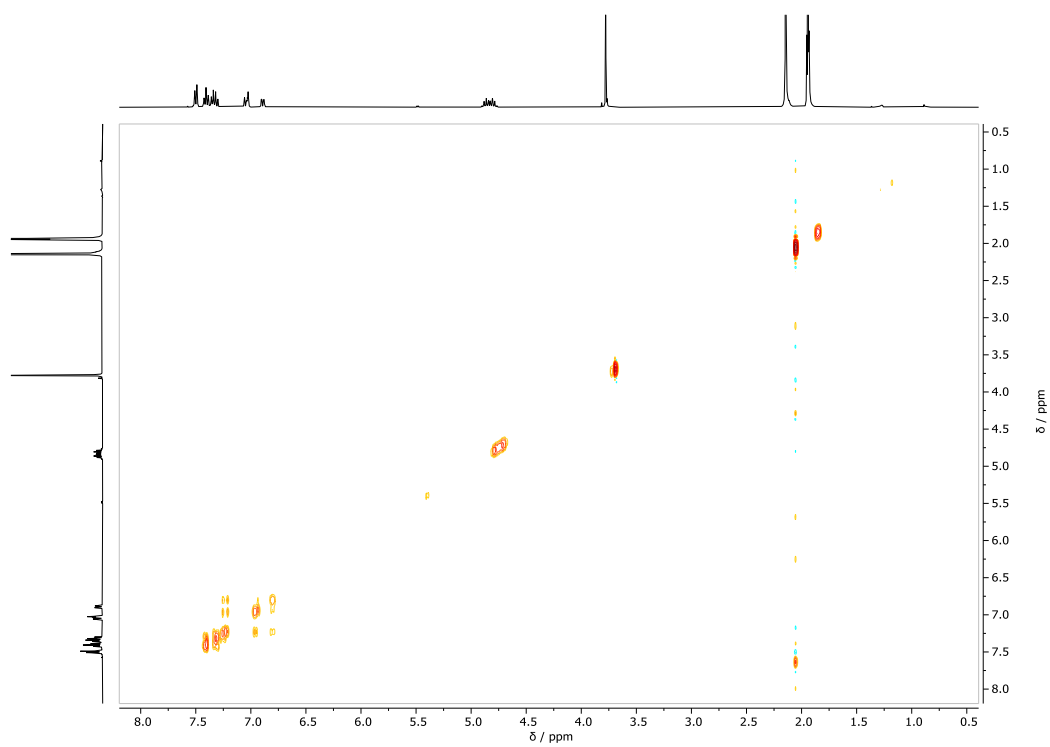


 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **73** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR Spektrum von **73** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

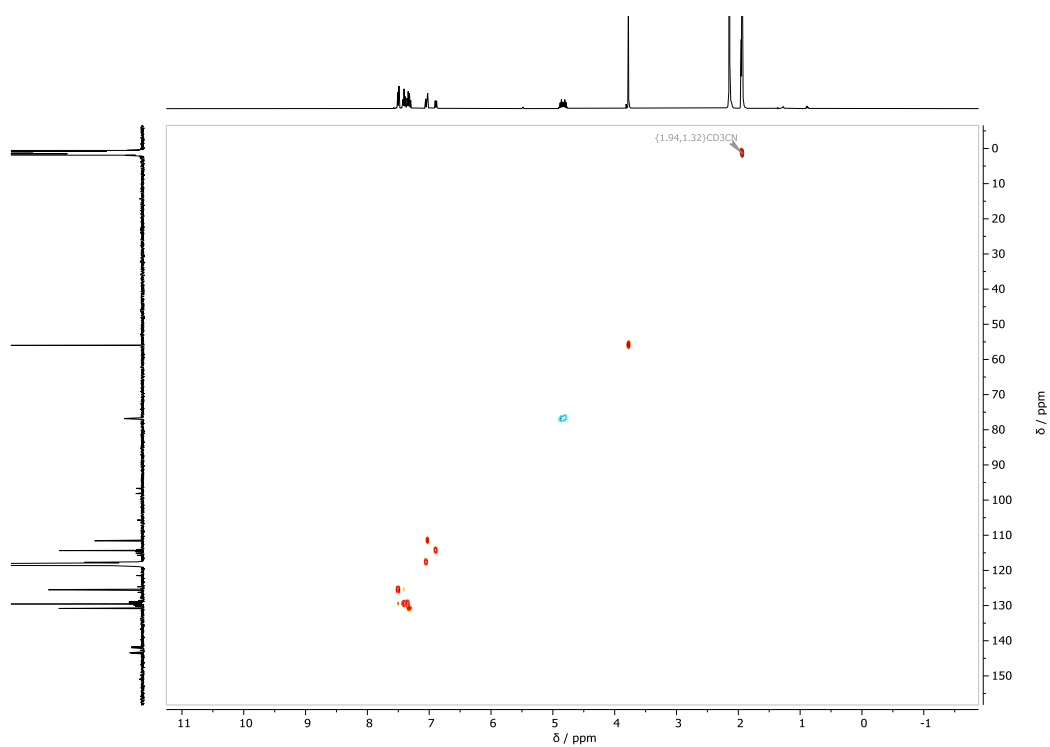
 $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HSQC-NMR Spektrum von **73** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum von **73** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

**Pentafluoro(2-fluoro-2-(3-methoxyphenyl)-2-phenylethyl)- $\lambda^6$ -sulfan (58)** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **58** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .Tieffeld- $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von **58** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

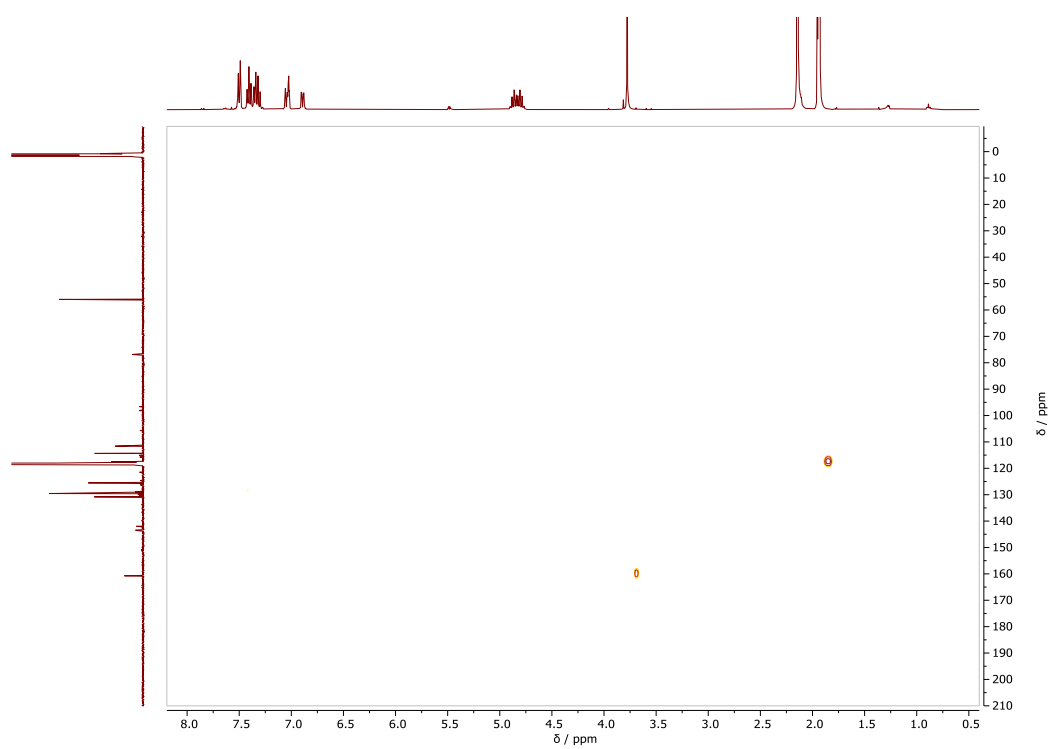




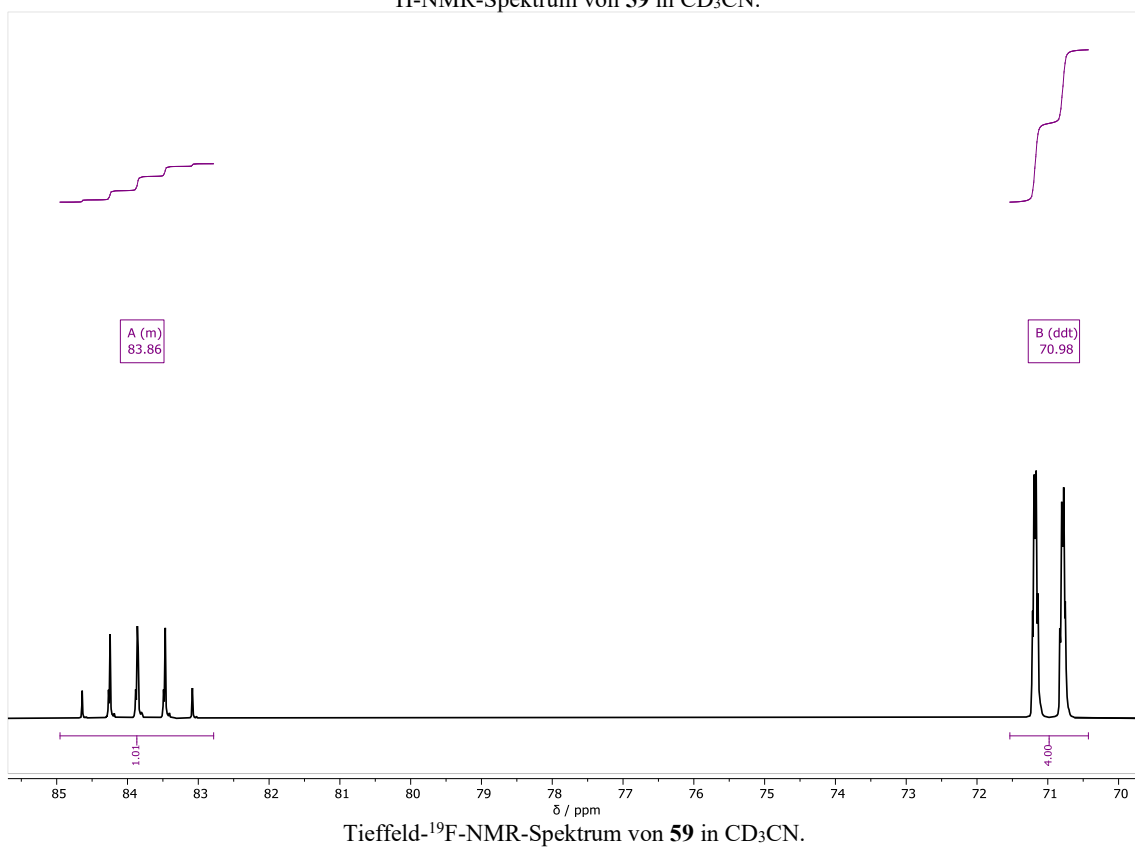
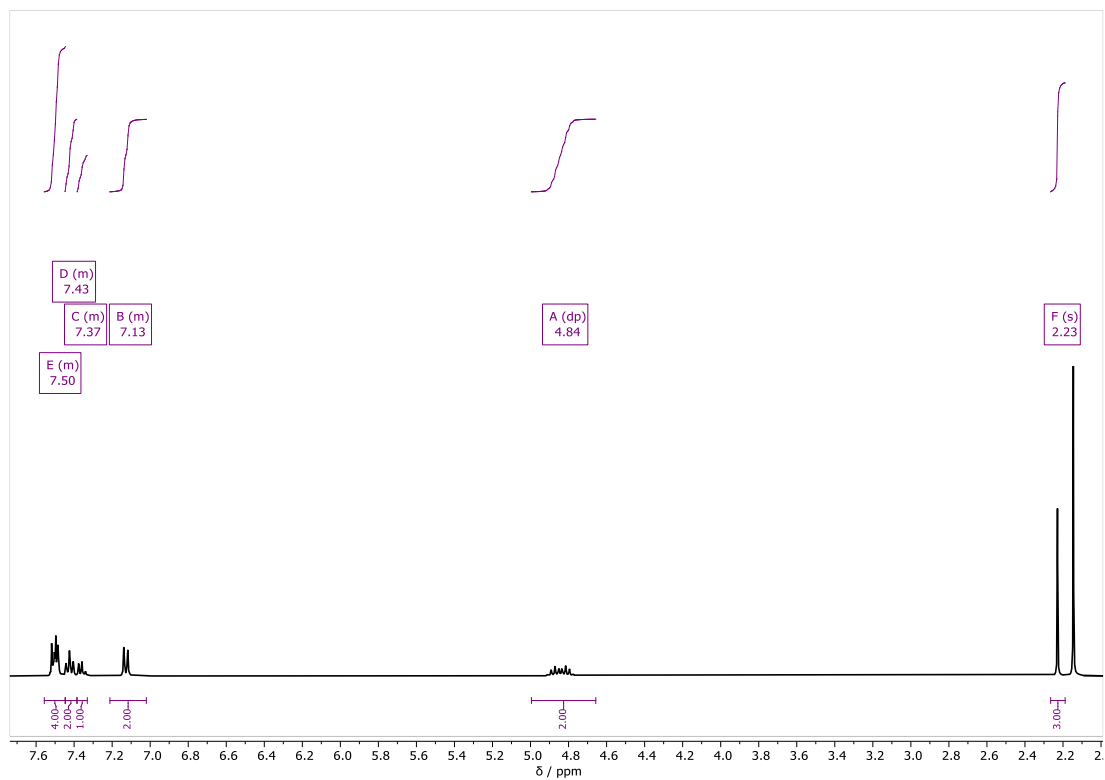
$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum von **58** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

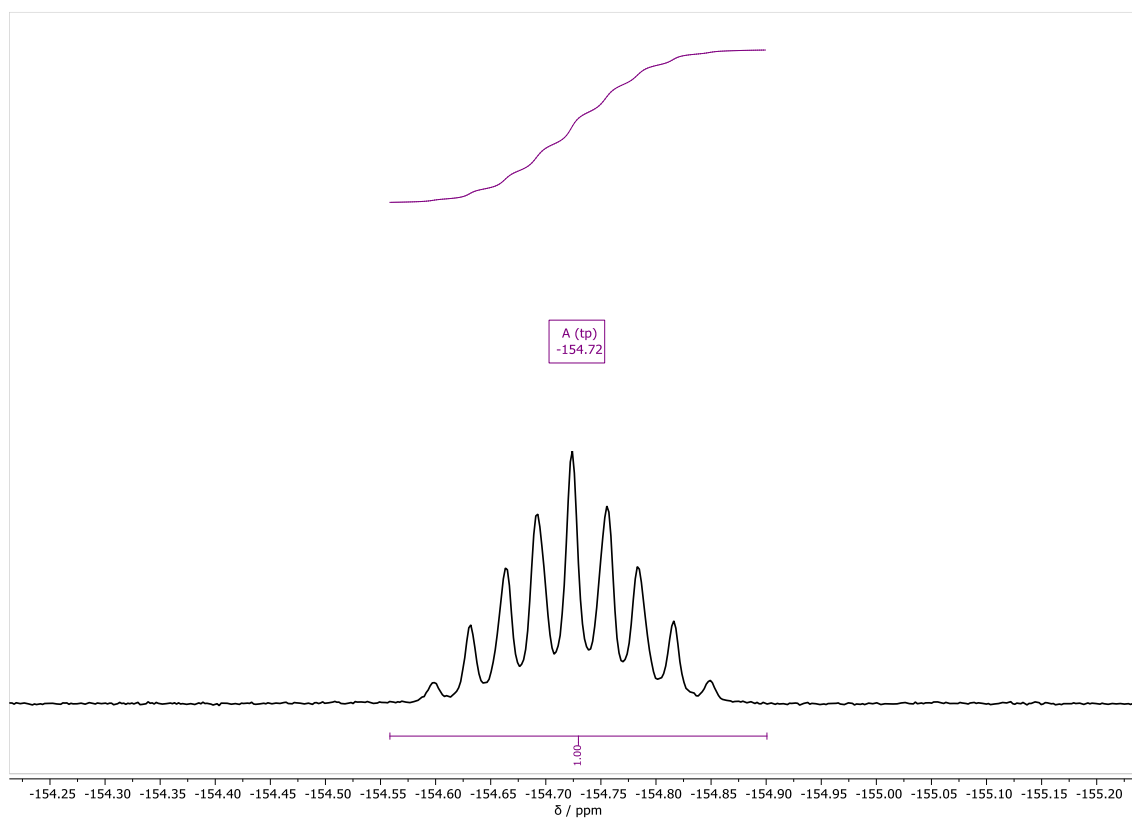
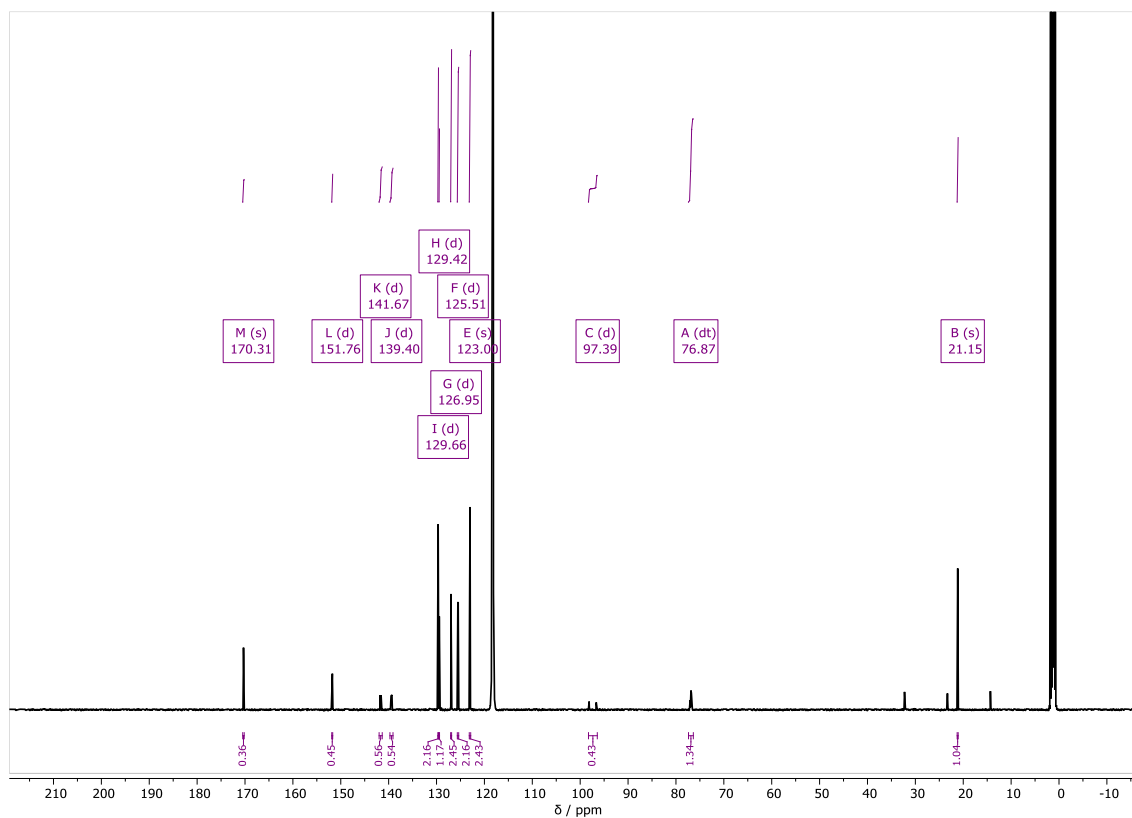


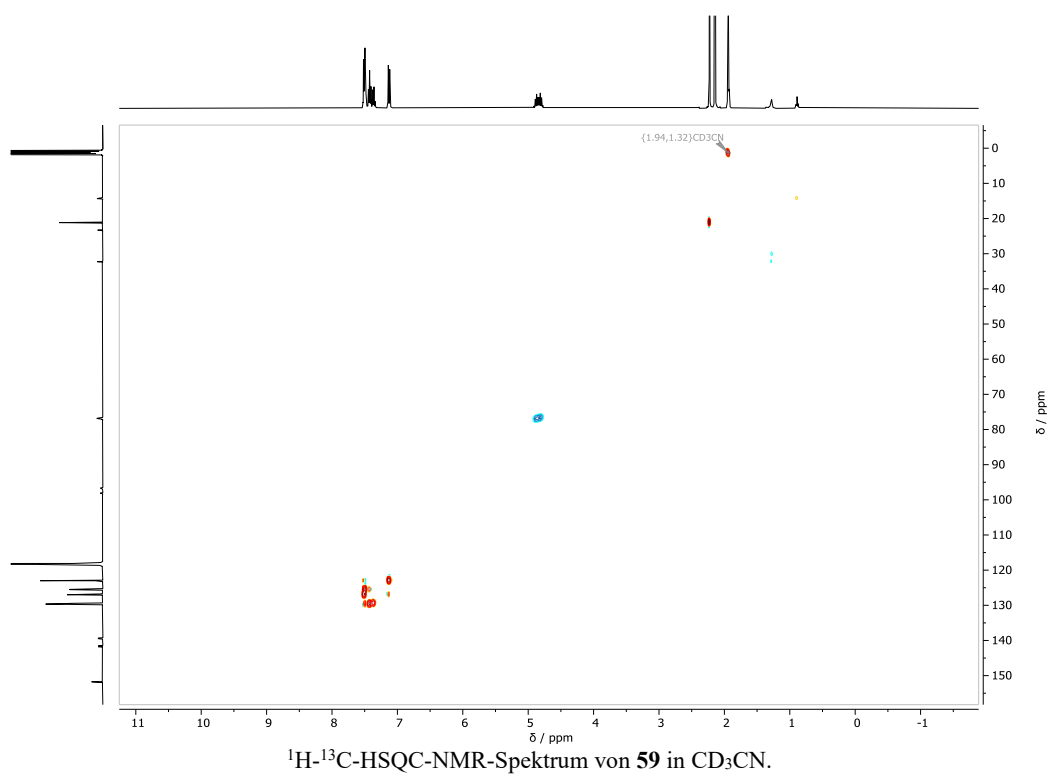
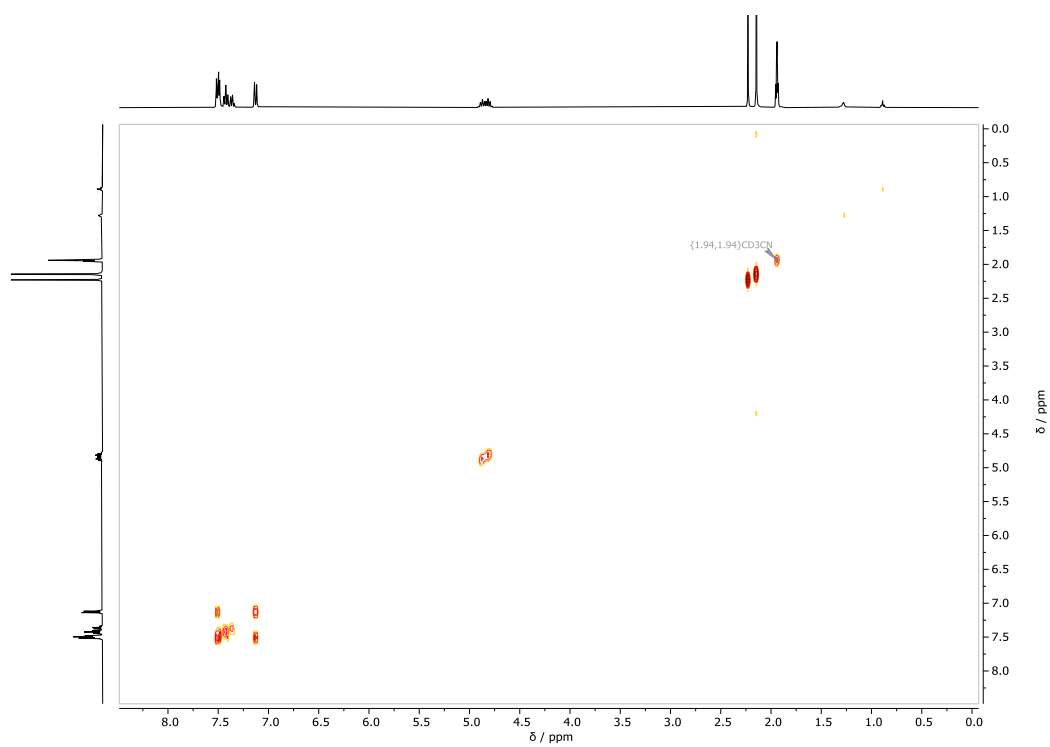
$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektrum von **58** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

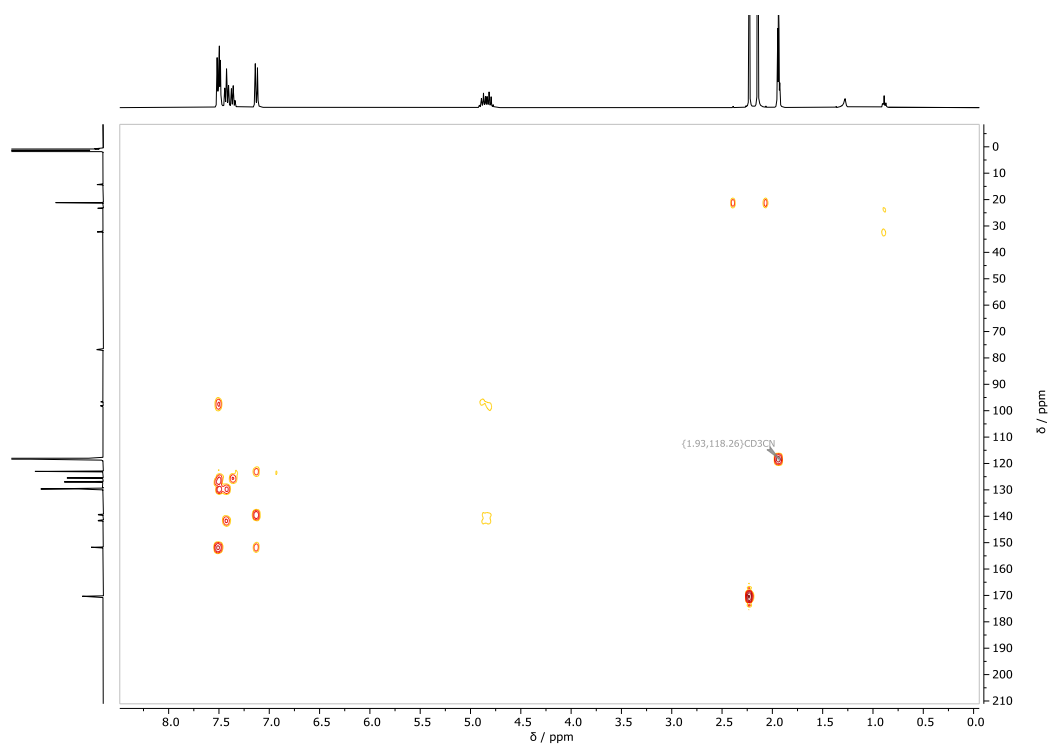


$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum von **58** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

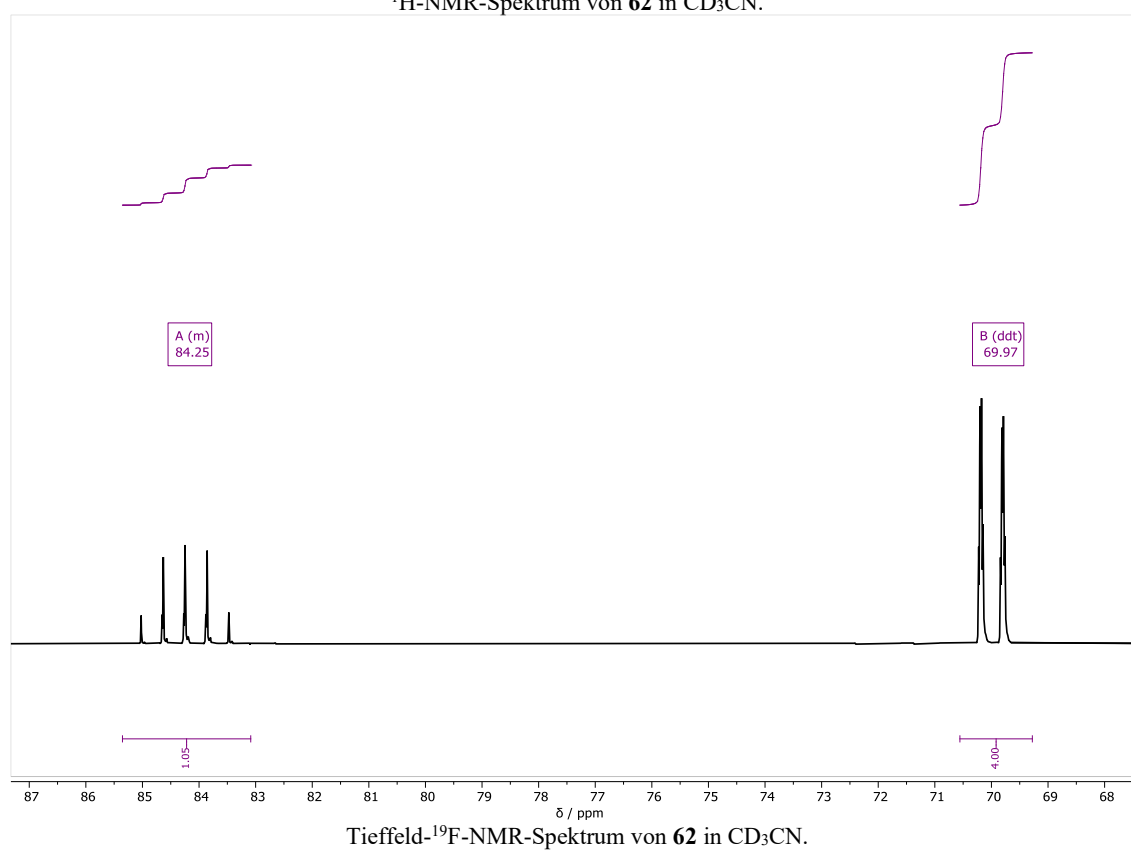
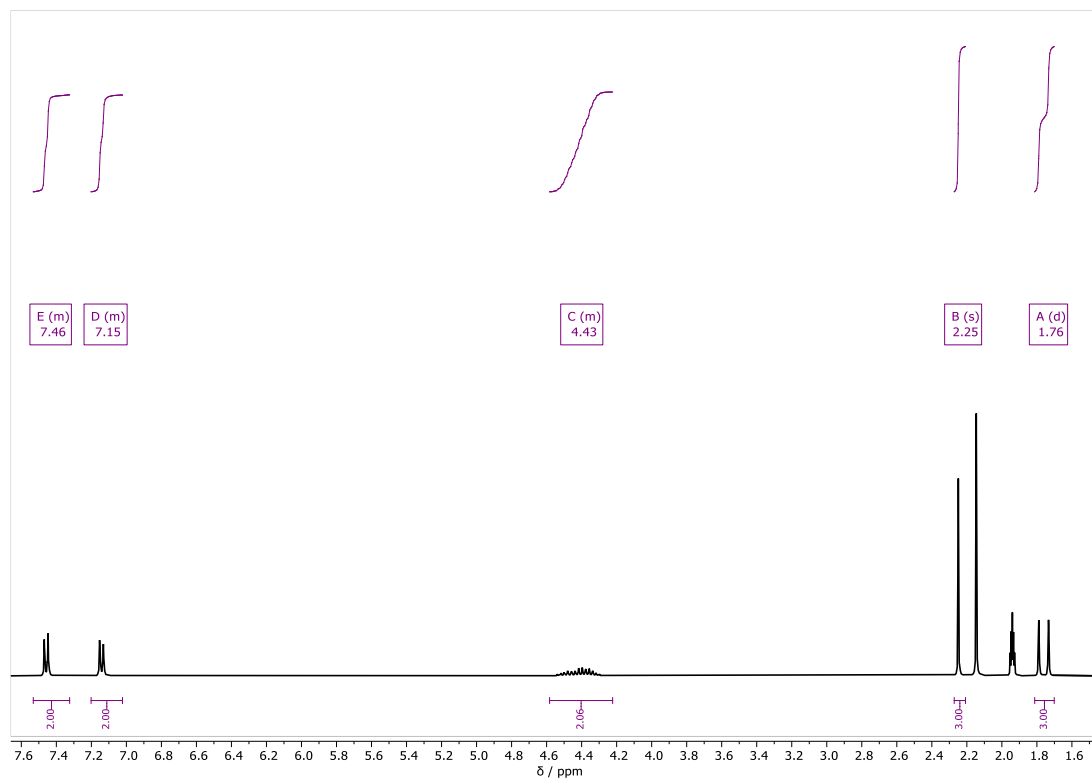
**4-(1-Fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)-1-phenylethyl)phenyl acetat (59)**

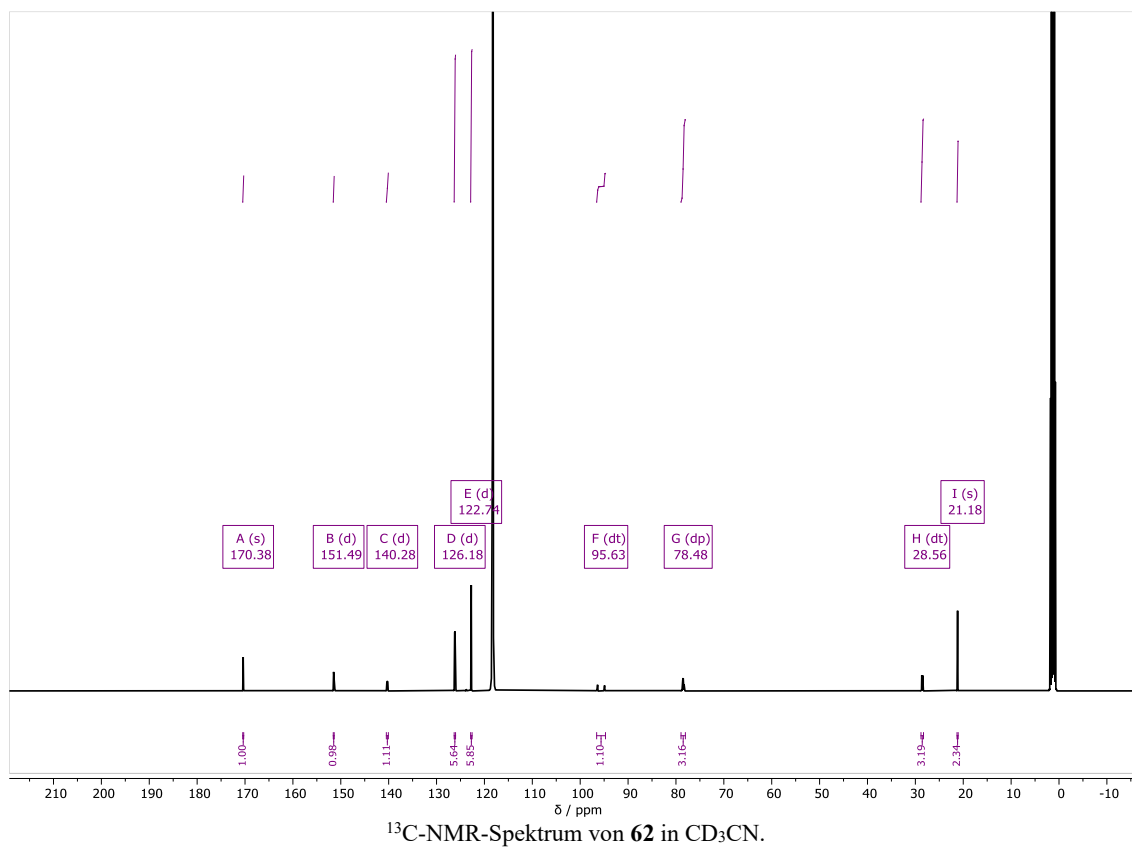
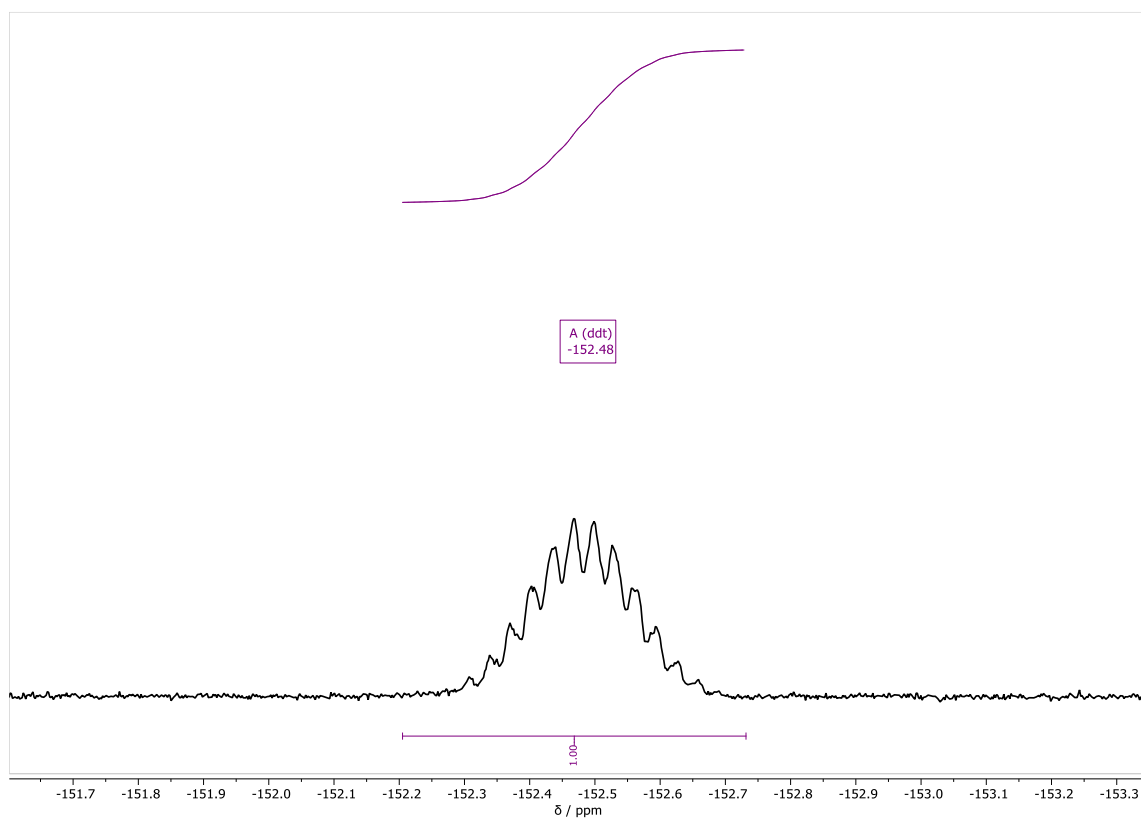
Hochfeld-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **59** in CD<sub>3</sub>CN.<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **59** in CD<sub>3</sub>CN.

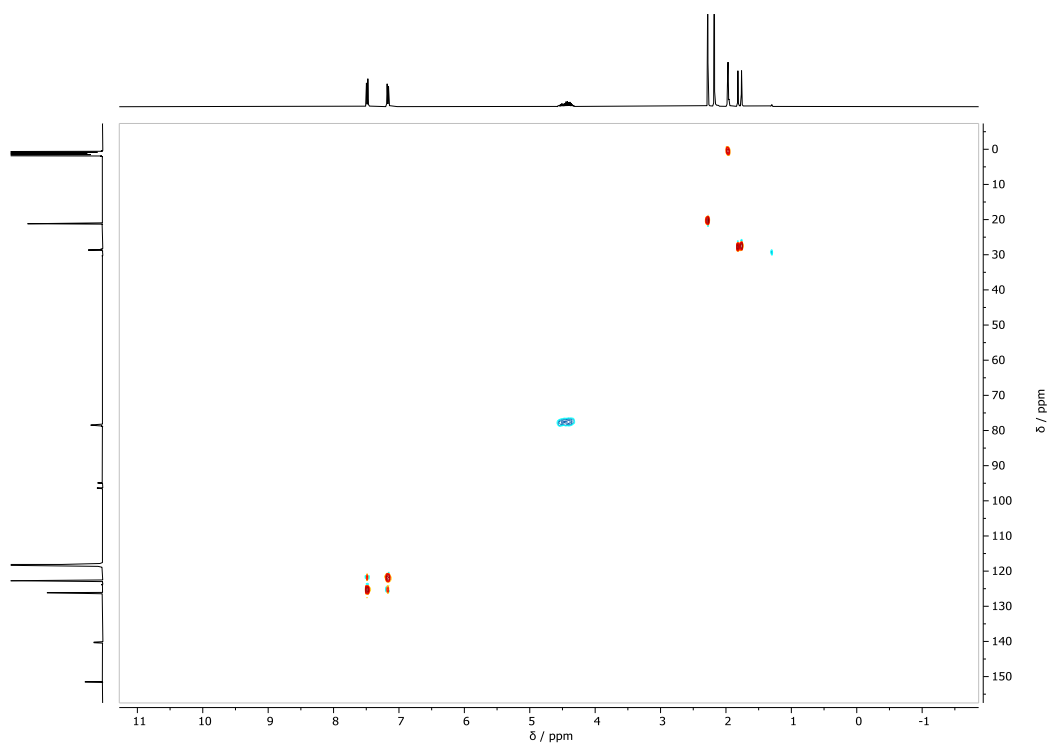
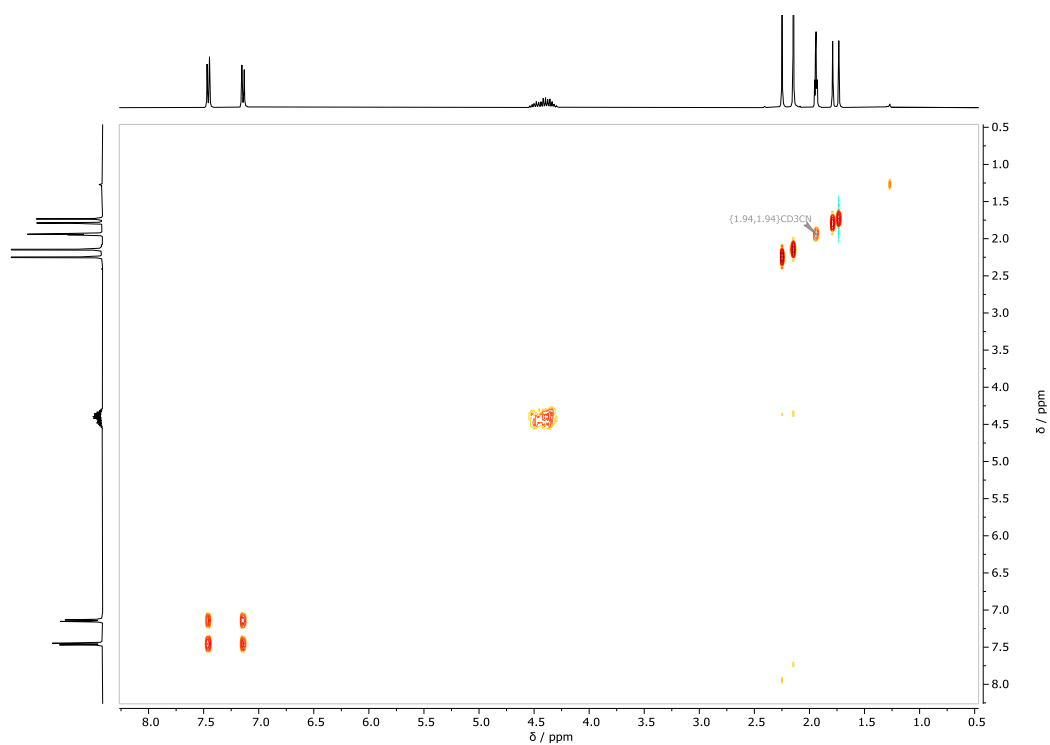


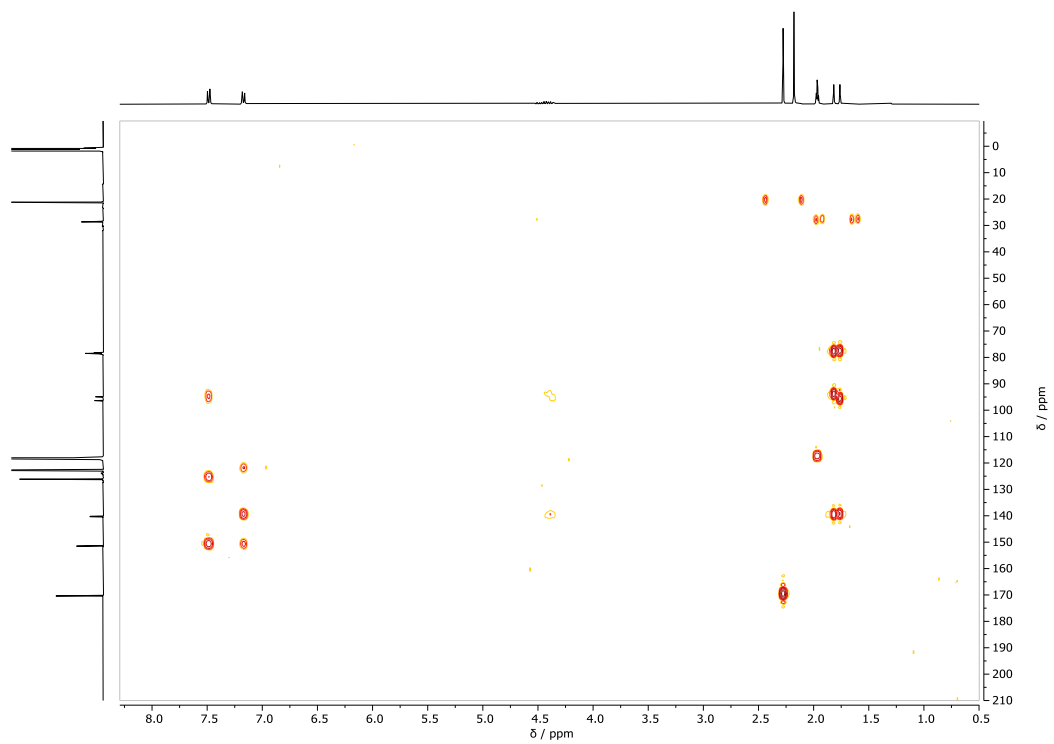


$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von **59** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

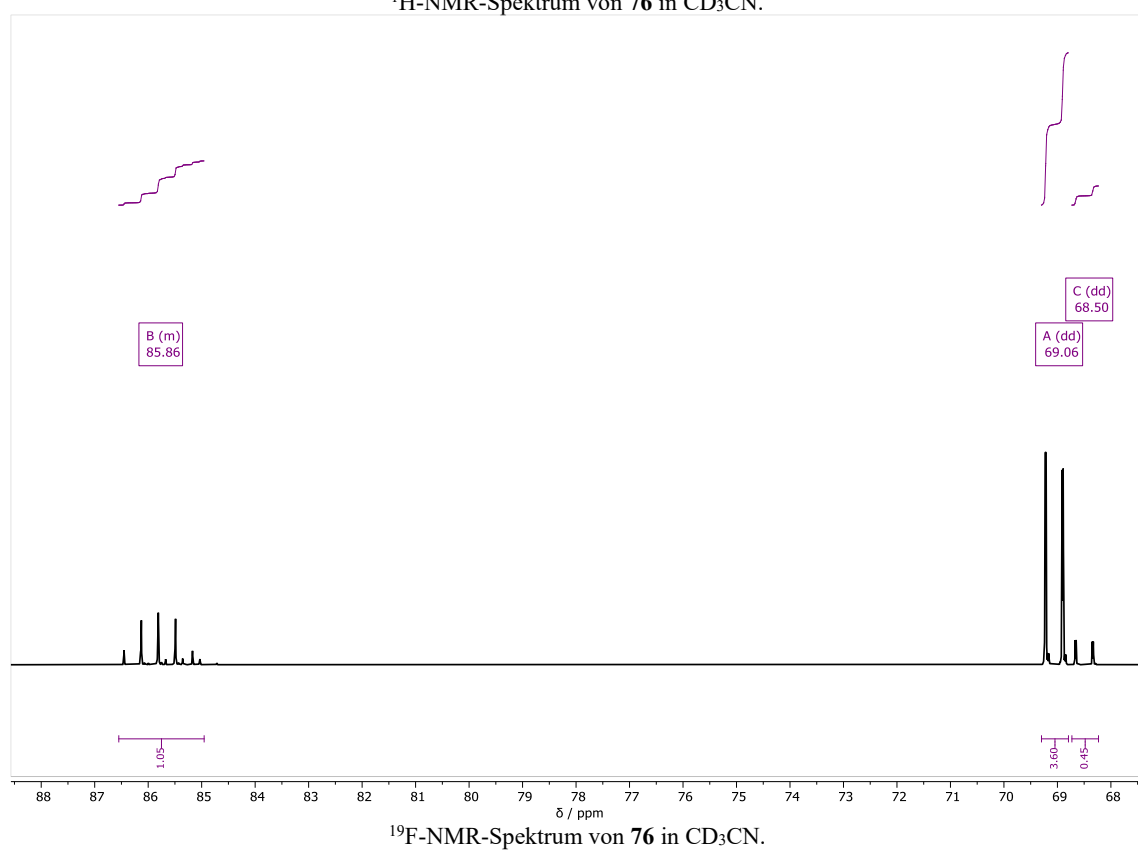
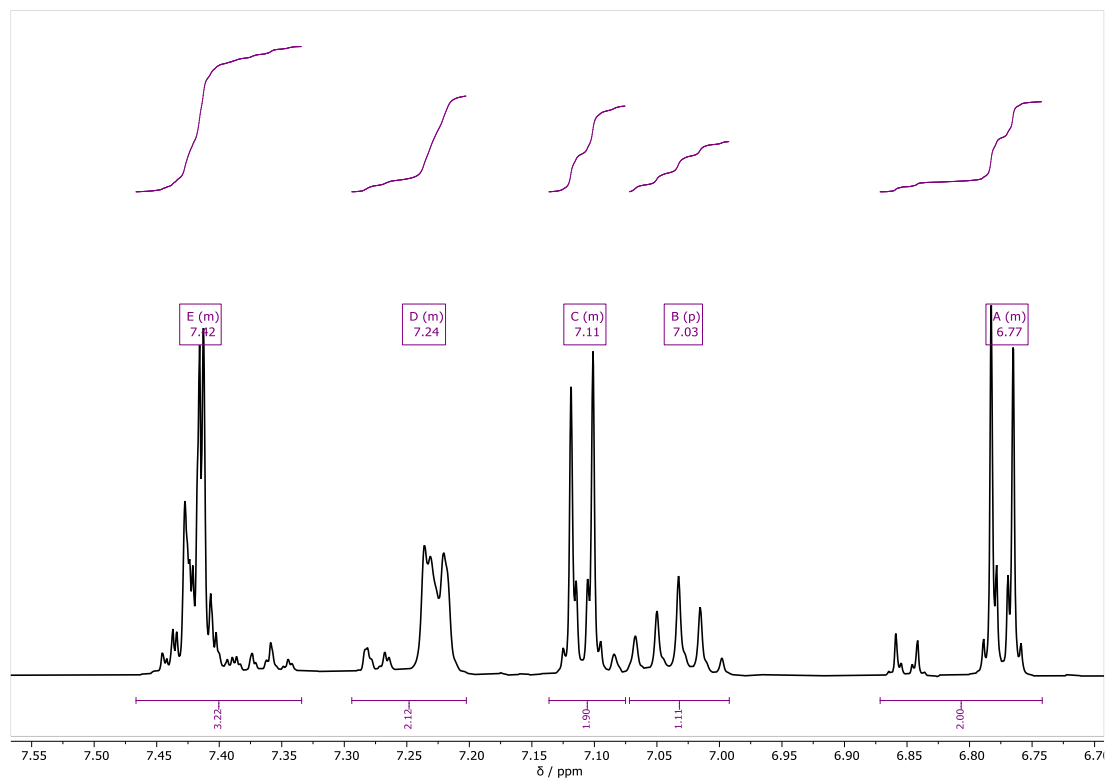
**4-(2-Fluoro-1-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)propan-2-yl)phenyl acetat (62)**

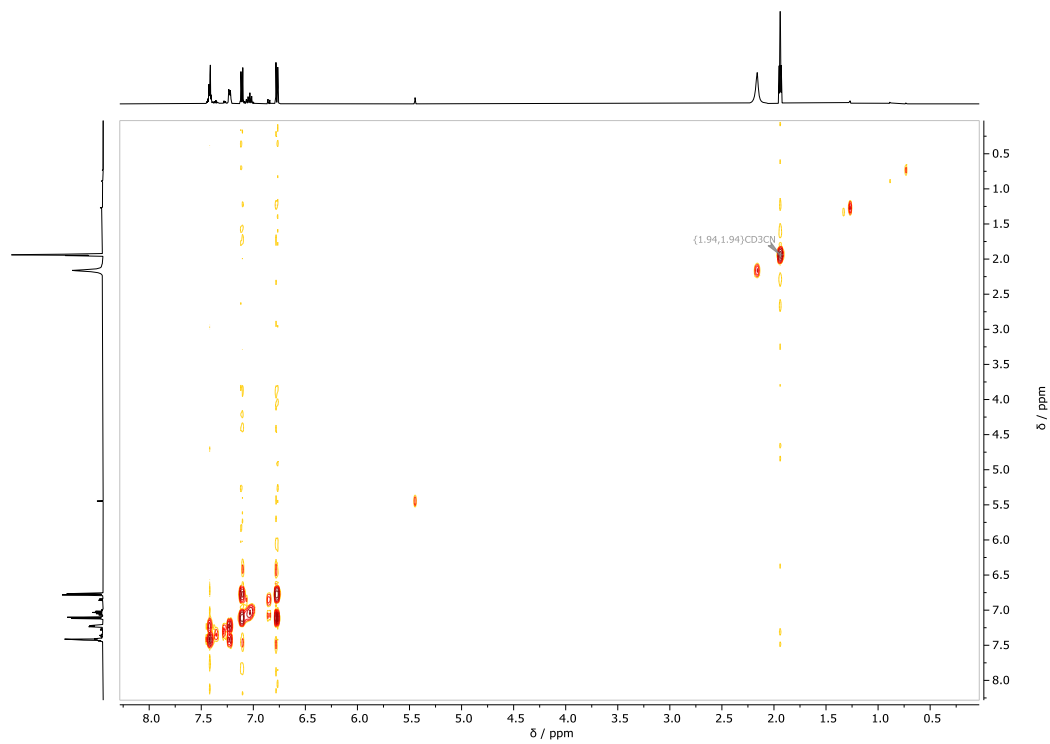
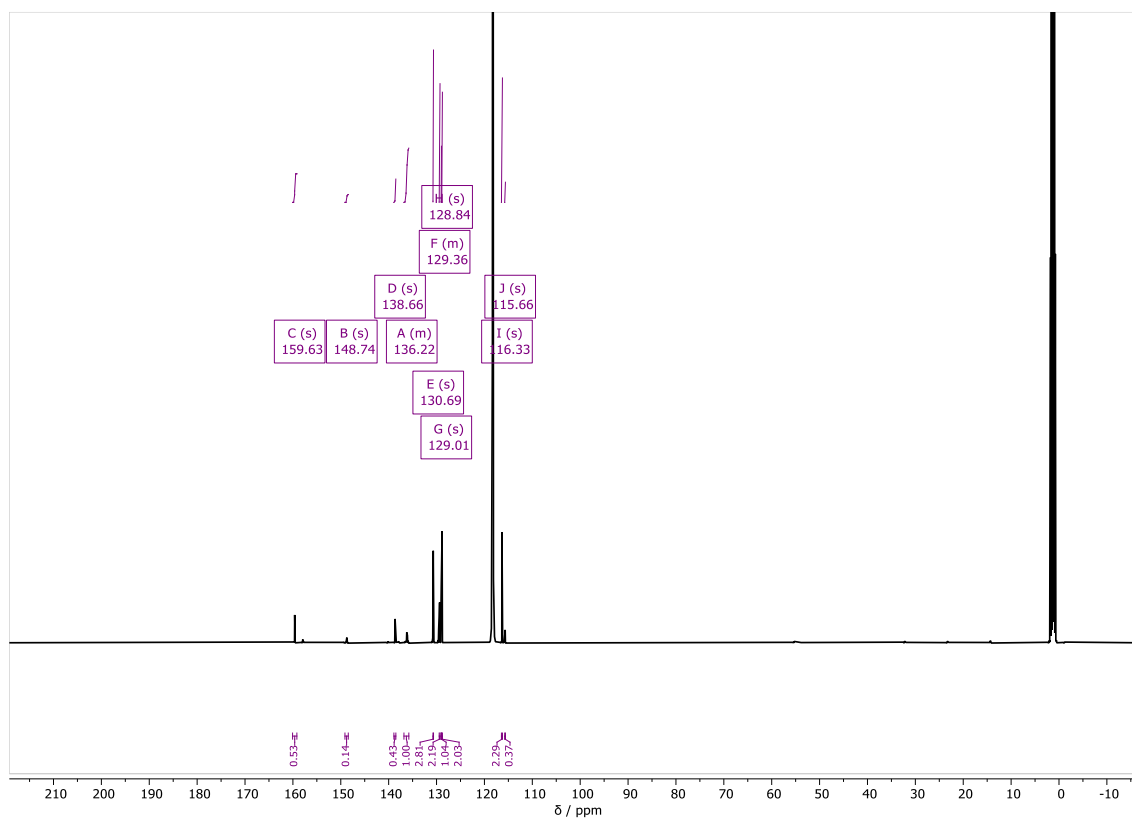


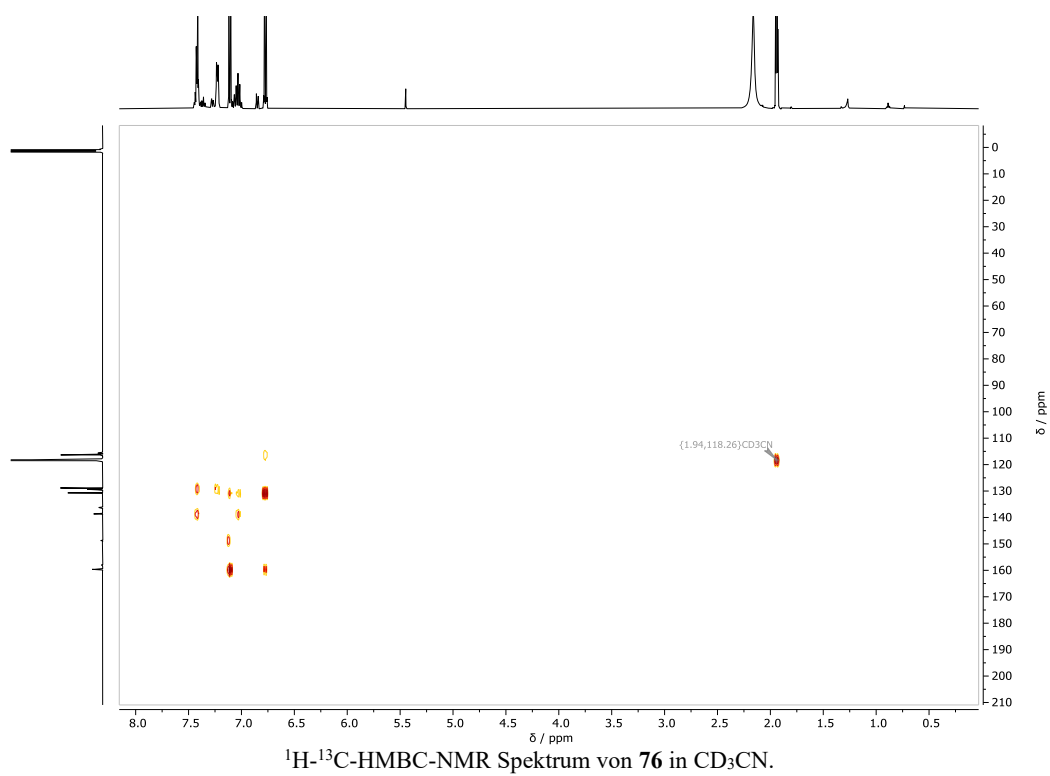
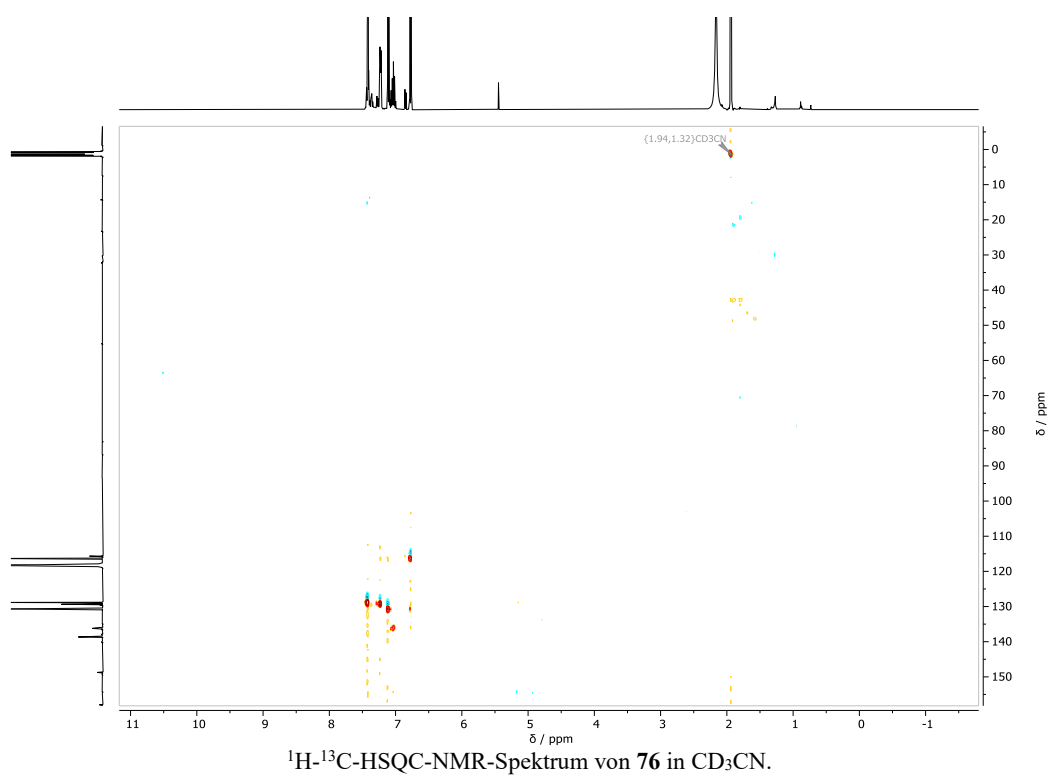


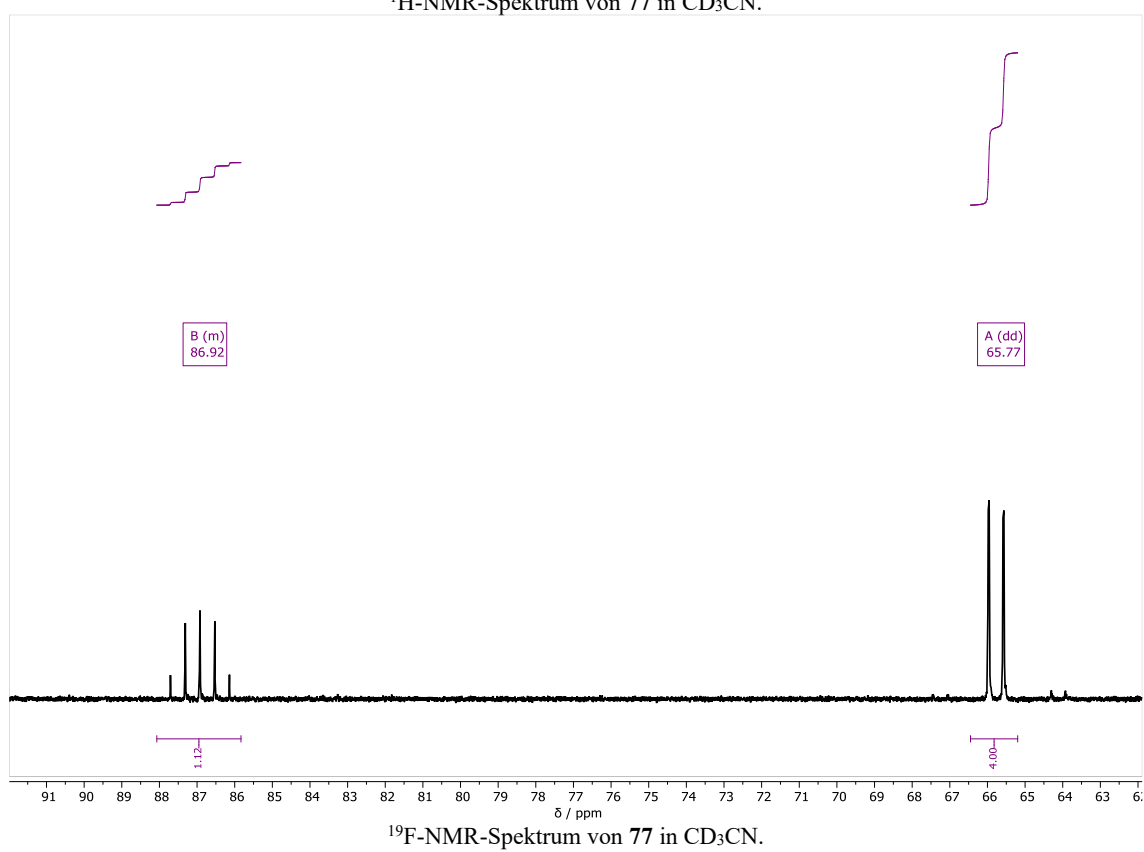
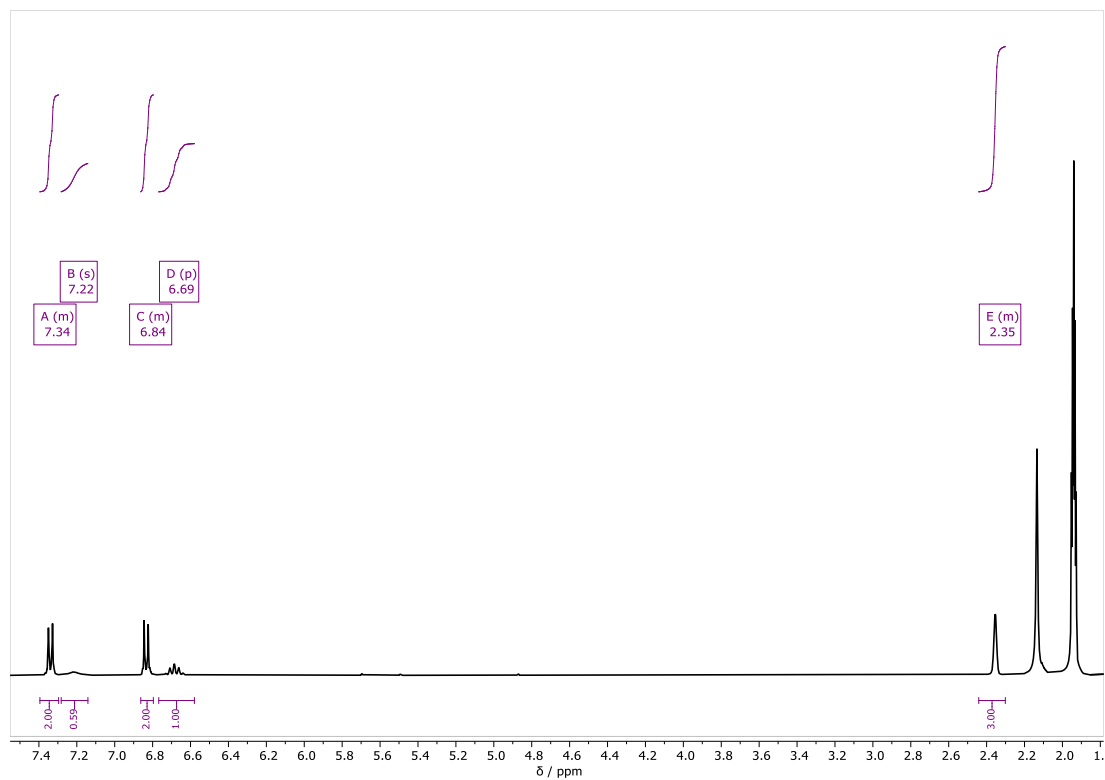


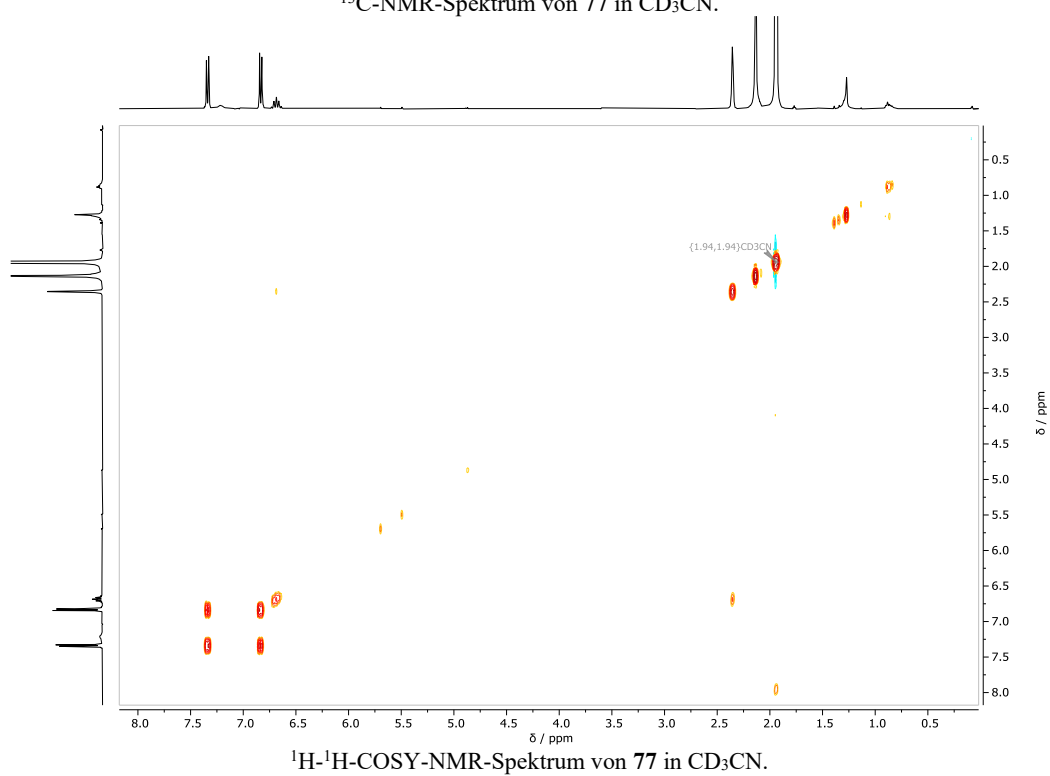
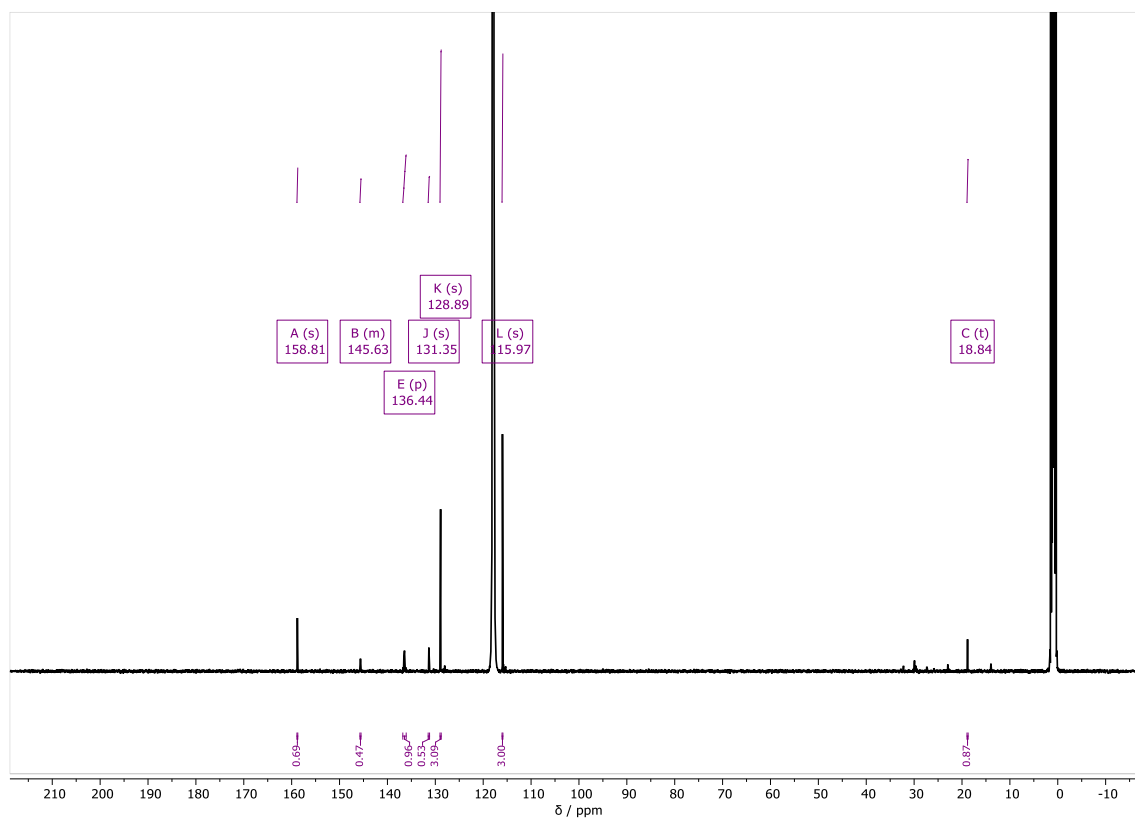
$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von **62** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

**4-(2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfaneyl)-1-phenylvinyl)phenol (76)**

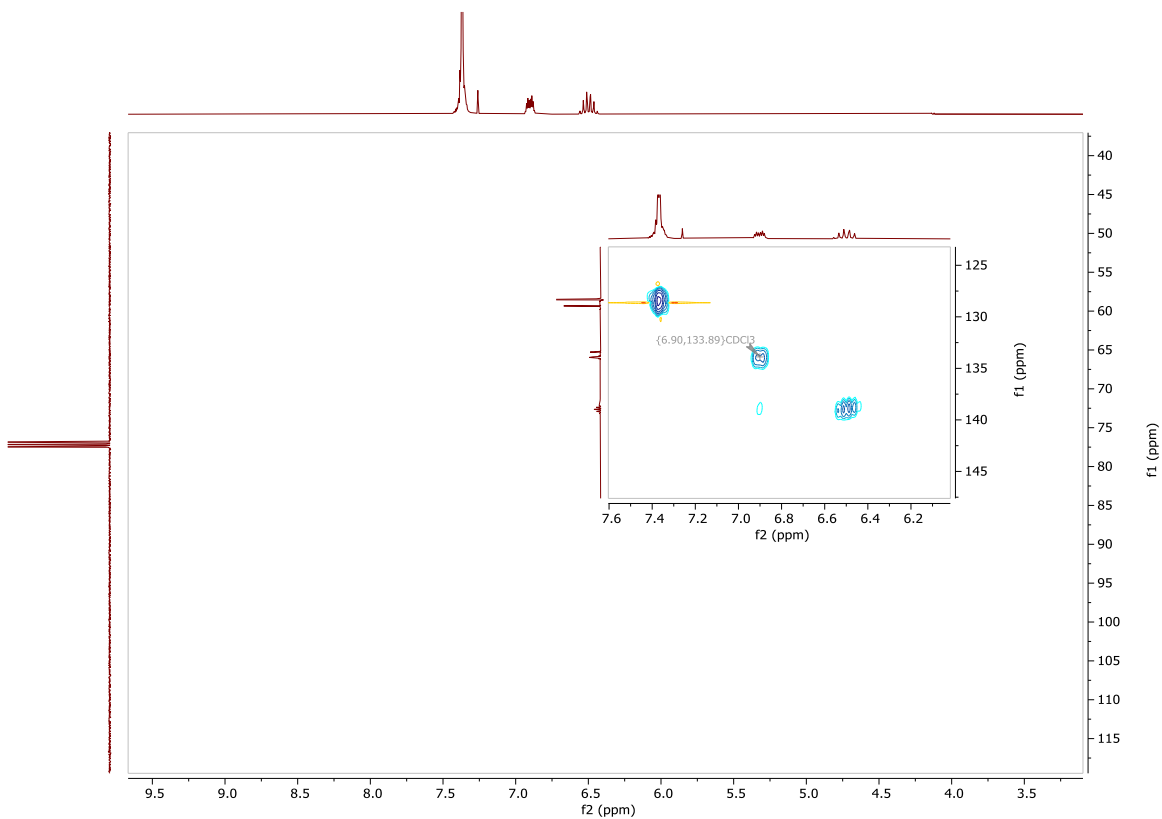
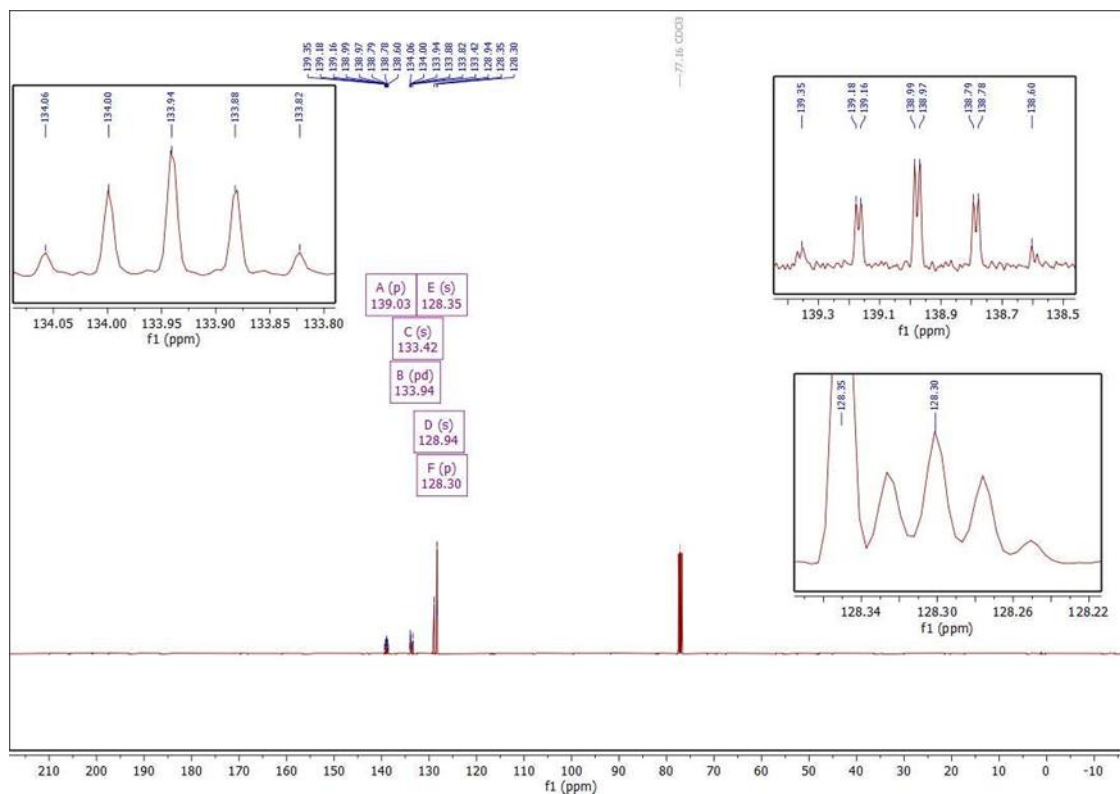


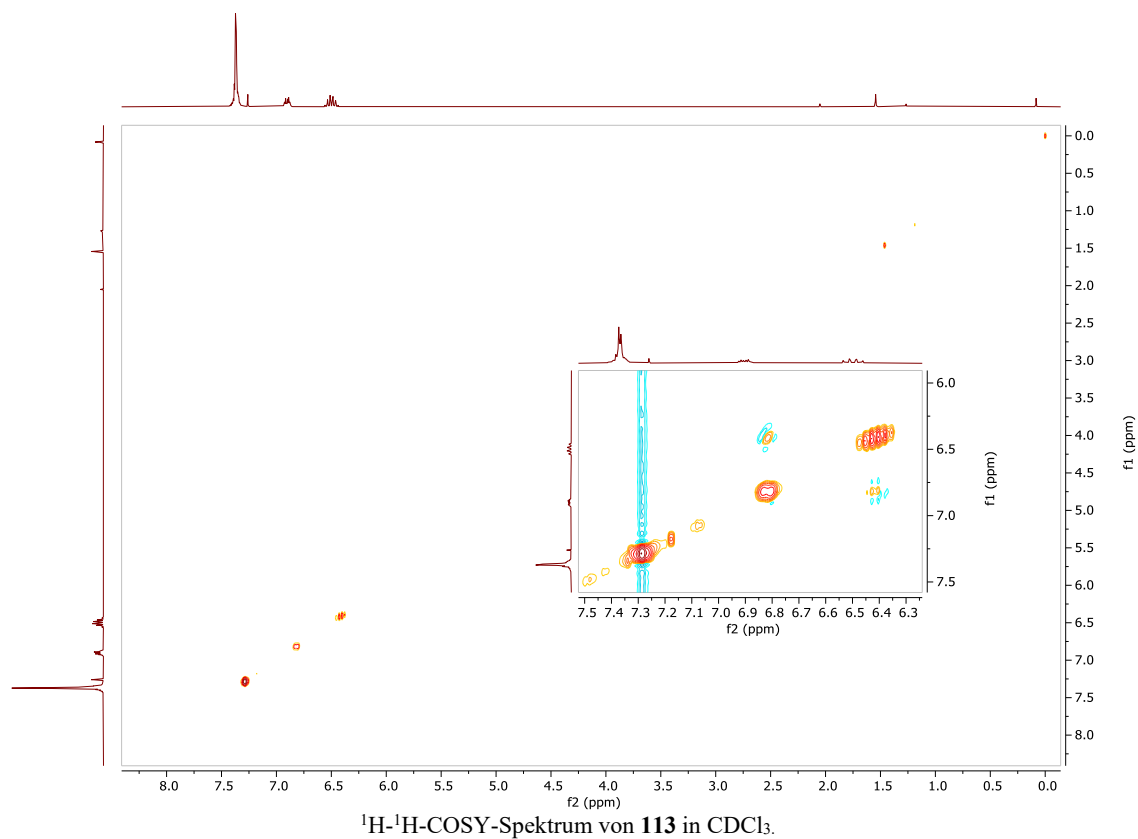
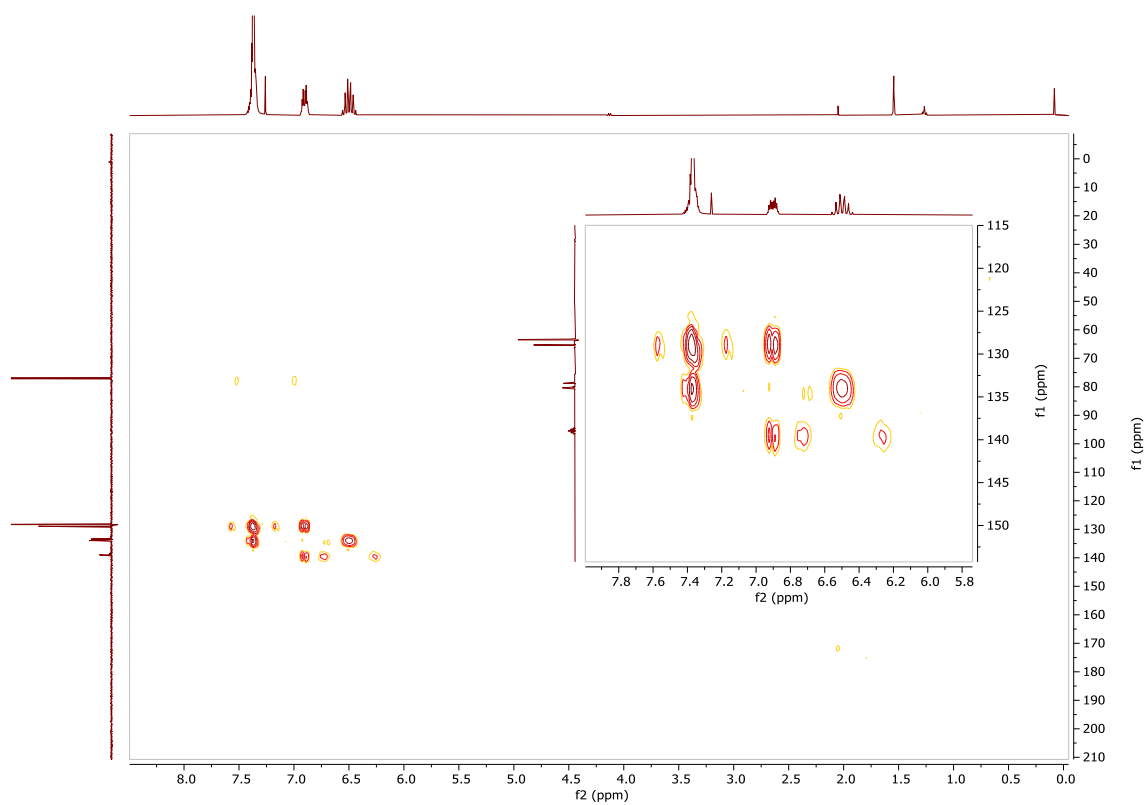


**4-(1-(Pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)prop-1-en-2-yl)phenol (77)**

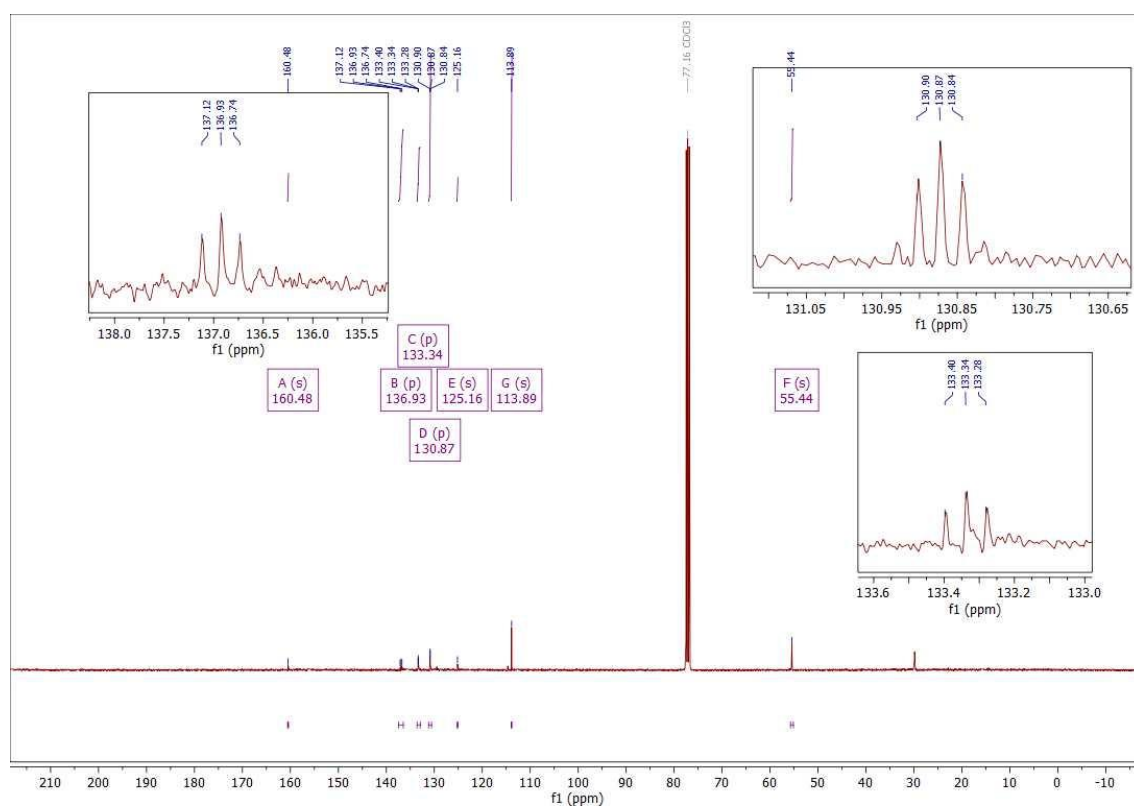




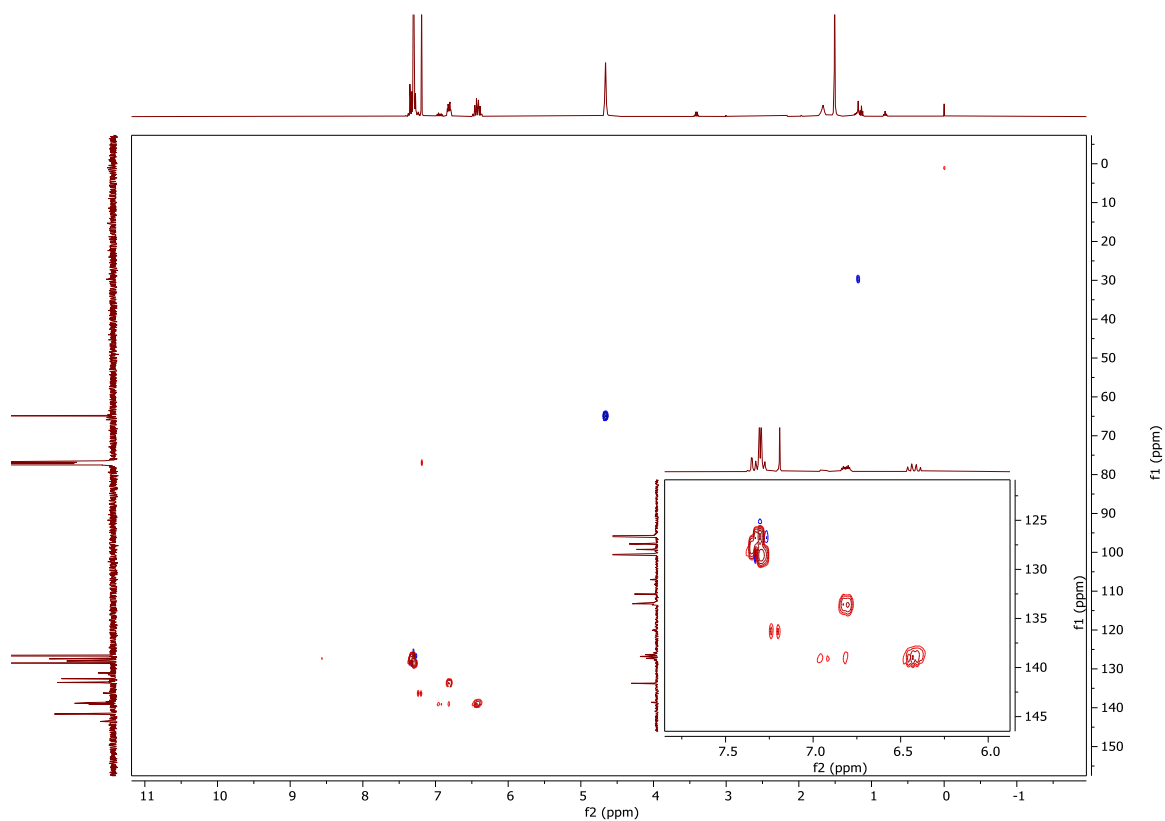




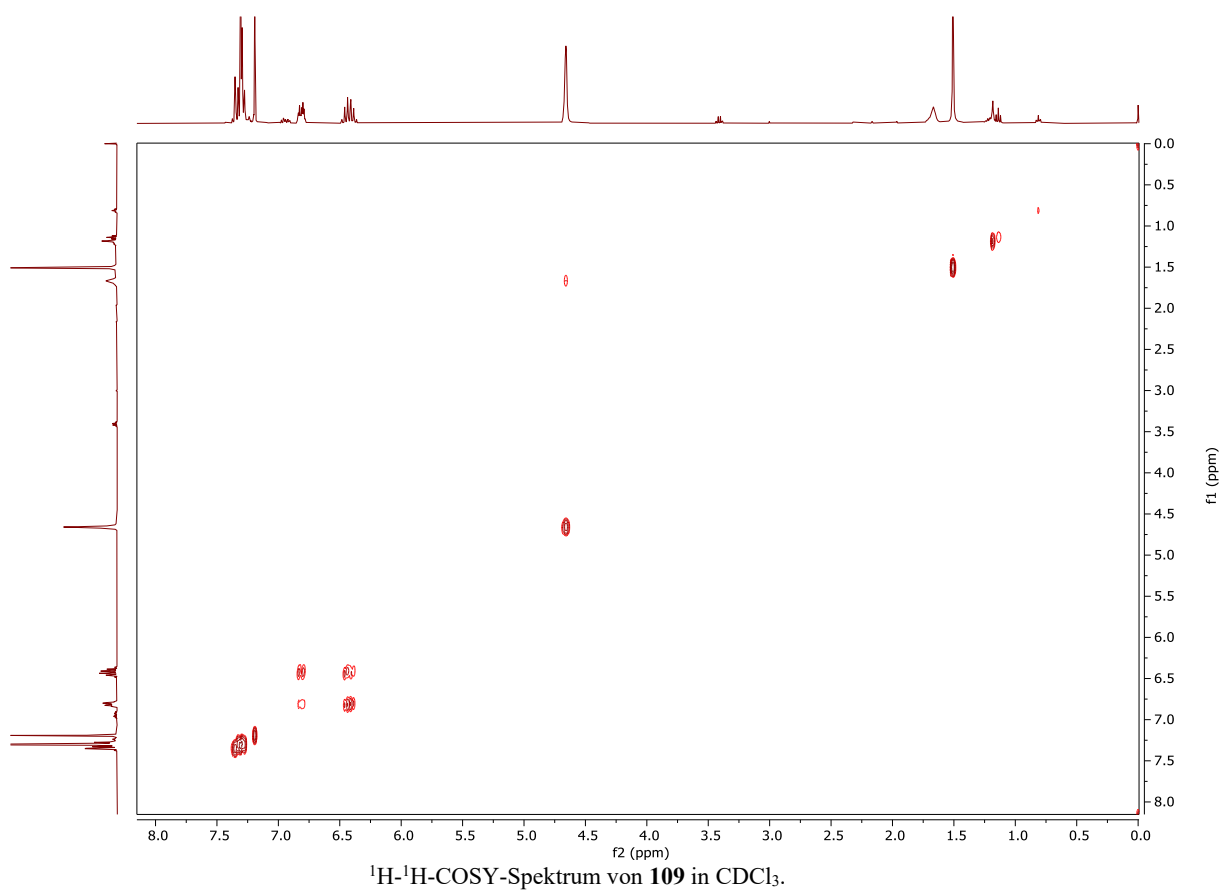
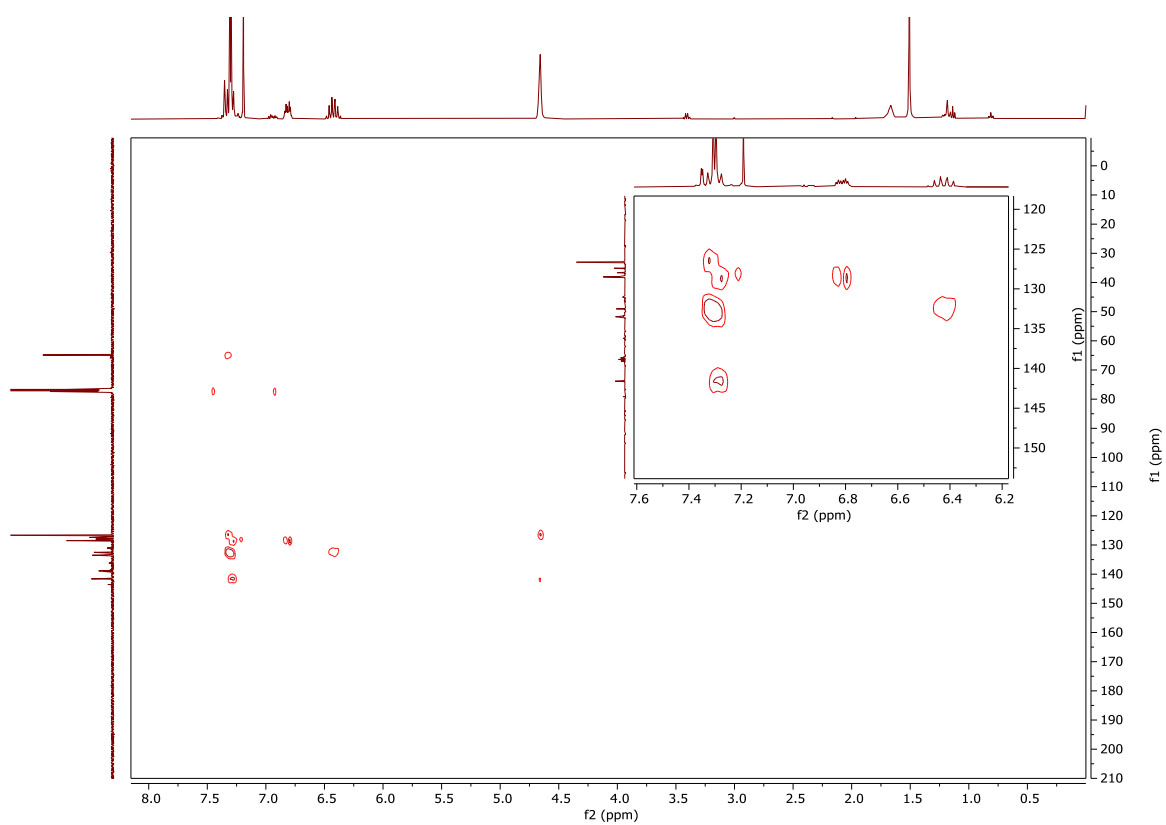


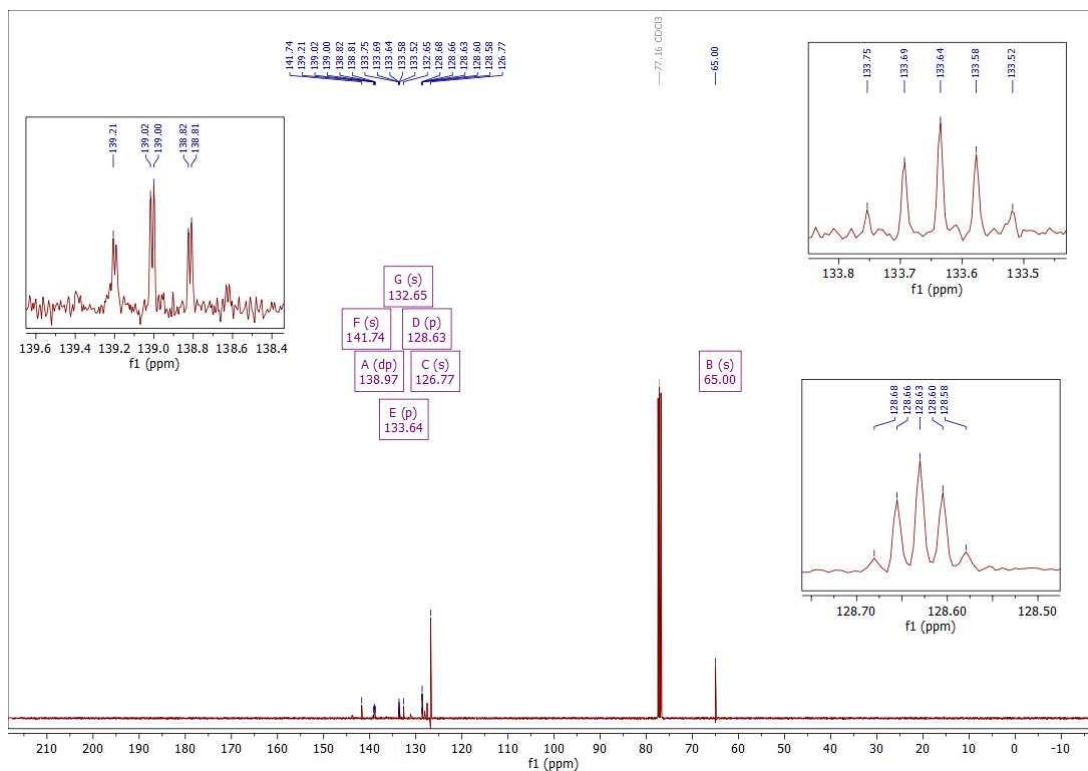
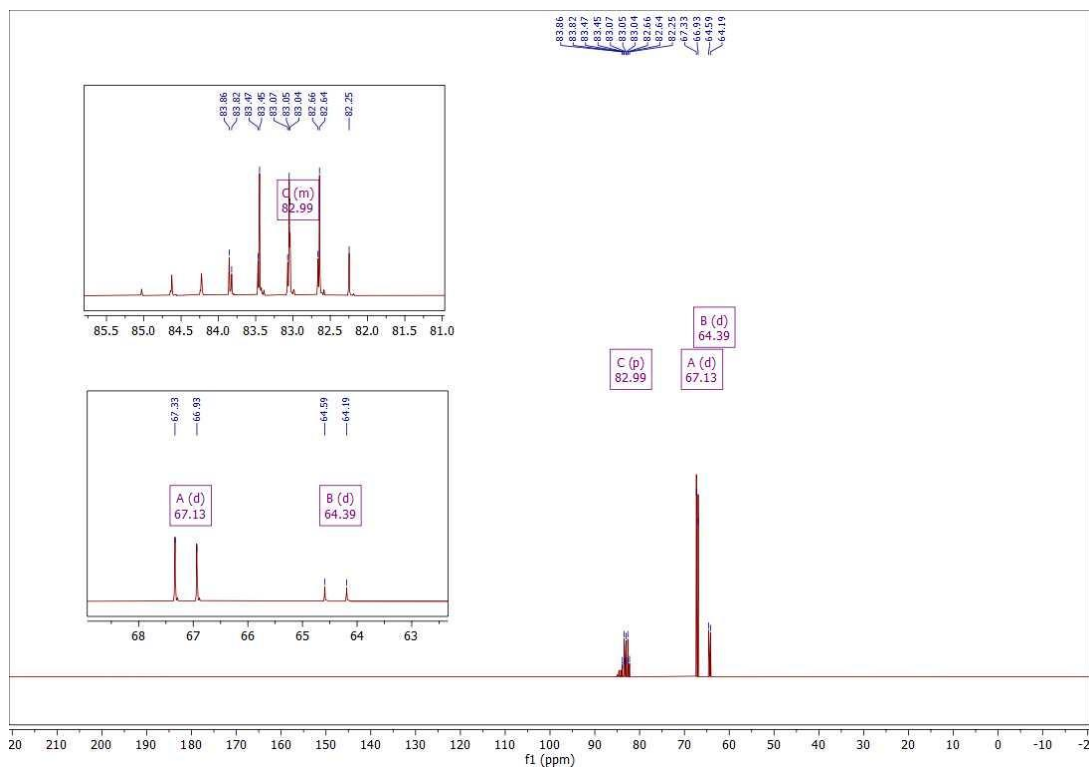


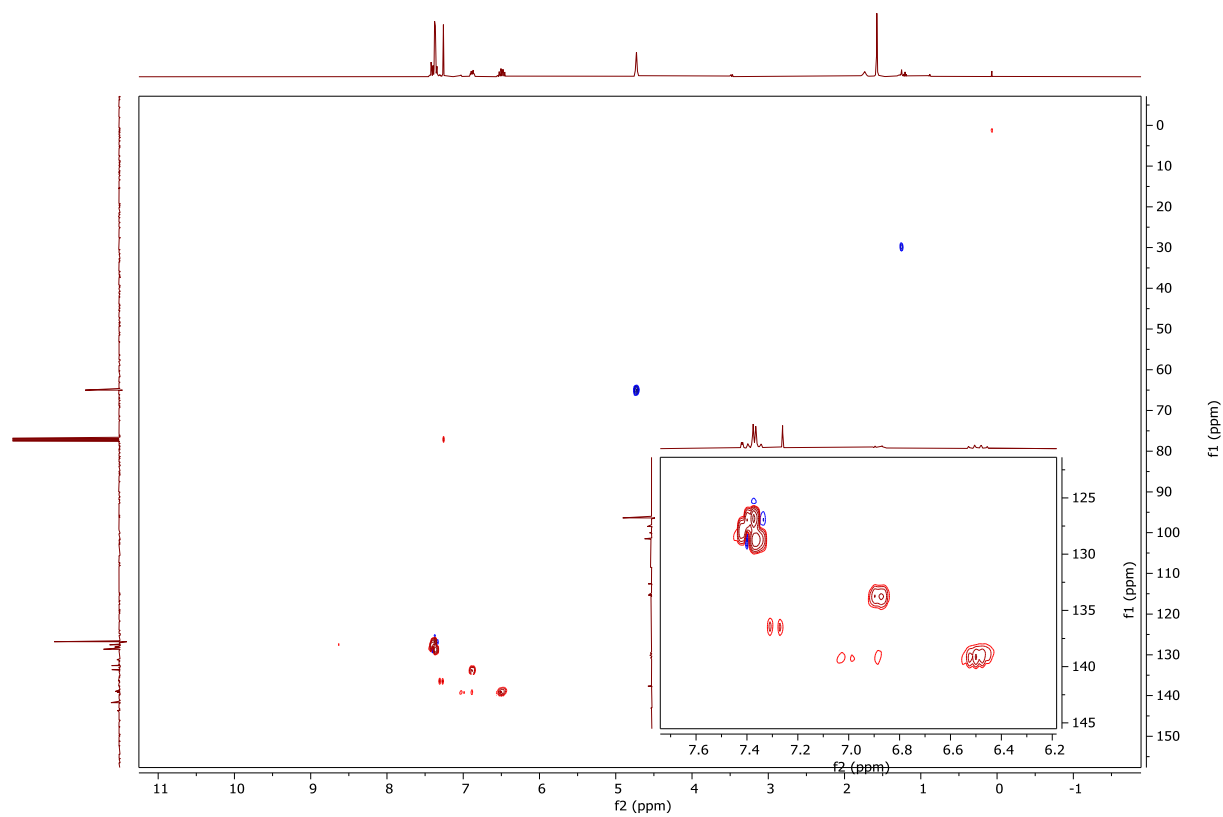
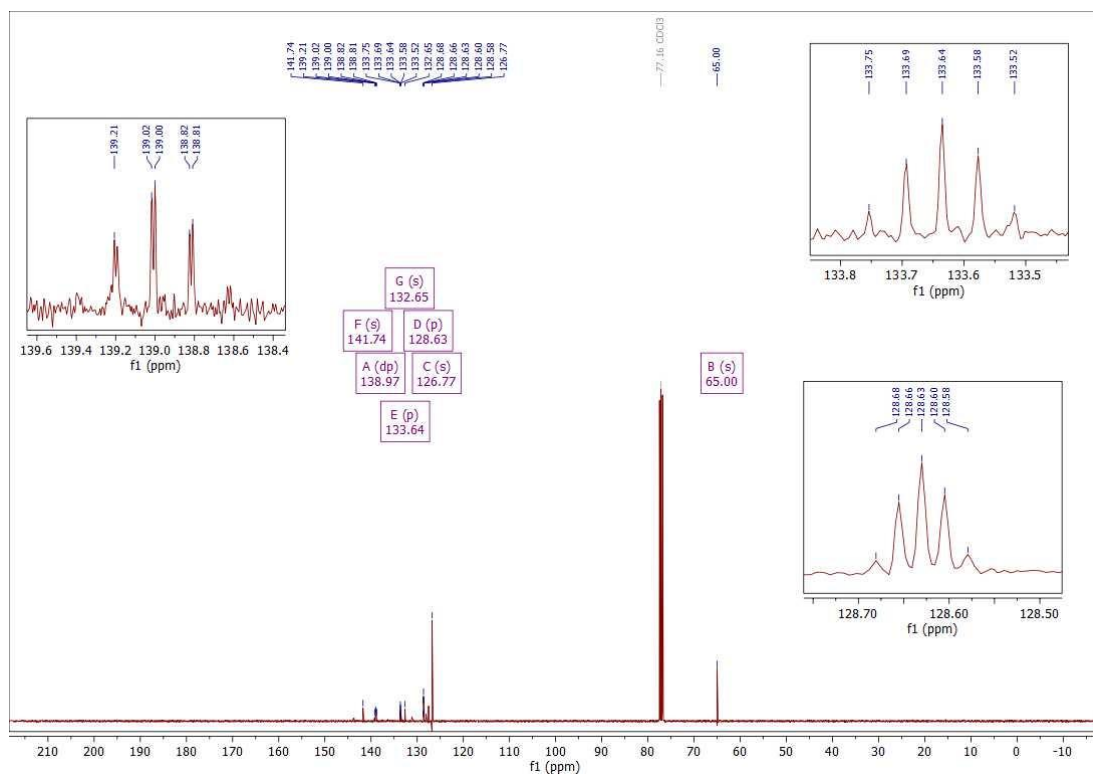
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **109** in CDCl<sub>3</sub>.

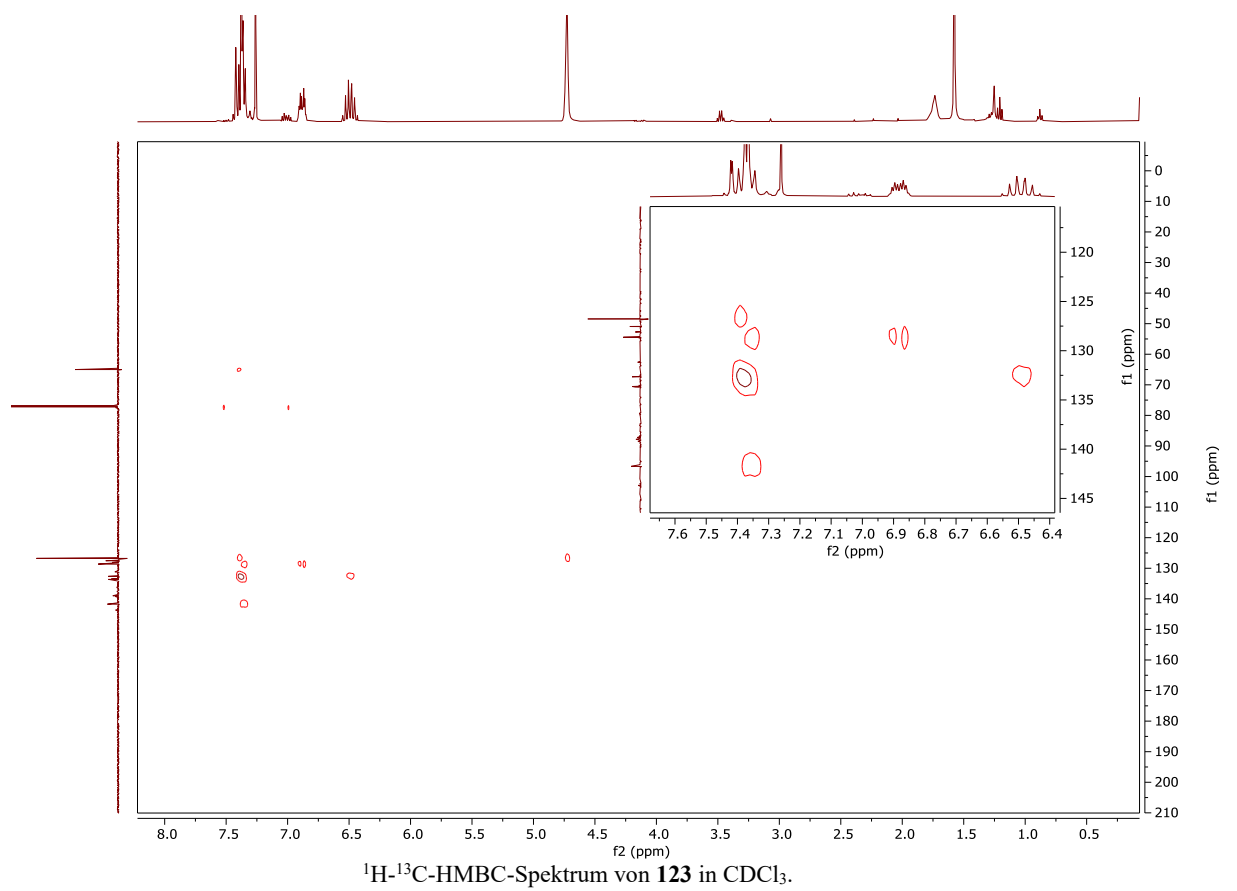


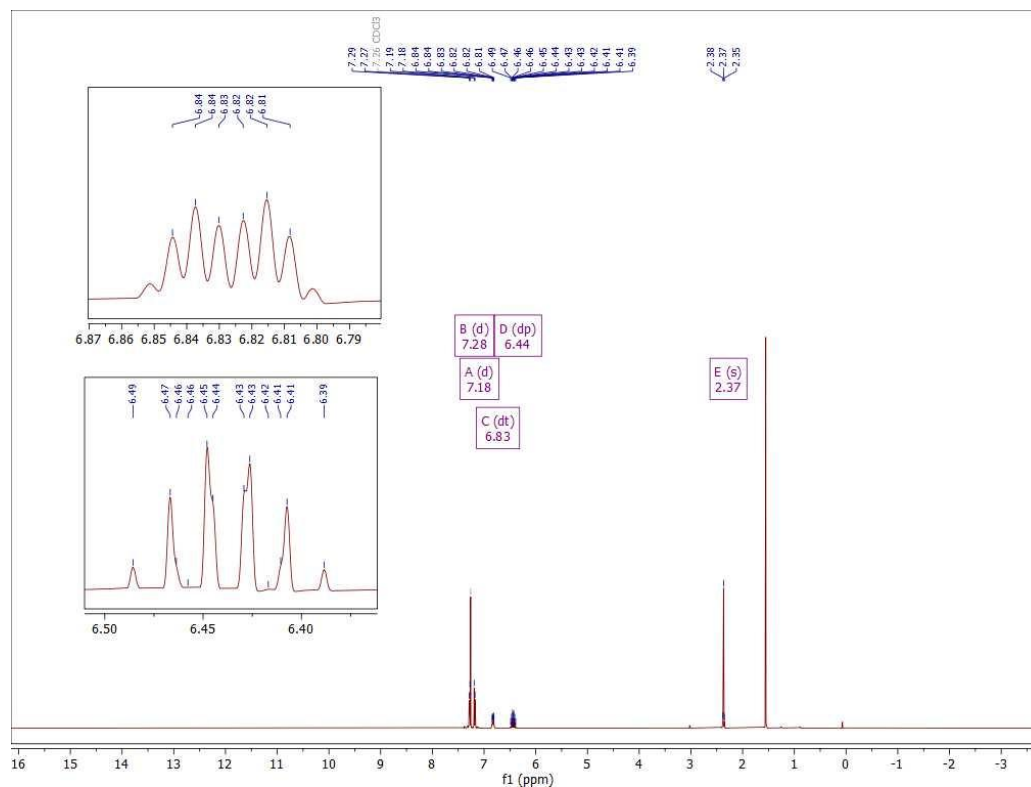
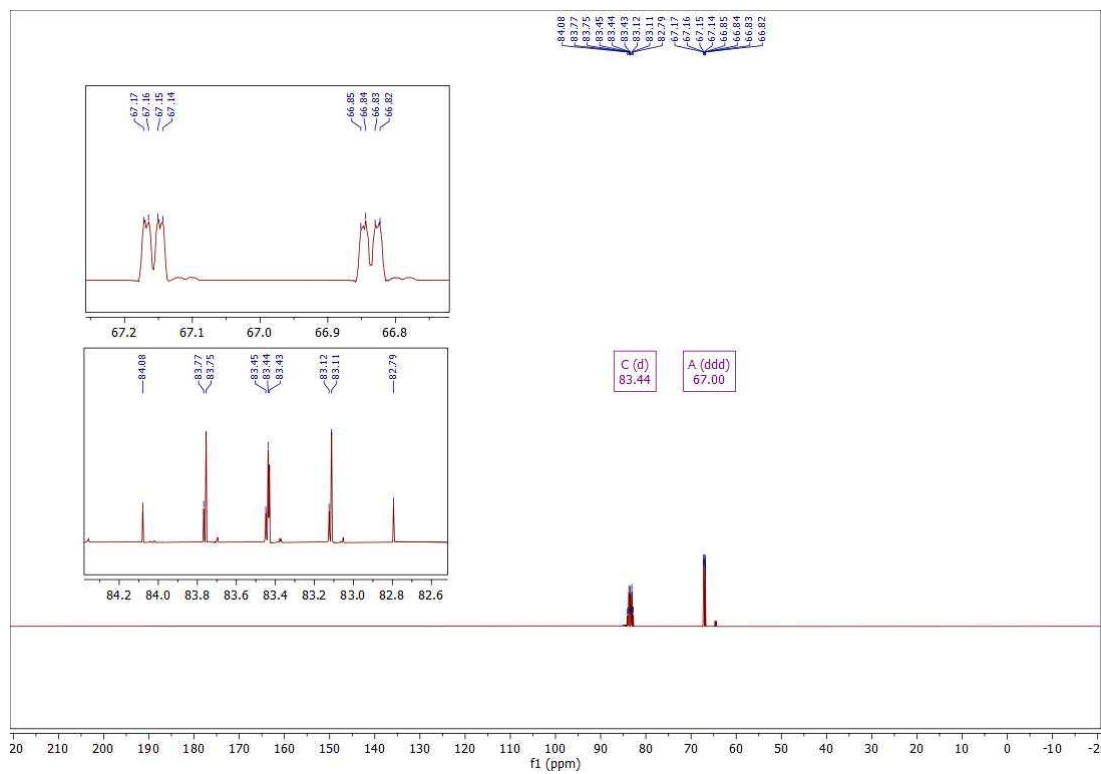
<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC-Spektrum von **109** in CDCl<sub>3</sub>.

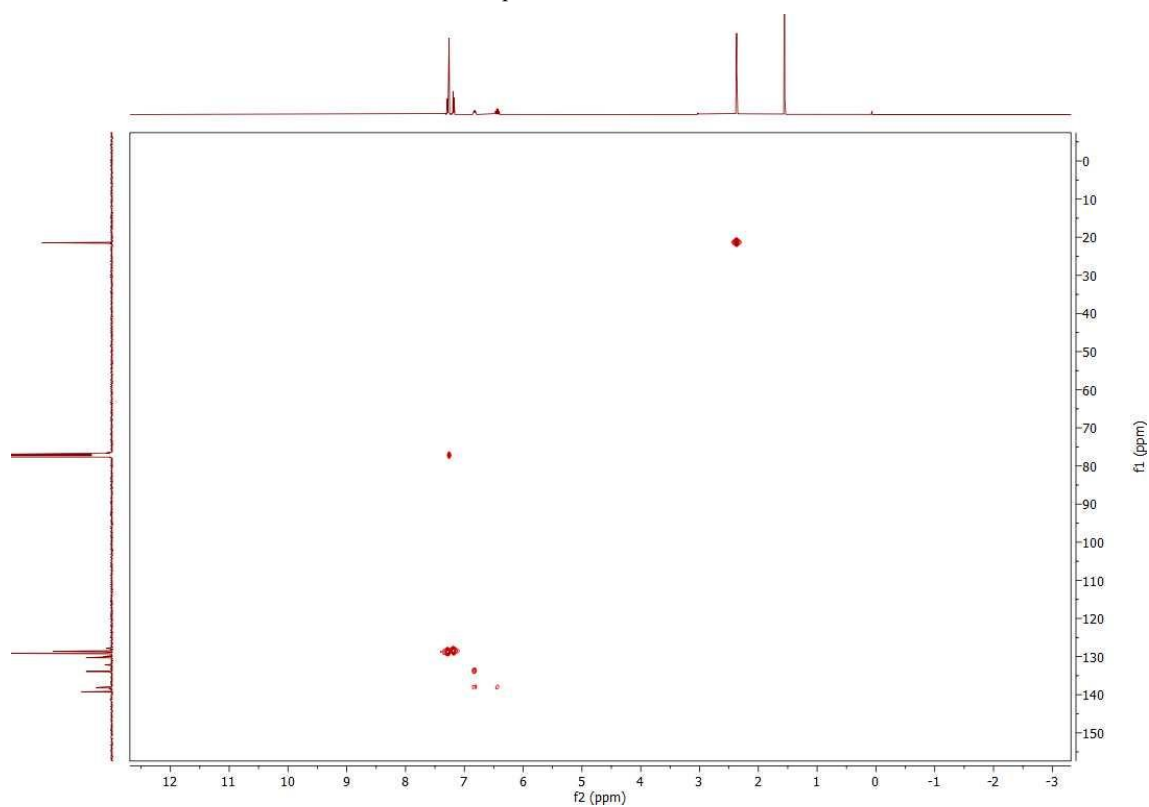
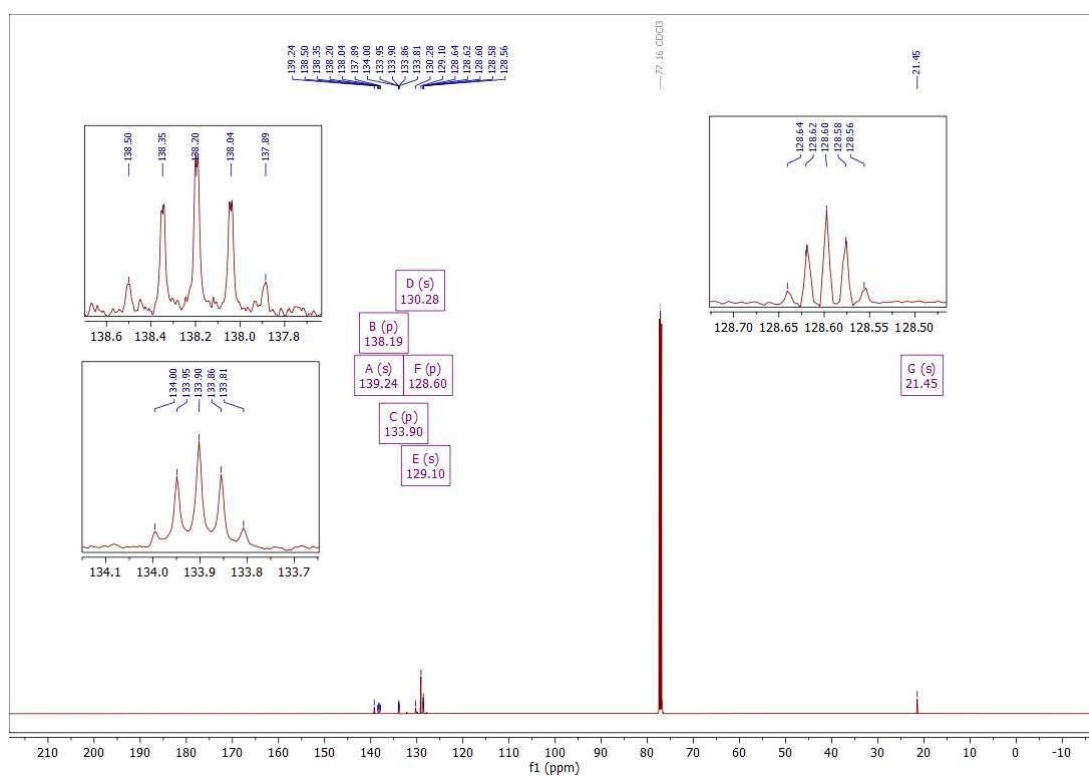


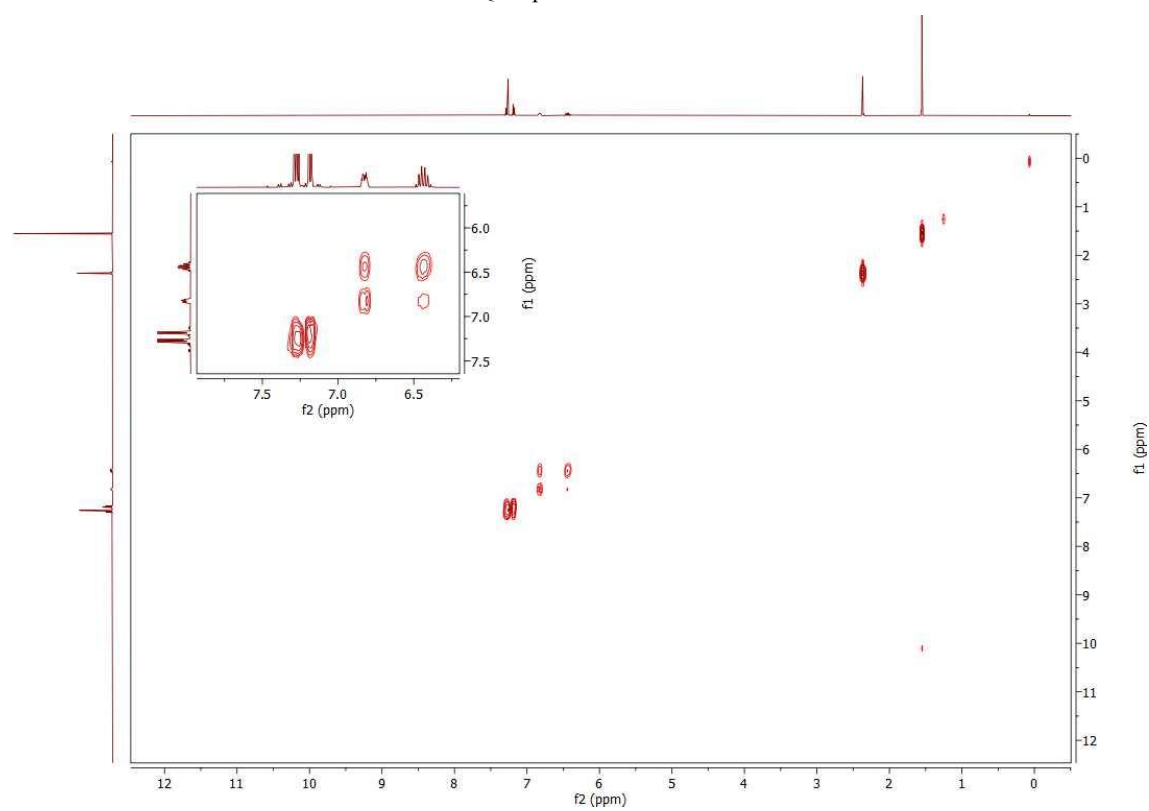
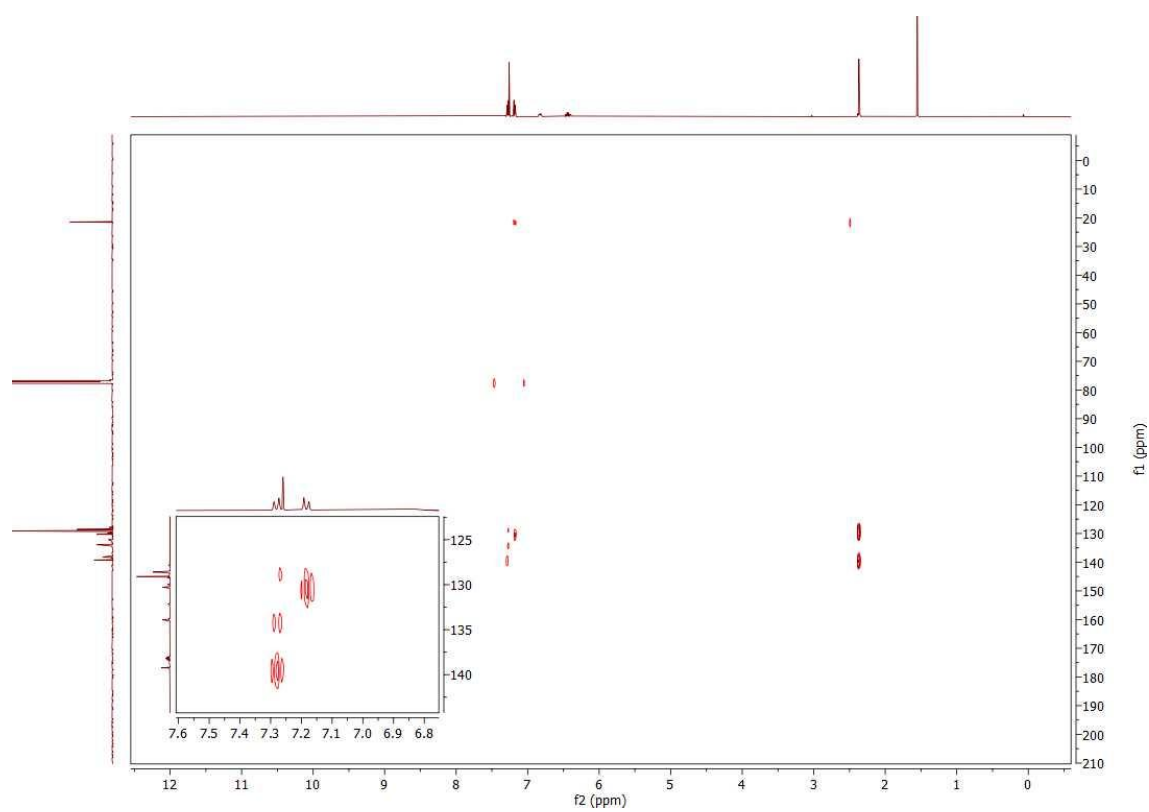
**(4-(2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)vinyl)phenyl)methanol (123)** $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **123** in  $\text{CDCl}_3$ . $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **123** in  $\text{CDCl}_3$ .



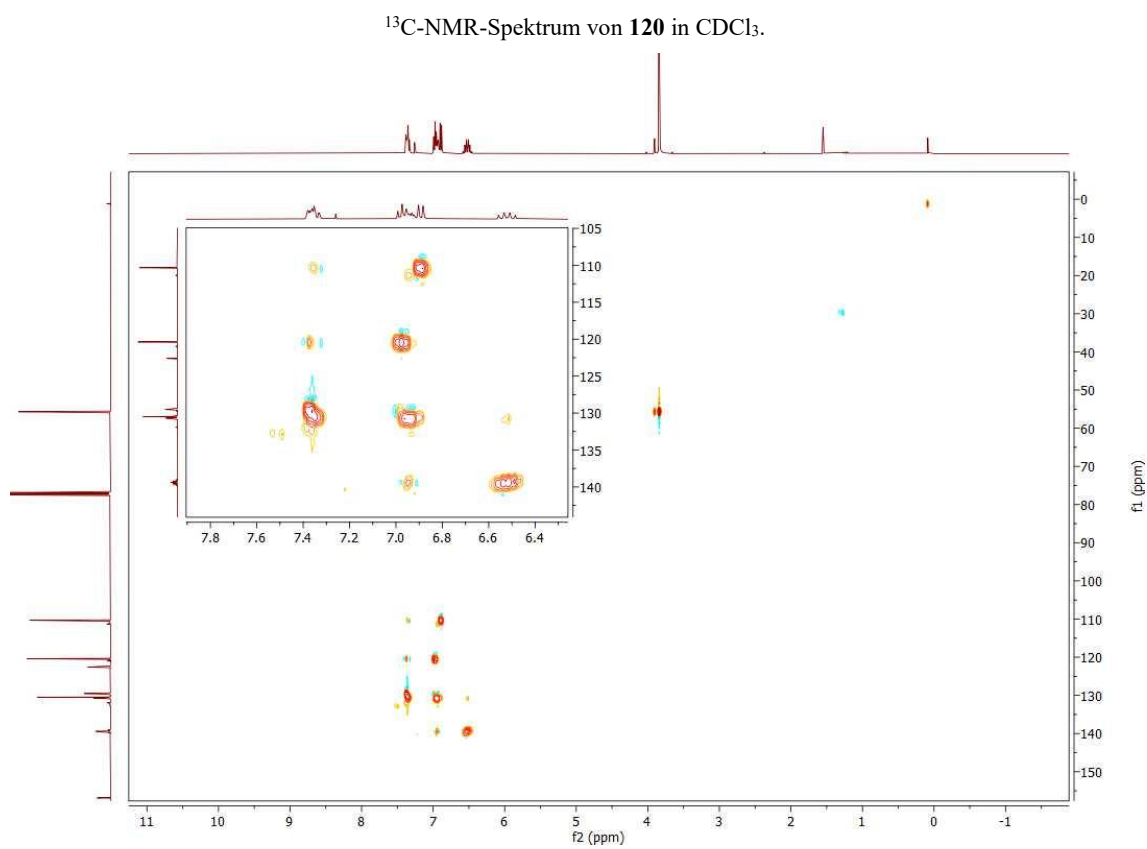
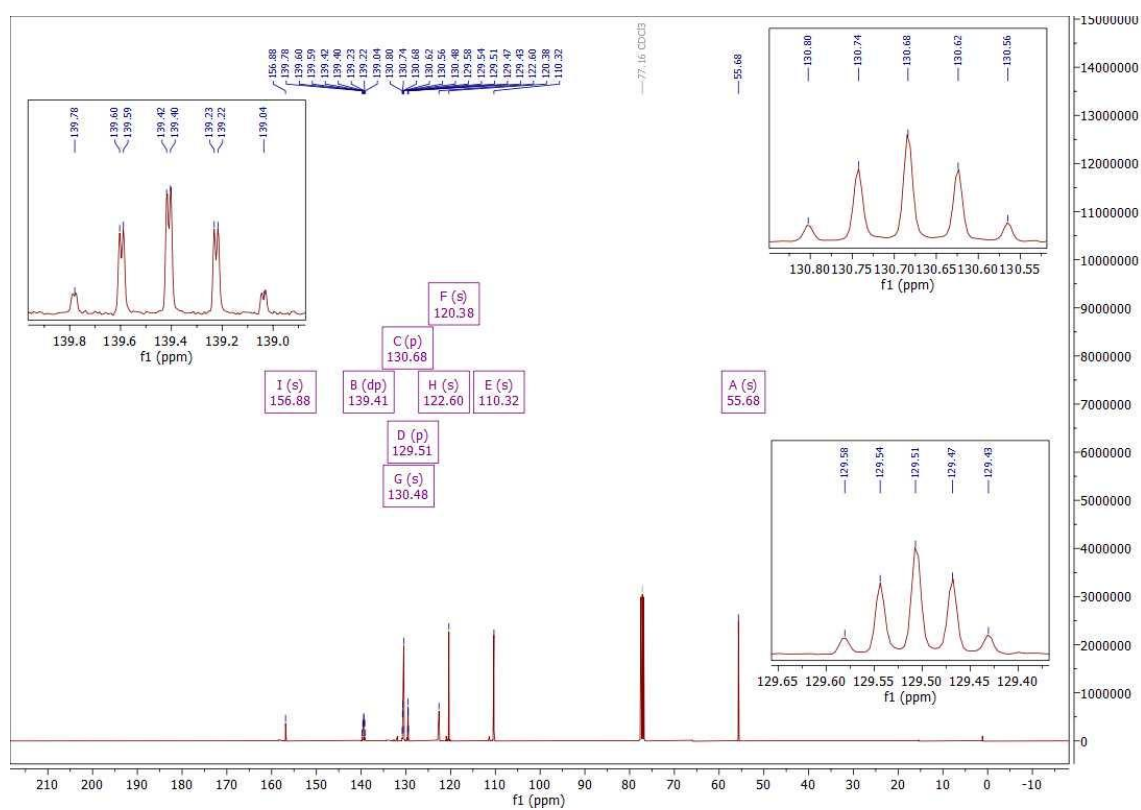


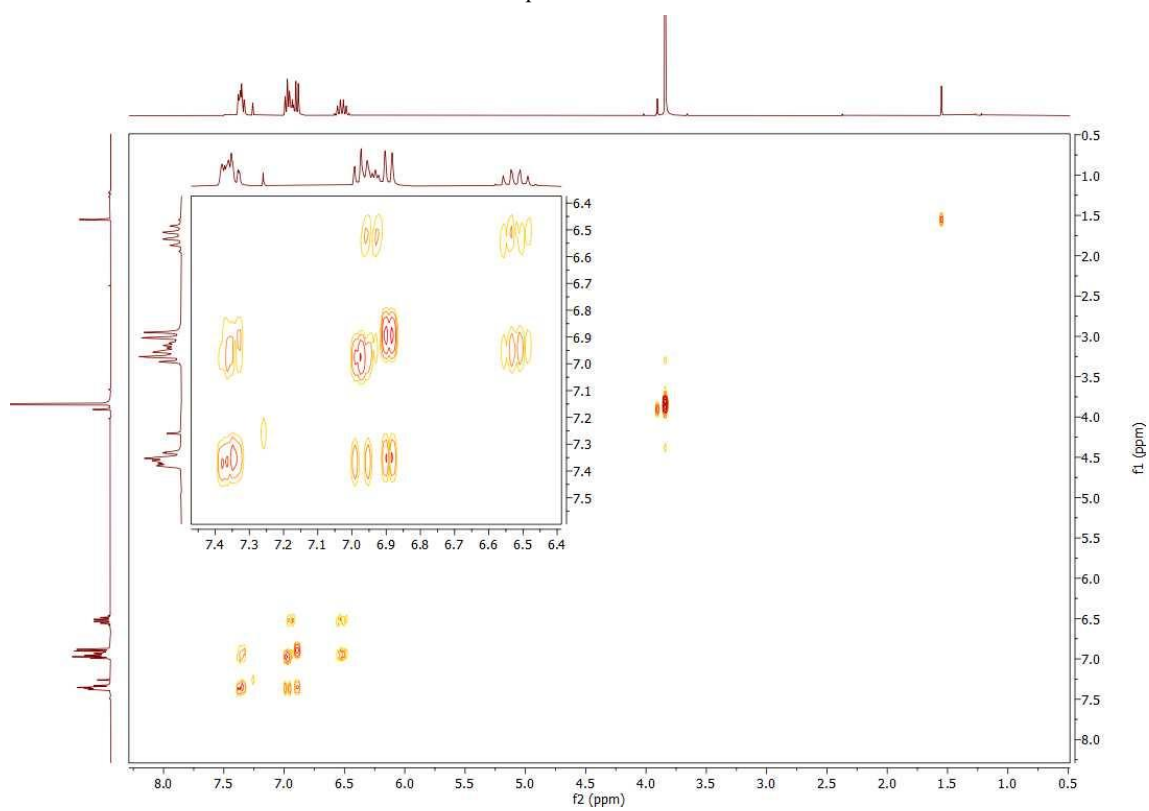
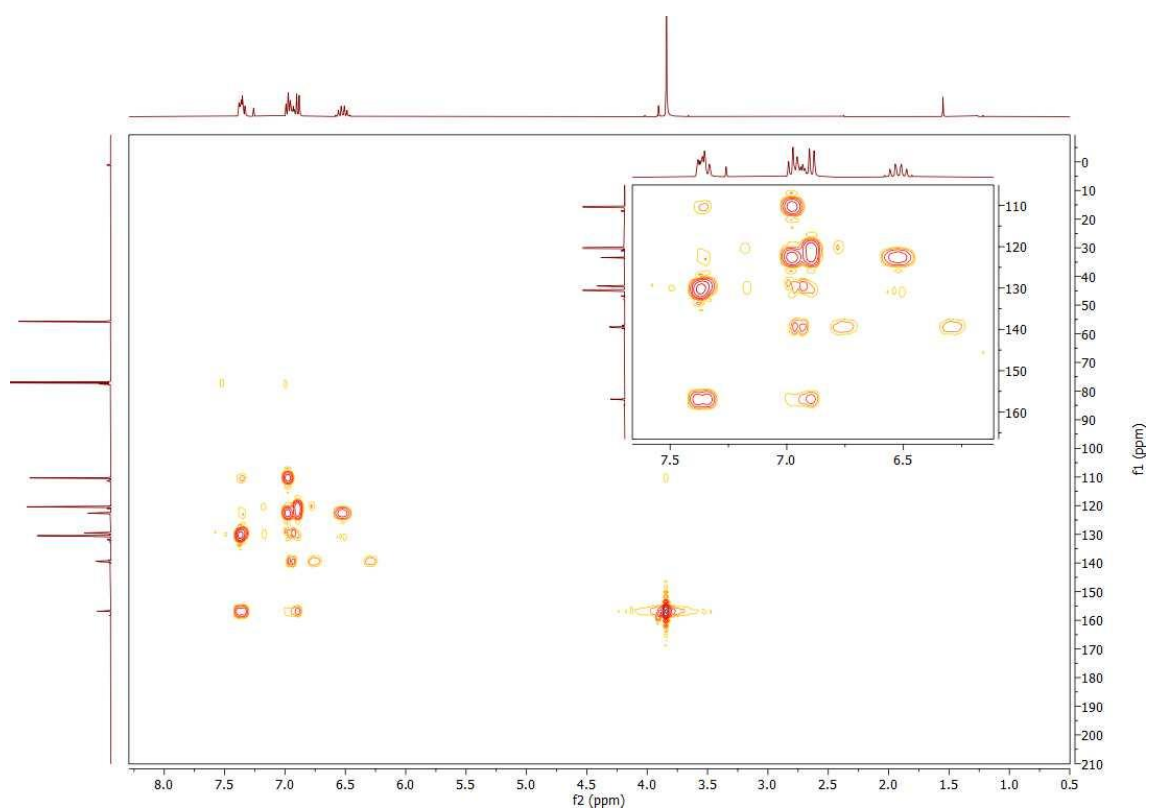
**Z-(4-(2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)vinyl)phenyl)methyl (122)**

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **122** in CDCl<sub>3</sub>.

<sup>19</sup>F NMR Spectrum of **122** in CDCl<sub>3</sub>.



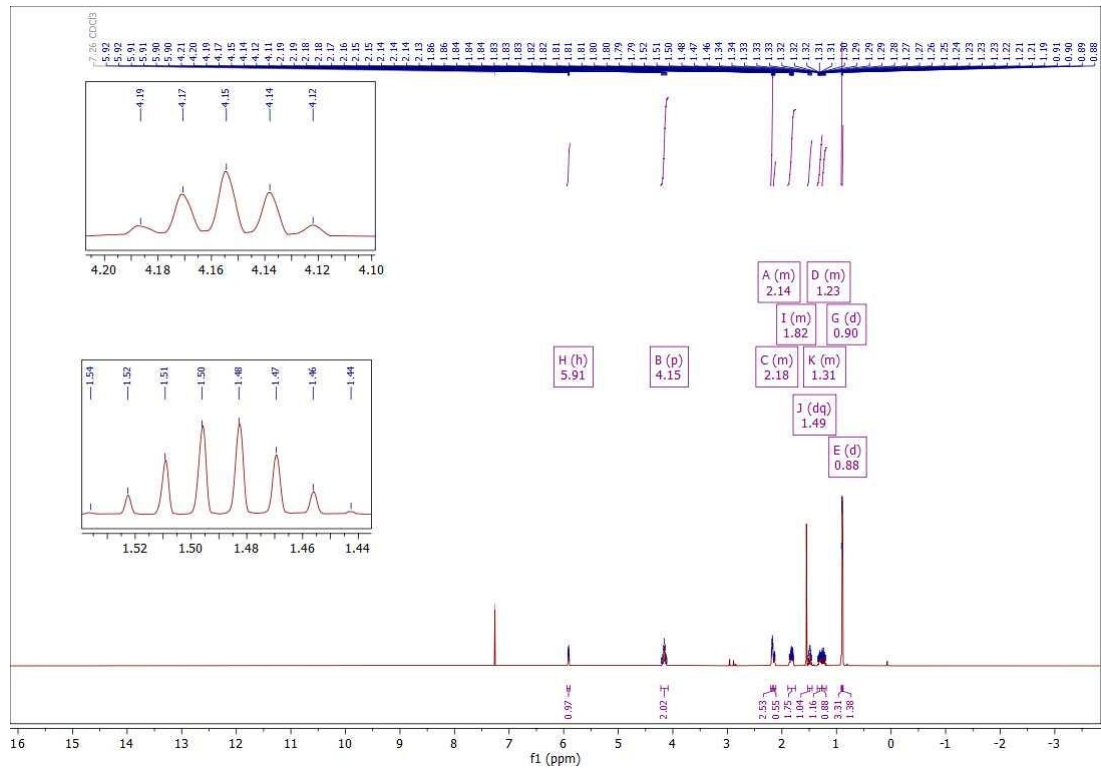




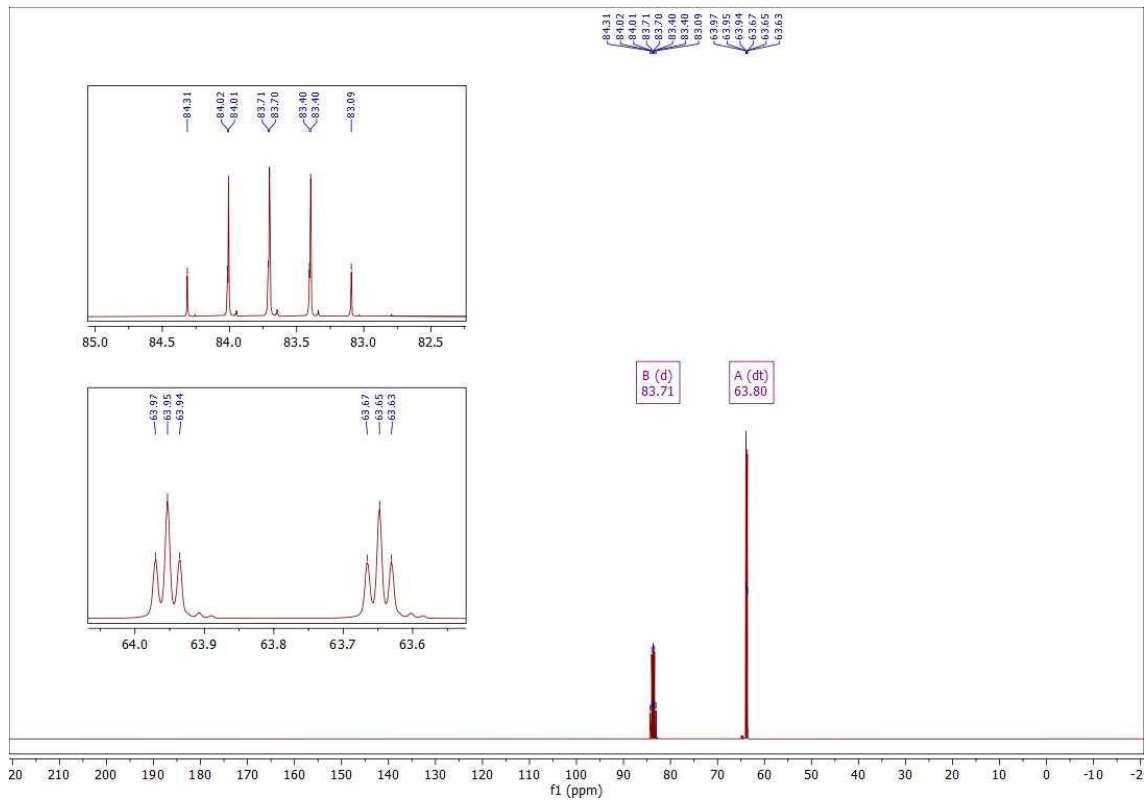




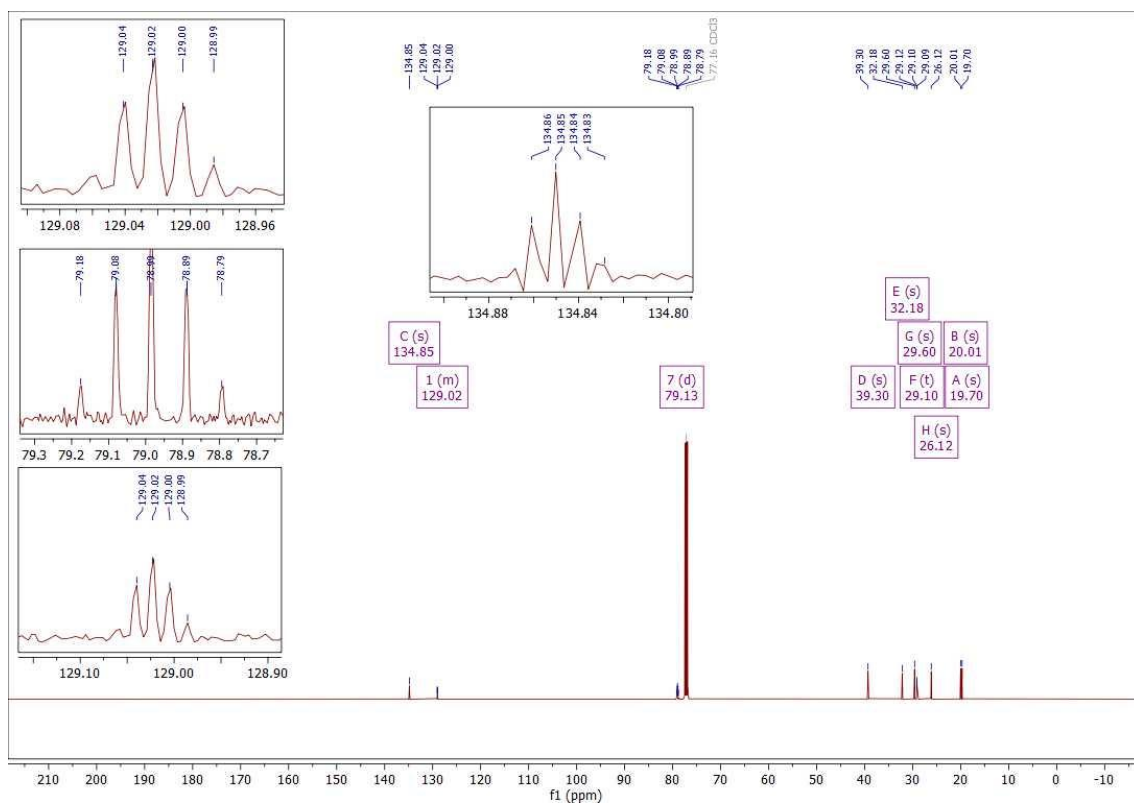
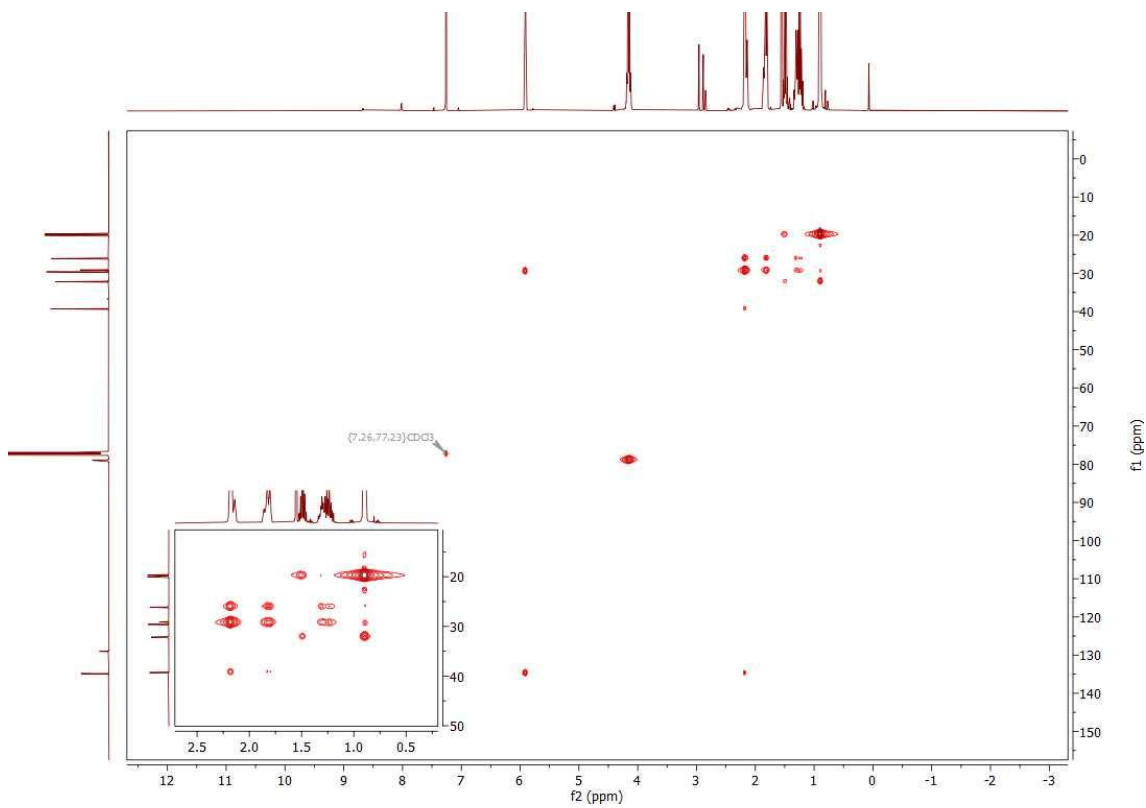
### Pentafluoro((4-isopropylcyclohex-1-en-1-yl)methyl)-16-sulfane (118)

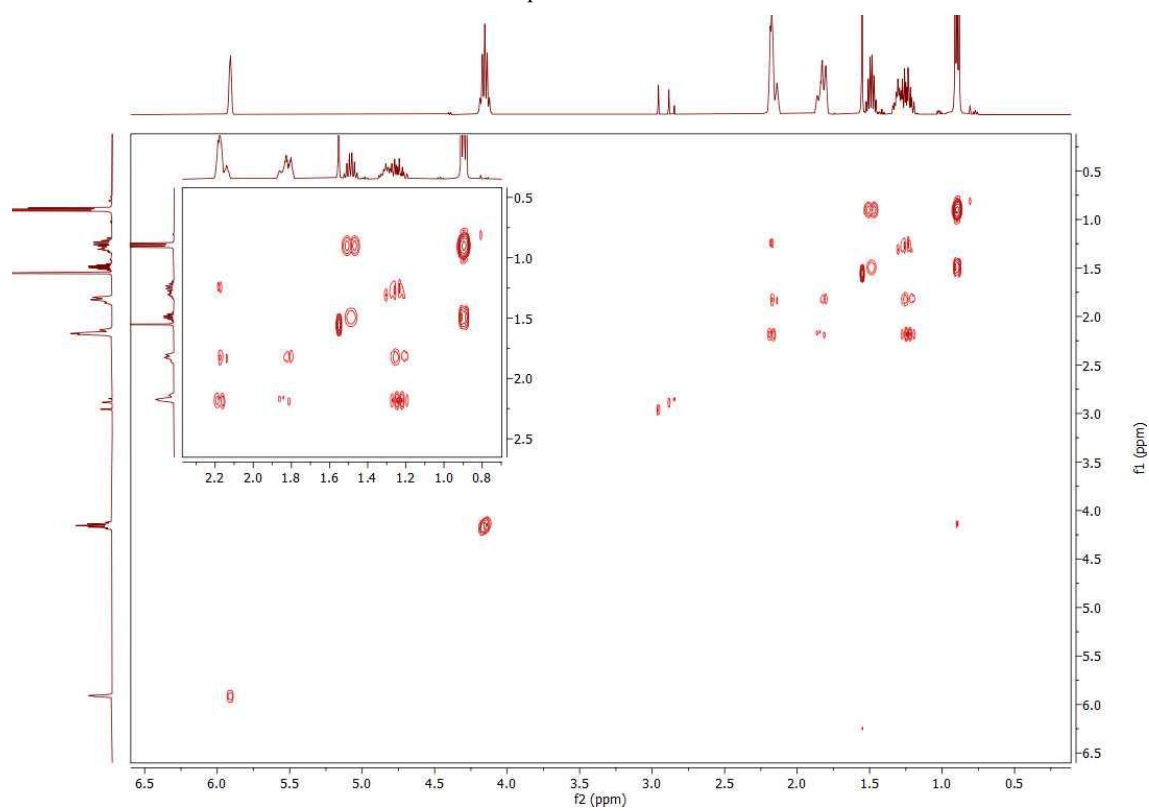
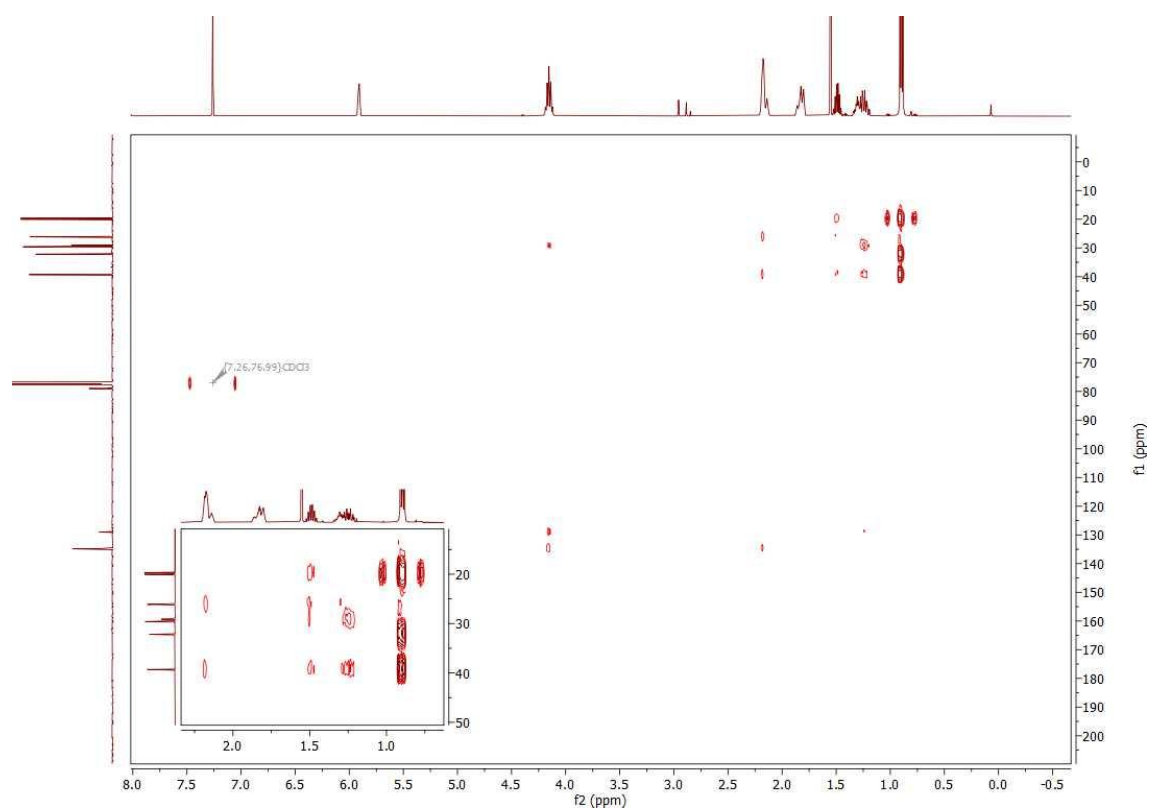


<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **118** in CDCl<sub>3</sub>.



<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **118** in CDCl<sub>3</sub>.

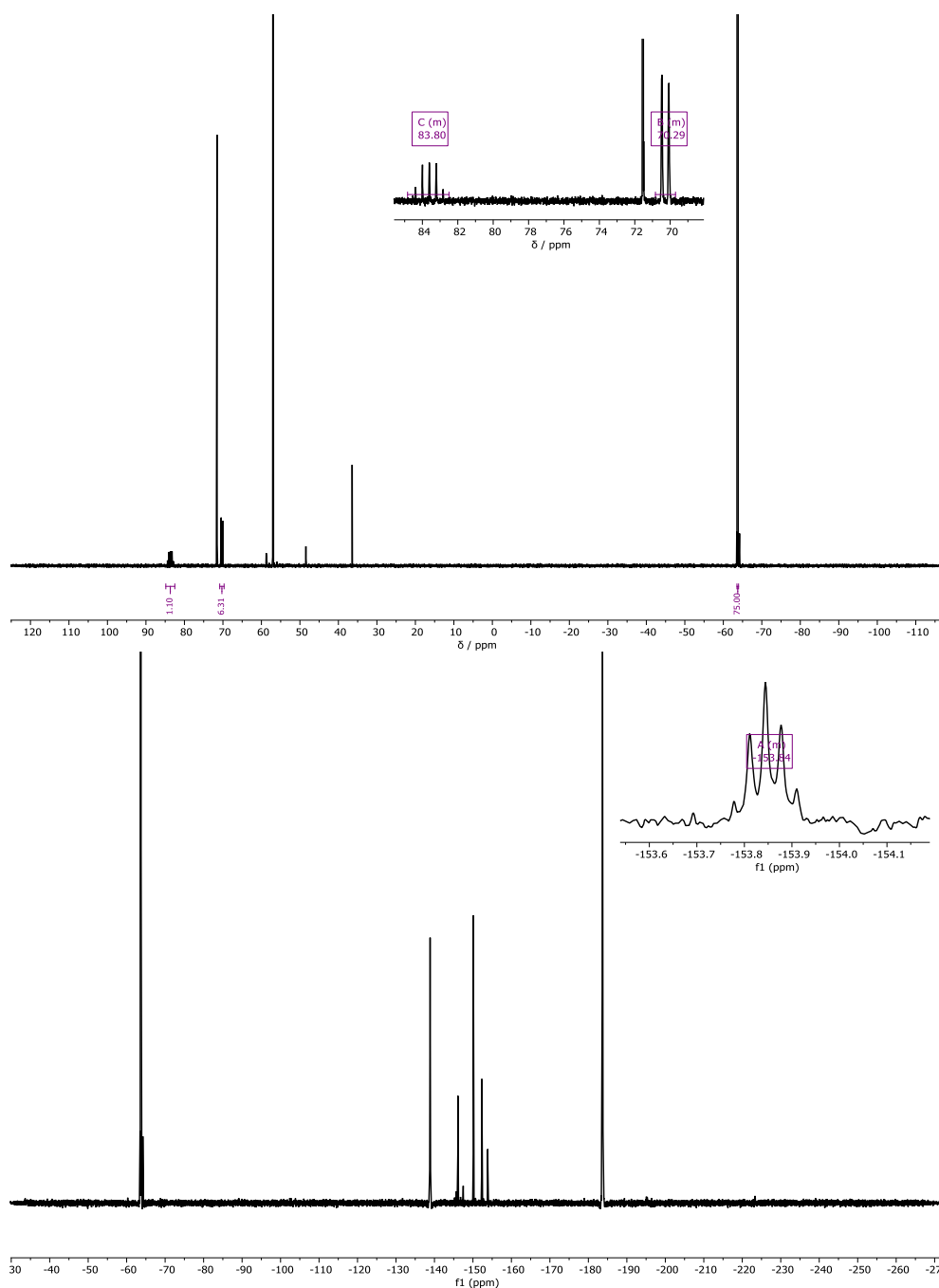
 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **118** in  $\text{CDCl}_3$ . $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von **118** in  $\text{CDCl}_3$ .



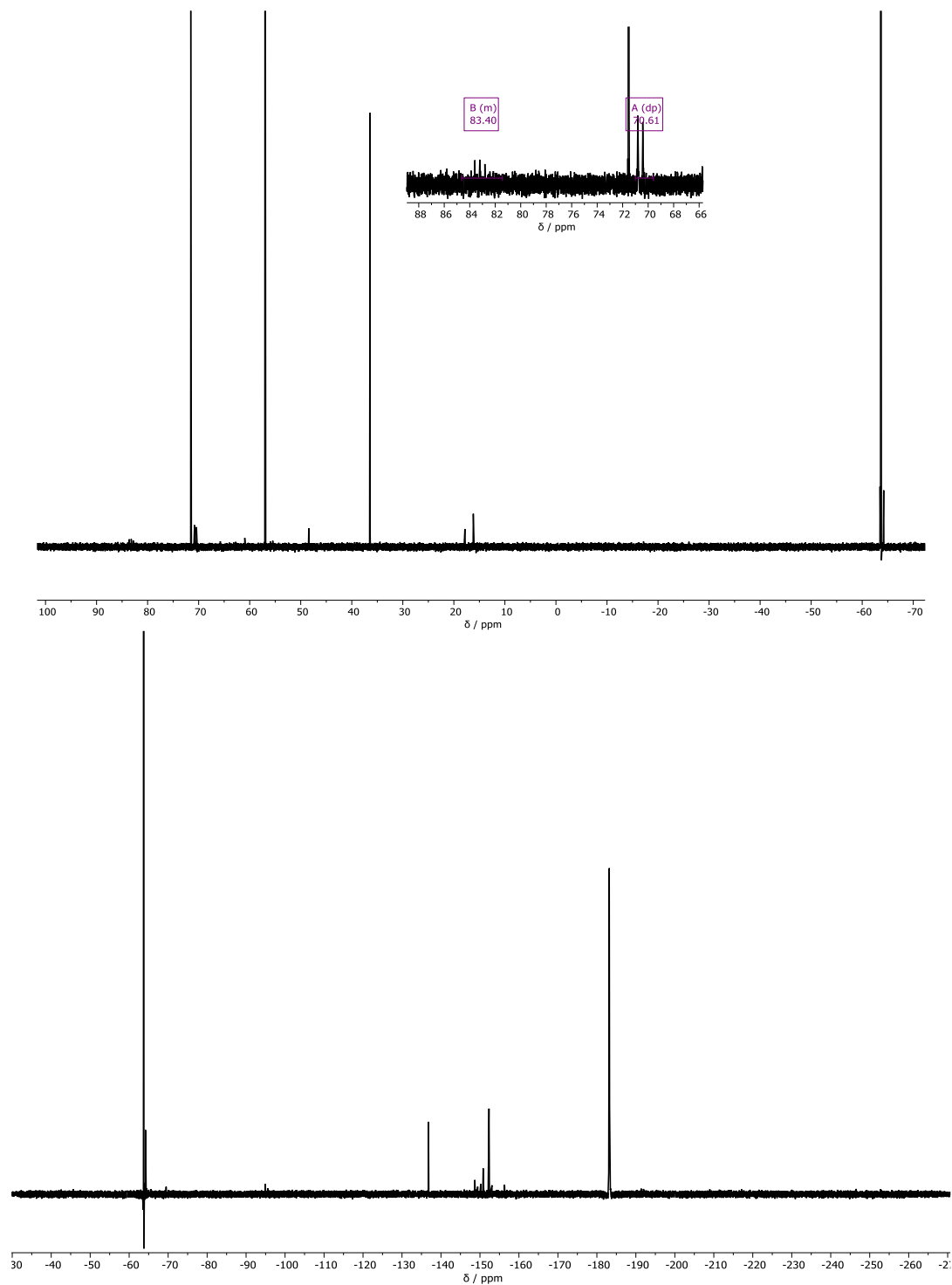
## Spektren nicht isolierter SF<sub>6</sub>-Phenylstryrol-Addukte

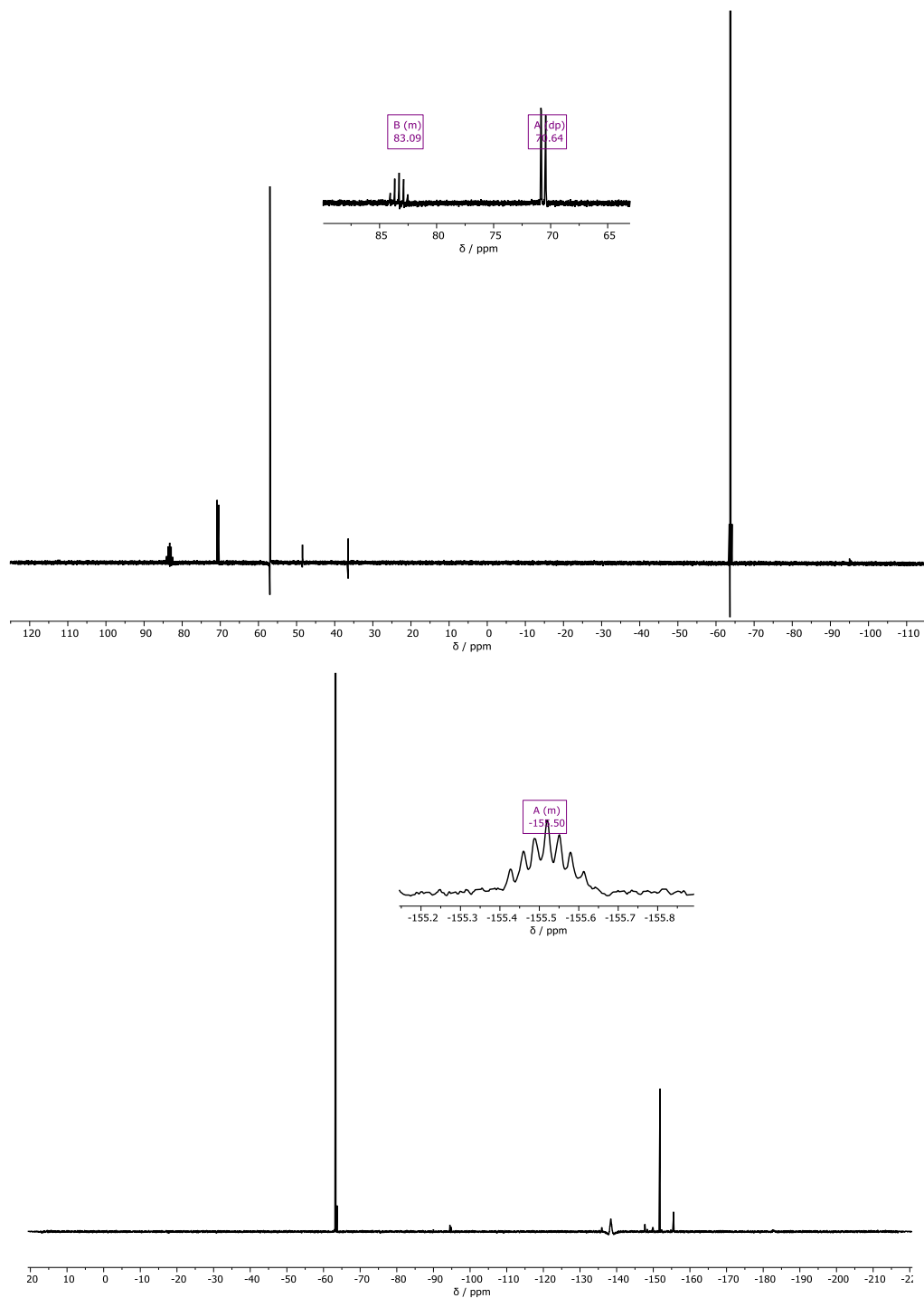
Folgenden Spektren zeigen unaufgereinigte SF<sub>5</sub>-Verbindungen katalytischer Reaktionen, diese sind gegen TFT referenziert ( $\delta(^{19}\text{F-NMR}, 376 \text{ MHz}) = -63.72 \text{ ppm}$ ).

### Pentafluoro(2-fluoro-2-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethyl)- $\lambda^6$ -sulfan 57

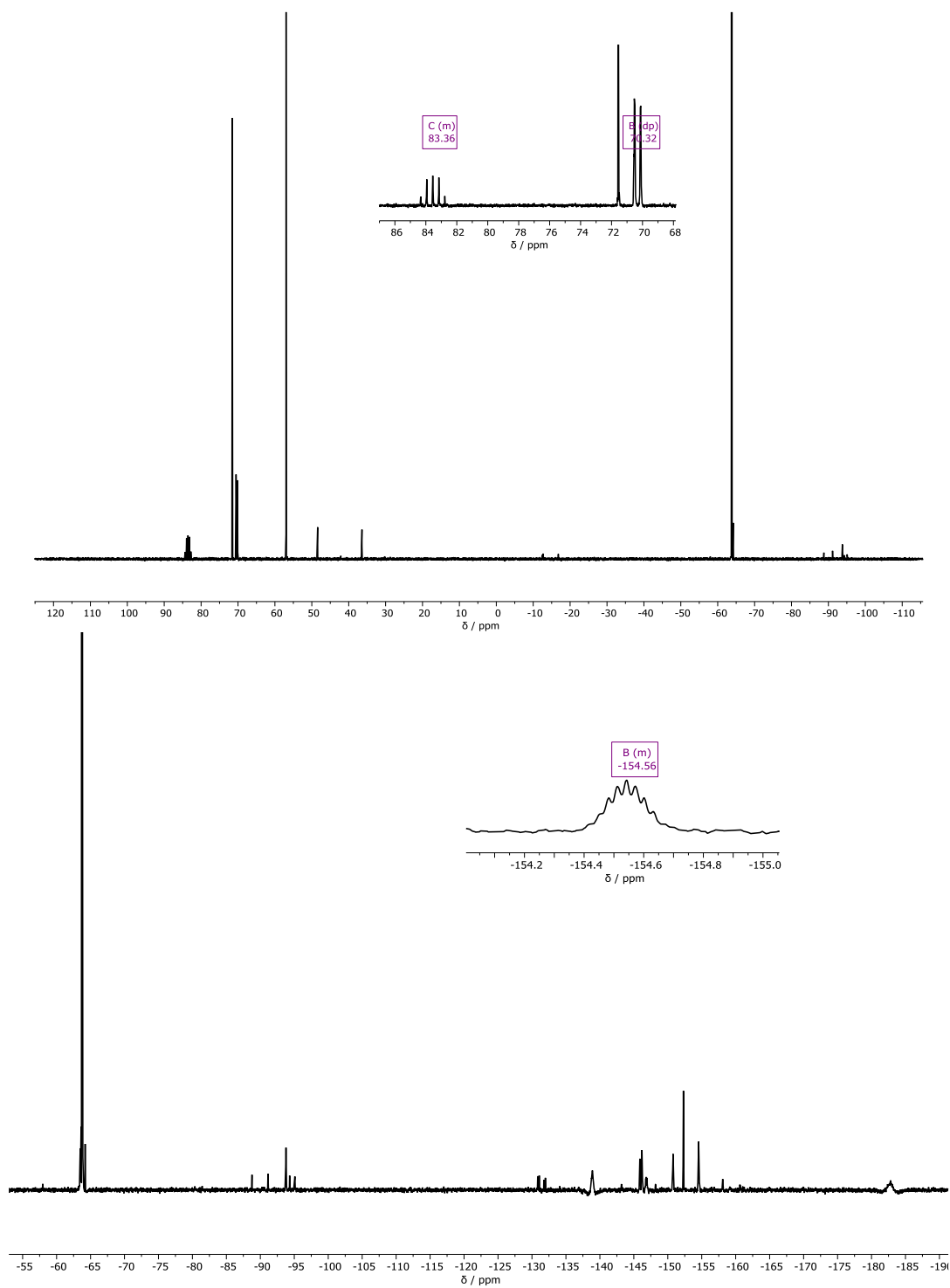


<sup>19</sup>F-NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von 57.

**4-(1-fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)-1-phenylethyl)benzamid 70** $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von 70.

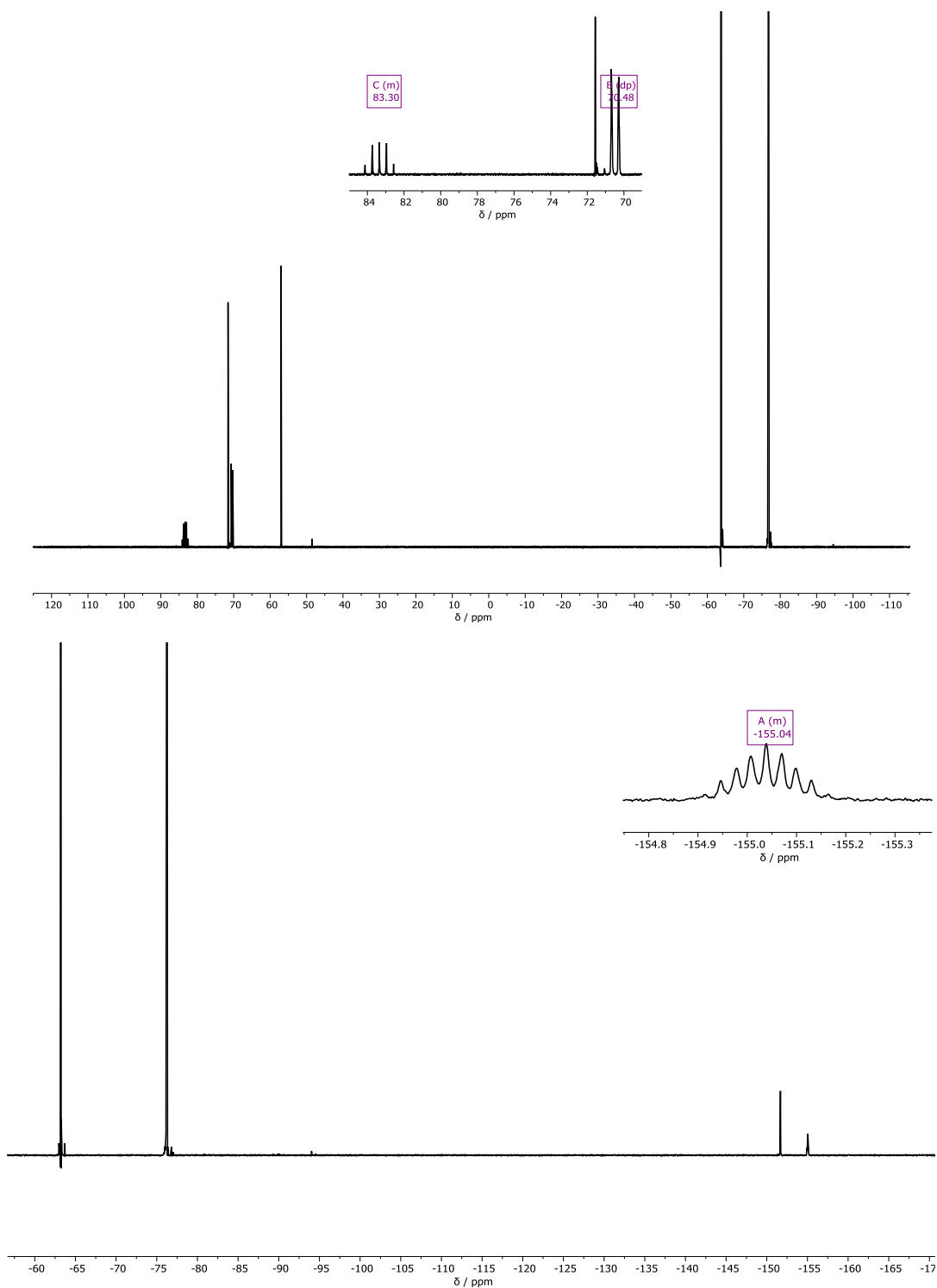
**4-(1-fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)-1-phenylethyl)-N,N-dimethylbenzamid 71** $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von 71.

***tert*-butyl (4-(1-fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)-1-phenylethyl)phenyl)carbammat **65****

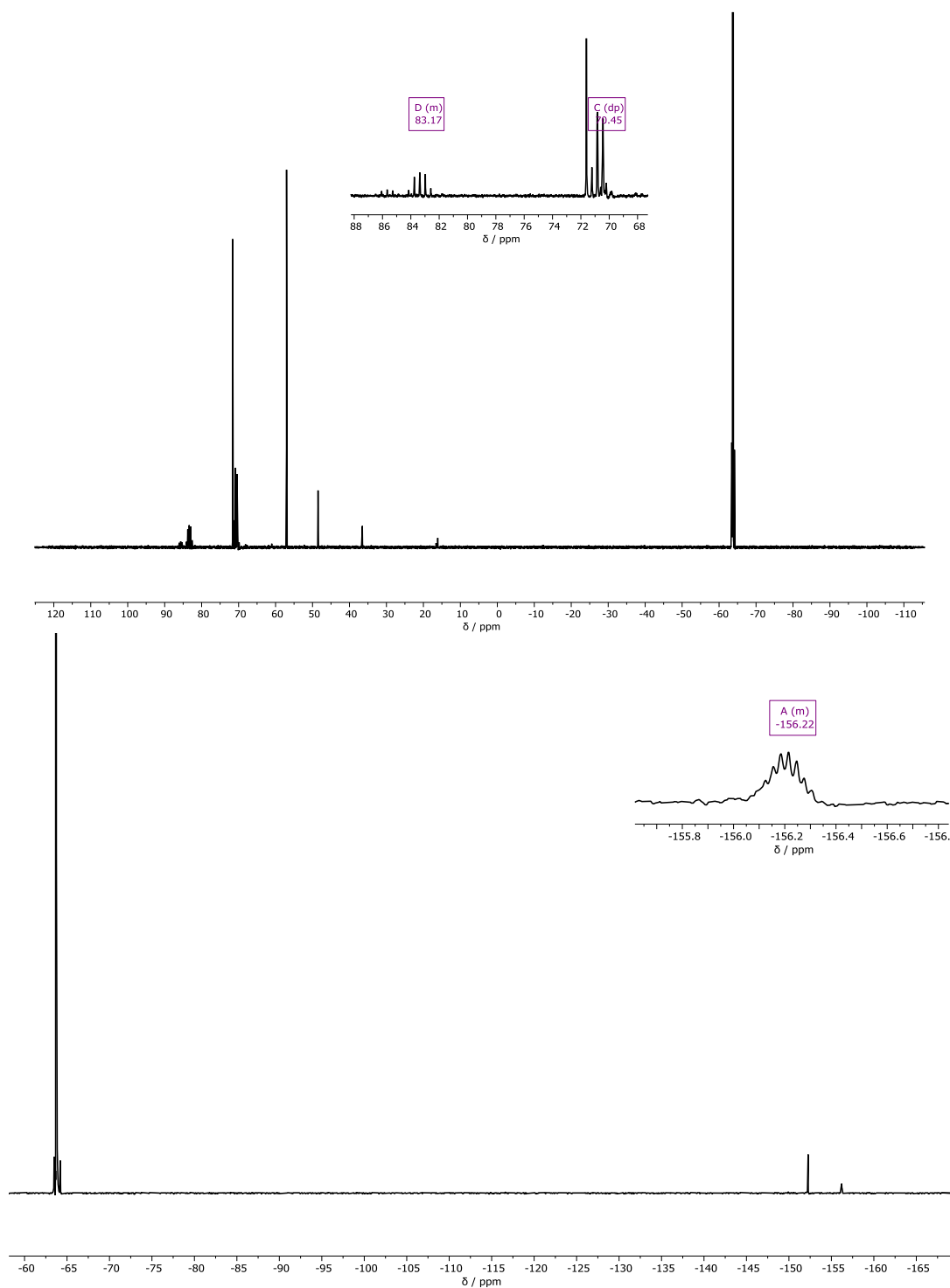


$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von **65**.

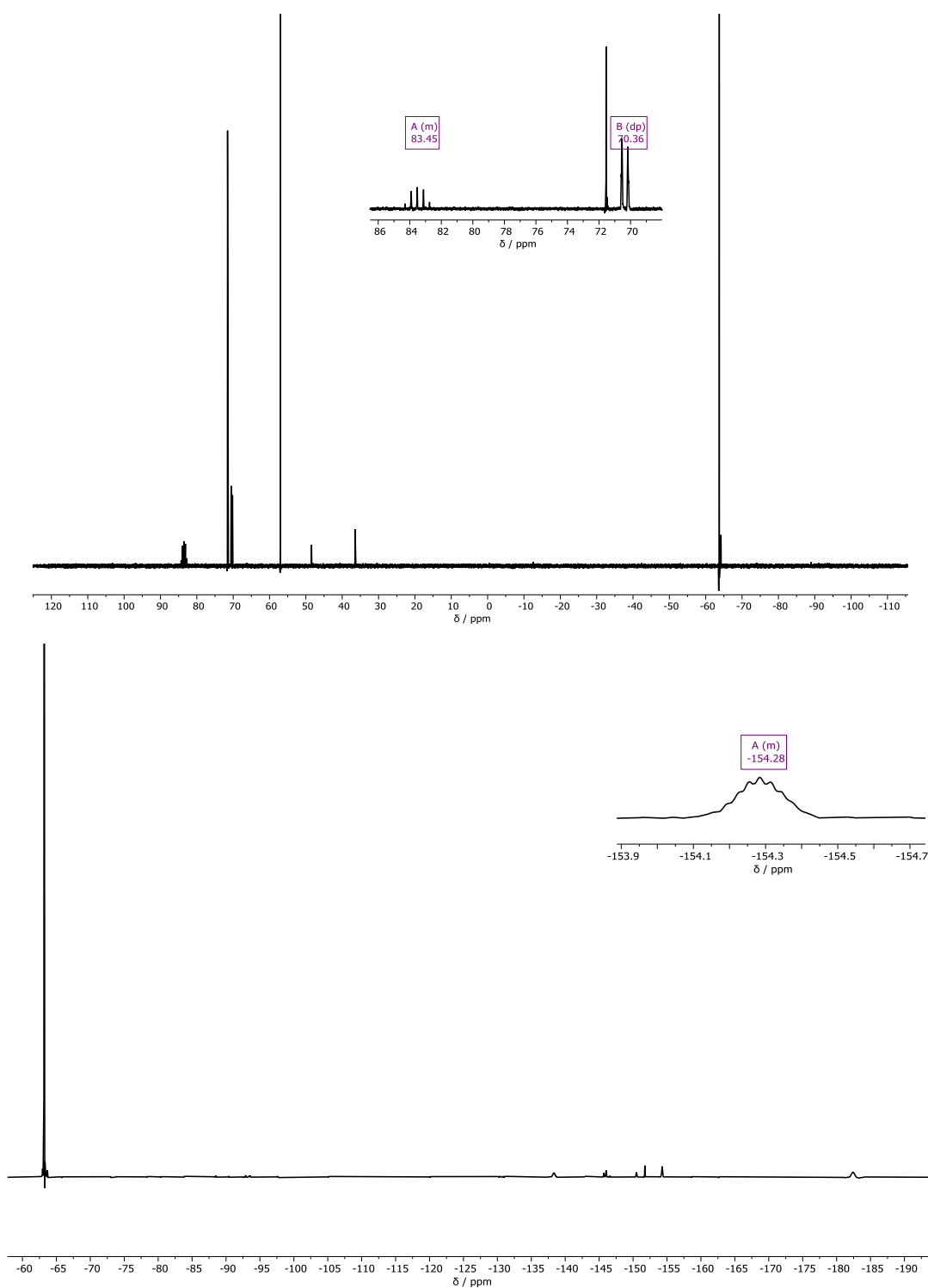
**2,2,2-trifluoro-N-(4-(1-fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfaneyl)-1-phenylethyl)phenyl)acetamide 66**



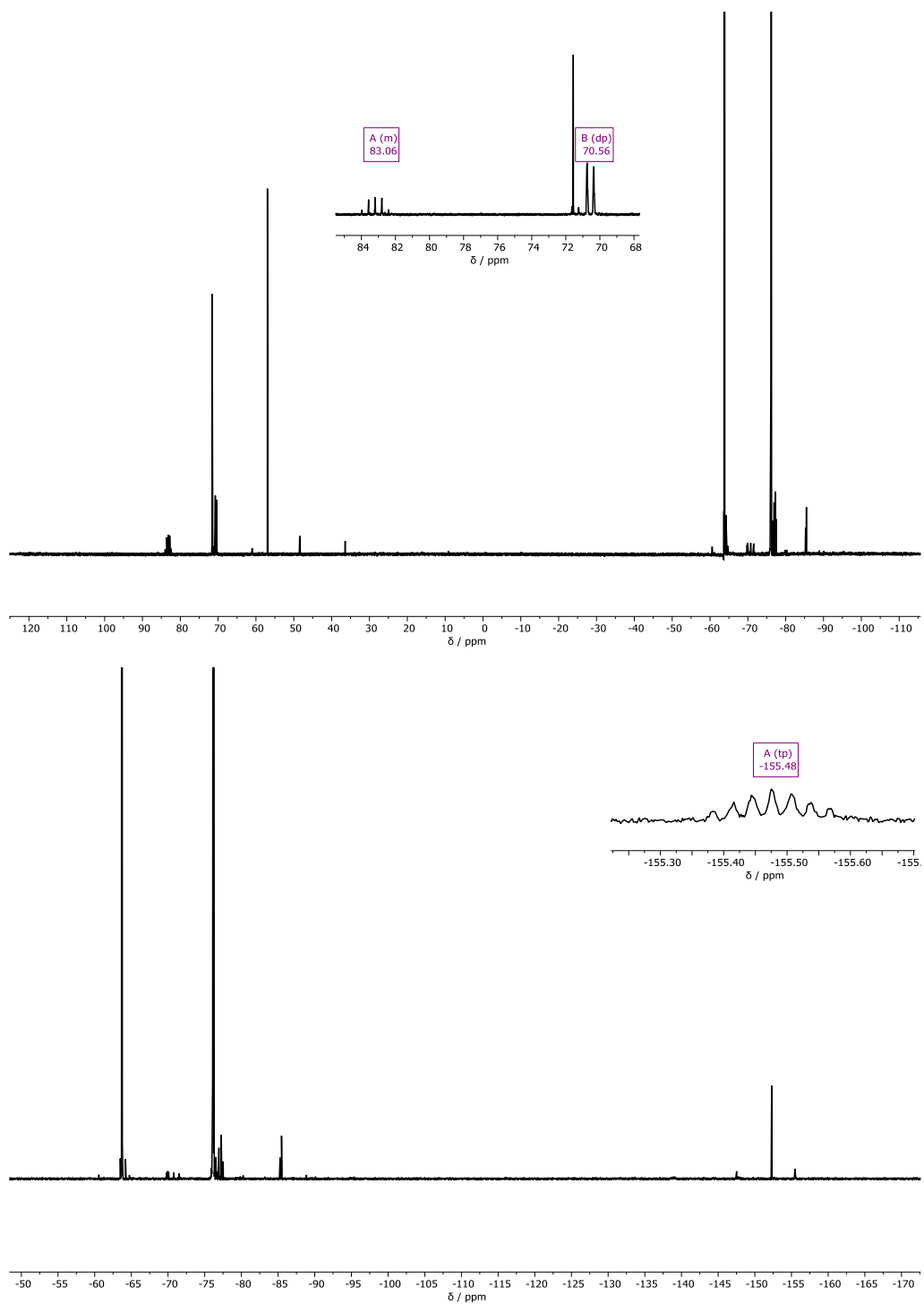
$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von **66**.

**1-(4-(1-fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)-1-phenylethyl)phenyl)pyrrolidin-2,5-dion **68**** $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von **68**.

**N-(4-(1-fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfaneyl)-1-phenylethyl)phenyl)acetamide 67**

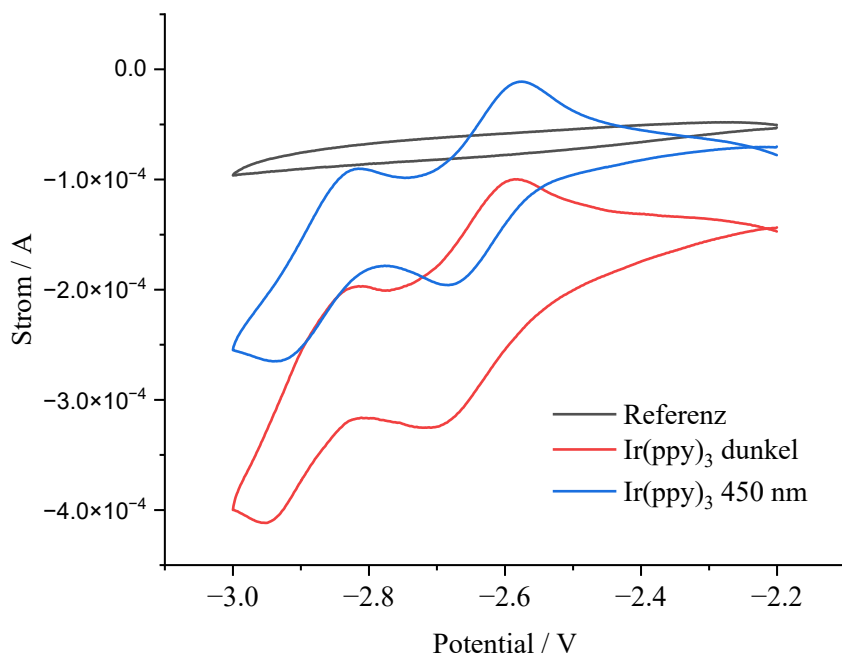


$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von 67.

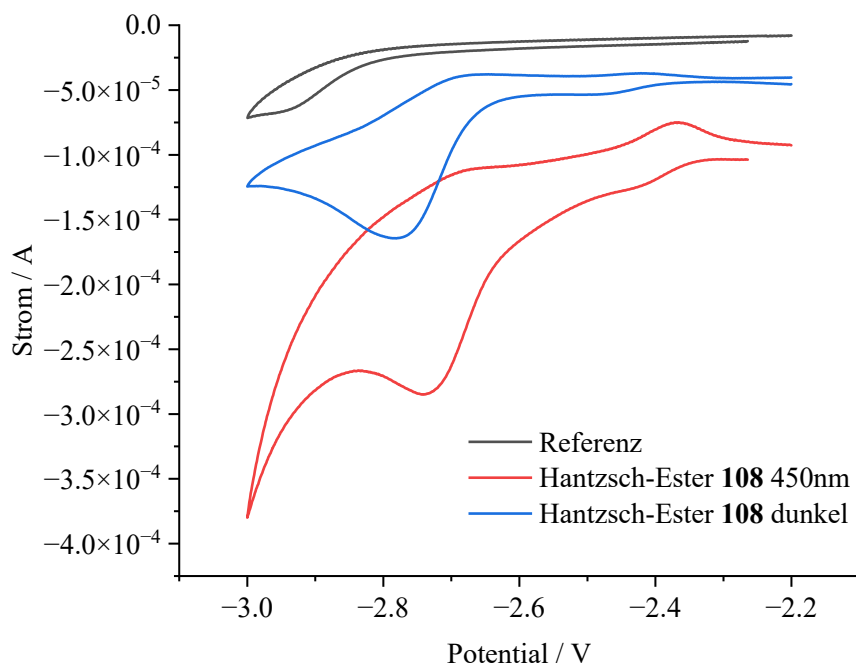
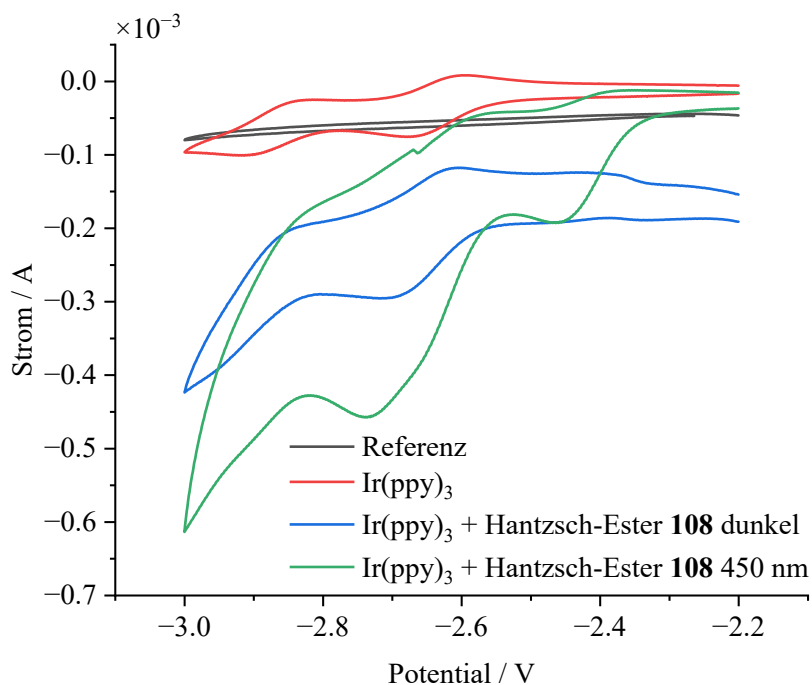
**4-(1-fluoro-2-(pentafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyl)-1-phenylethyl)phenyl 2,2,2-trifluoroacetate 60** $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der photoredoxkatalytischen Bildung von **60**.

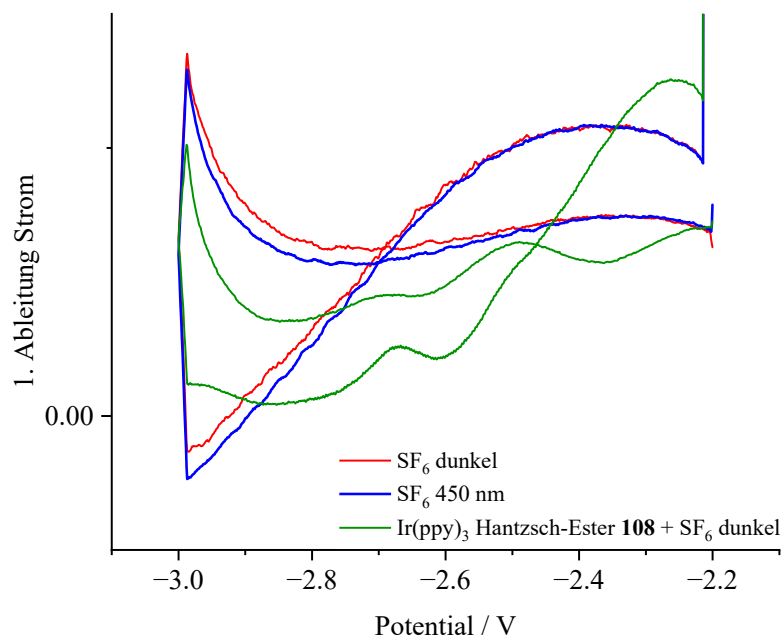
## 12.2 Mechanistische Studien

### Cyclovoltametrische Experimente

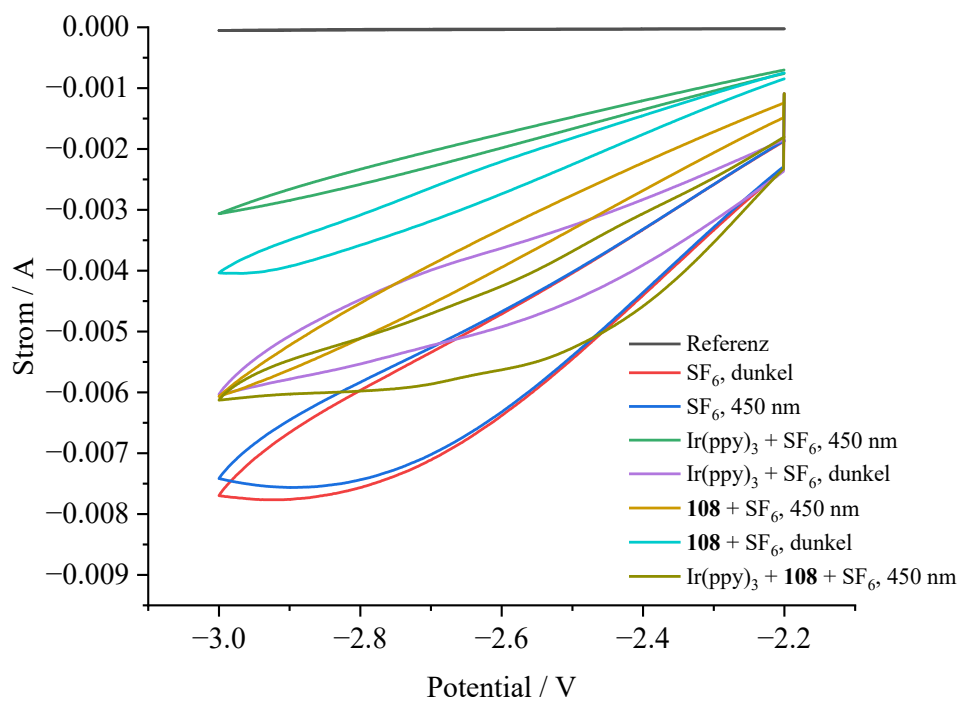


Cyclovoltammogramm von Ir(ppy)<sub>3</sub> im Dunkeln und unter Belichtung mit 450 nm.

Cyclicvoltammogramm von Hantzsch-Ester **108** im Dunkeln und unter Belichtung mit 450 nm.Cyclicvoltammogramm von Ir(ppy)<sub>3</sub> und Hantzsch-Ester **108** im Dunkeln und unter Belichtung mit 450 nm.



1. Ableitung des Cyclovoltammogramme von SF<sub>6</sub> im Dunkeln (rot), SF<sub>6</sub> unter Belichtung mit 450 nm (blau) und Ir(ppy)<sub>3</sub>, Hantzsch-Ester **108** and SF<sub>6</sub> im Dunklen (grün).

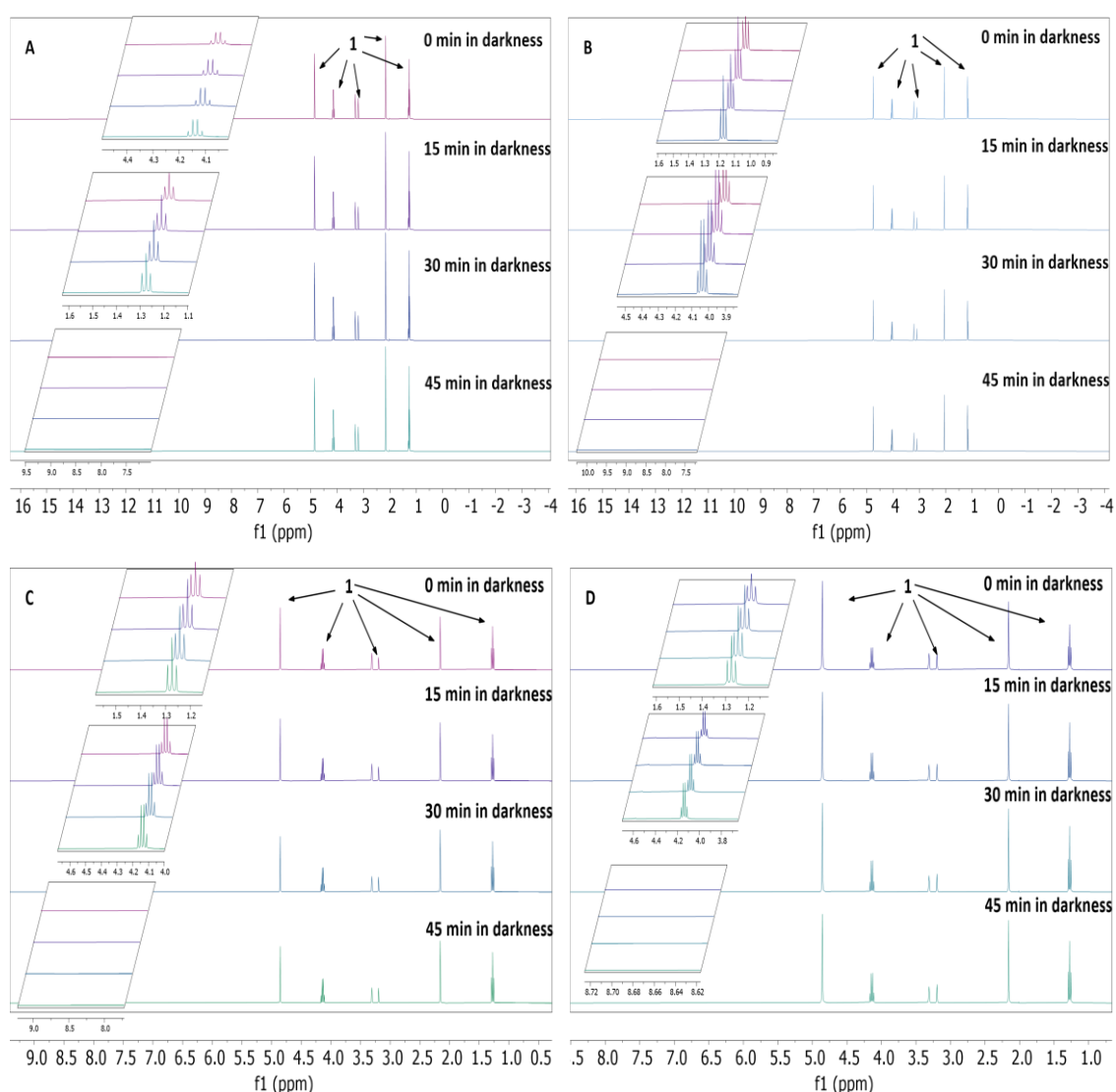


Cyclovoltammogramme von SF<sub>6</sub> in Permutation aller Experimentbedingungen.

## Mechanistische NMR-Experimente

Alle NMR-Experimente wurden nach demselben Vorgehen durchgeführt.

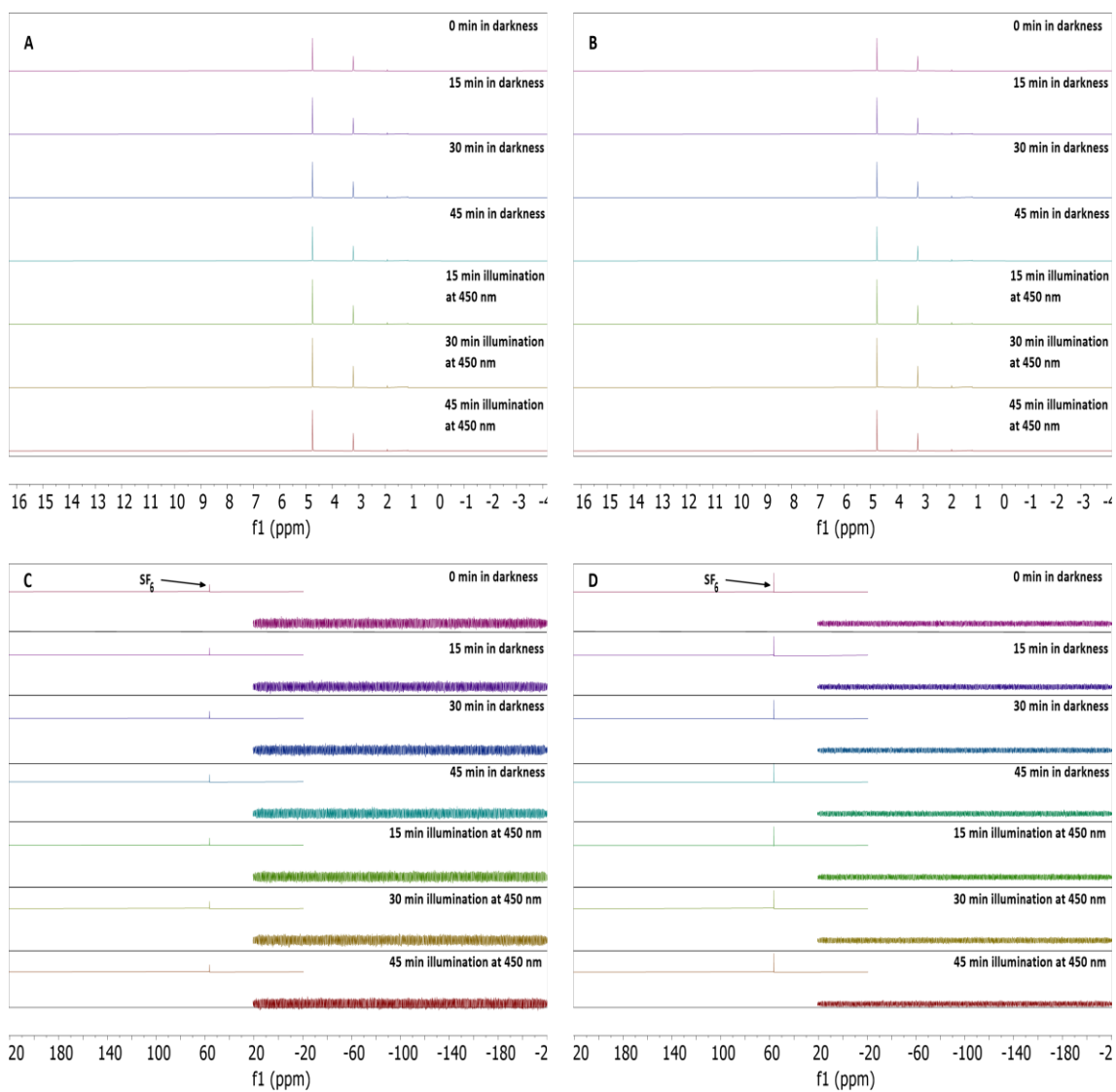
Alle Experimente wurden in deuteriertem Methanol  $\text{CD}_3\text{OD}$  (0,5 ml) durchgeführt. Es wurden NMR-Rohre mit J YOUNG<sup>®</sup>-Hahn verwendet. Die Rohre wurden 3-mal entgast und anschließend unter  $\text{SF}_6$  (1 atm) gesetzt. Hantzsch-Ester (**108**) und  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (je 2 mg) wurden jeweils zugegeben. Die Proben wurden in Abständen von 15 Minuten mit 450 nm belichtet und anschließend  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie gemessen.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Messreihe im Dunkeln in Zeitabständen von 0 - 45 min.

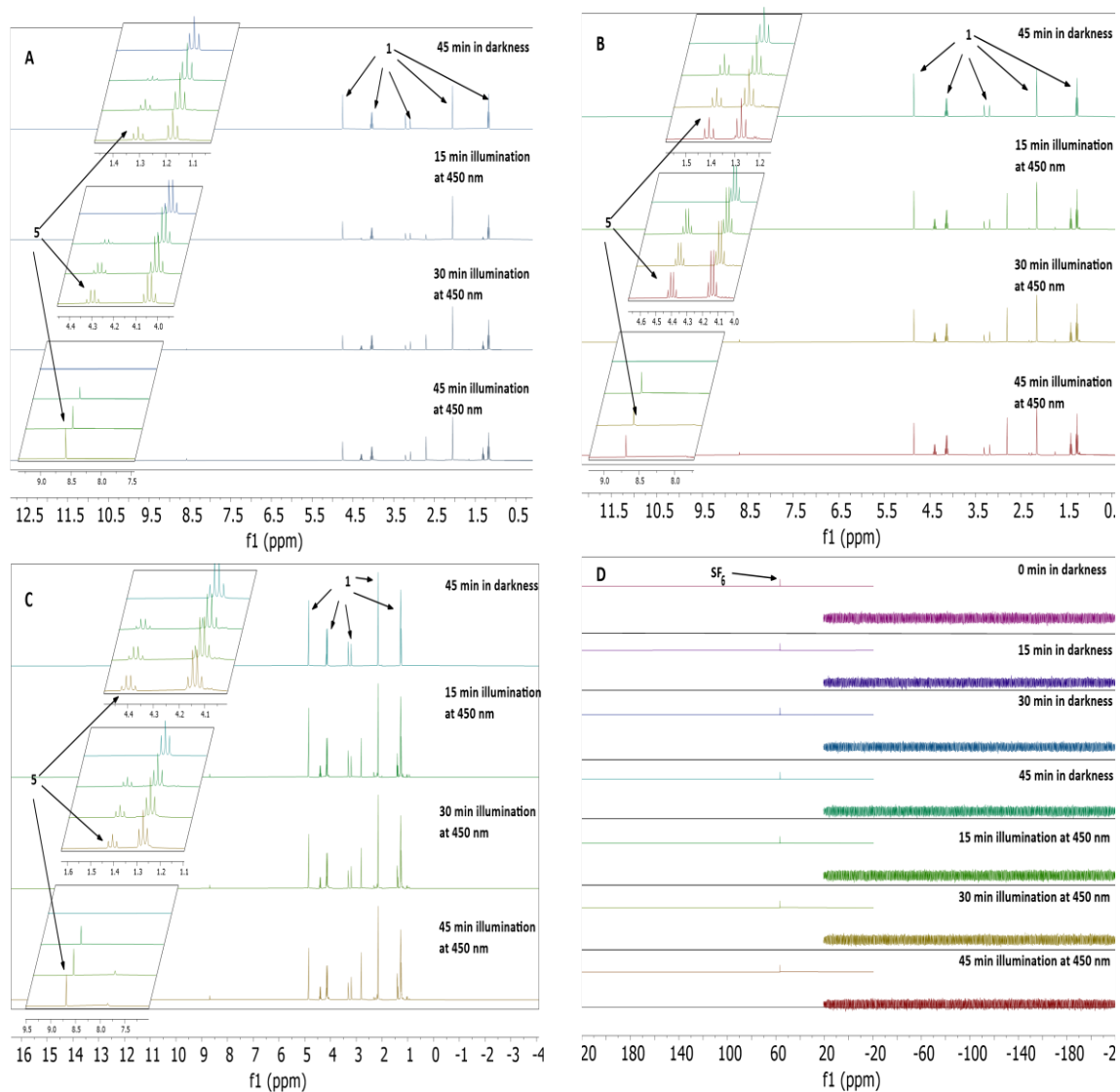
A:  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und **108** in  $\text{CD}_3\text{OD}$ . B: **108** in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

C: **108** and  $\text{SF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$ . D: **108**,  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  and  $\text{SF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Messreihe im Dunkeln bis 45 Minuten und anschließender Belichtung bis 45 Minuten.

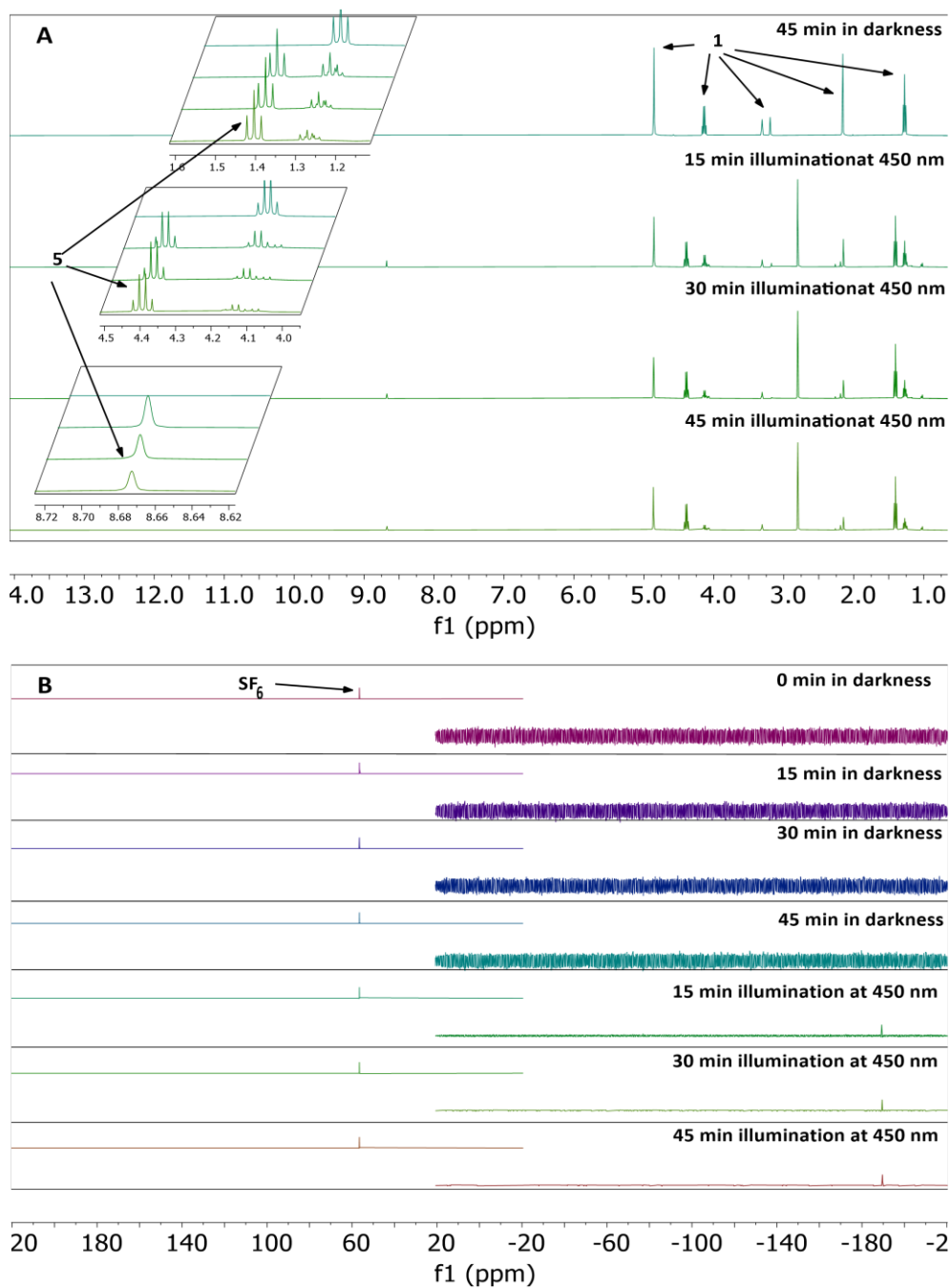
**A:** <sup>1</sup>H-NMR: Ir(ppy)<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> in CD<sub>3</sub>OD. **B:** <sup>1</sup>H-NMR: SF<sub>6</sub> in CD<sub>3</sub>OD.  
**C:** <sup>19</sup>F-NMR: Ir(ppy)<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> in CD<sub>3</sub>OD. **D:** <sup>19</sup>F-NMR: SF<sub>6</sub> in CD<sub>3</sub>OD.



$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren der Messreihe im Dunkeln bis 45 Minuten und anschließender Belichtung bis 45 Minuten.

**A:**  $^1\text{H-NMR}$ : **108** in  $\text{CD}_3\text{OD}$ . **B:**  $^1\text{H-NMR}$  **108** und  $\text{SF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

**C:**  $^1\text{H-NMR}$   $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und **108** in  $\text{CD}_3\text{OD}$ . **D:**  $^{19}\text{F-NMR}$ : **108** und  $\text{SF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

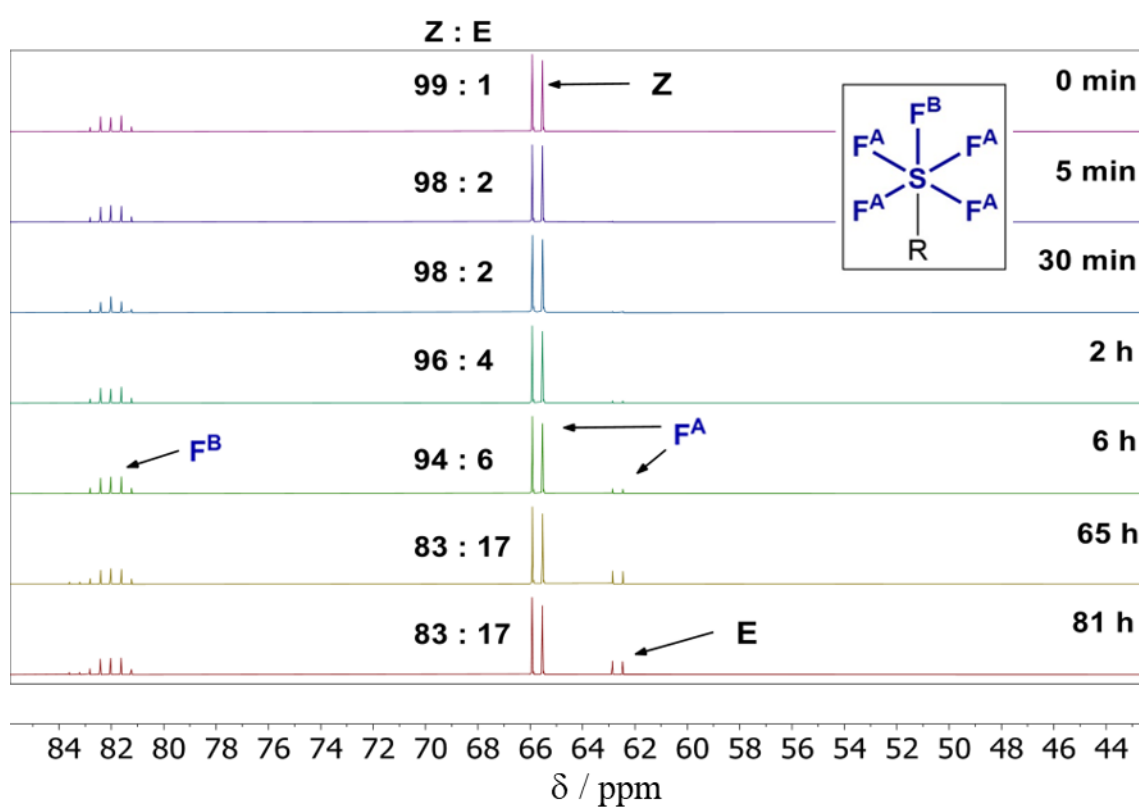


<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Messreihe im Dunkeln bis 45 Minuten und, anschließender Belichtung bis 45 Minuten.

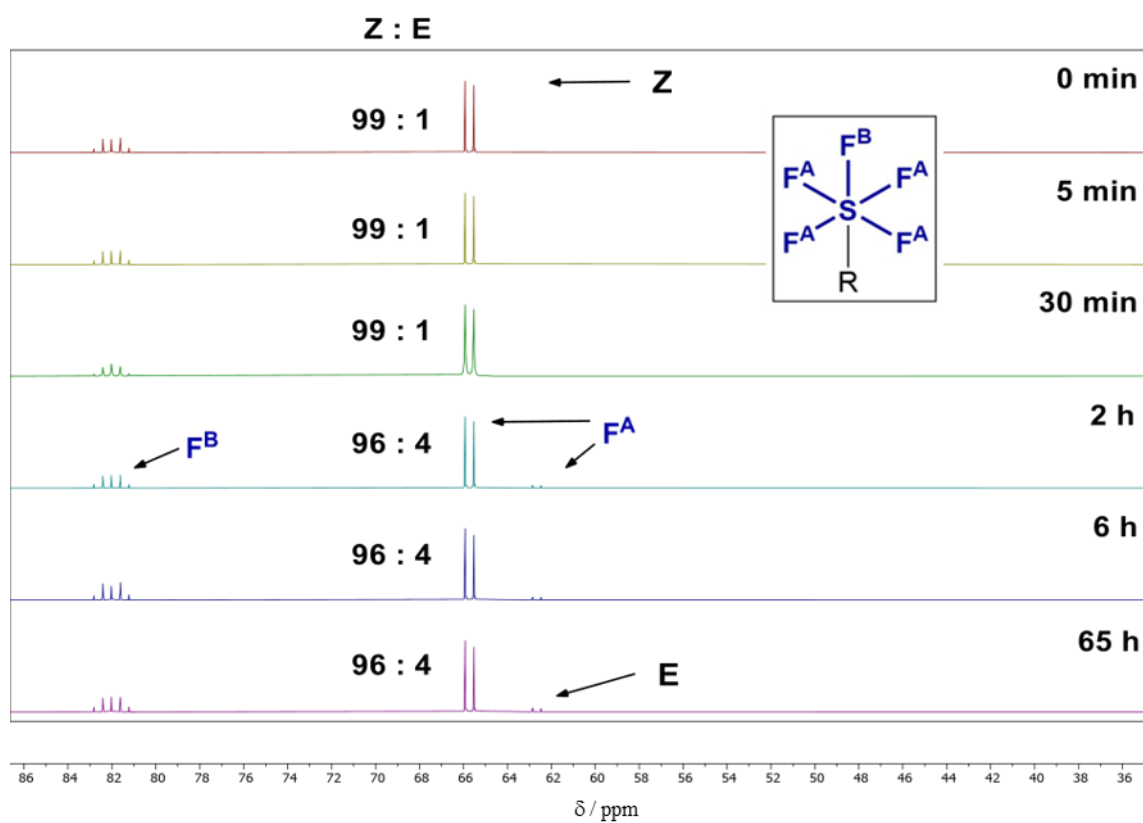
A: <sup>1</sup>H-NMR **108**, Ir(ppy)<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> in CD<sub>3</sub>OD. B: <sup>19</sup>F-NMR **108**, Ir(ppy)<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> in CD<sub>3</sub>OD.

## Isomerisierungsexperimente

Wie die DFT-Rechnungen gezeigt haben, gab es keinen Weg rechnerisch die Darstellung des E-Isomers zu belegen. Daher wurde eine Photoisomerisierung in Betracht gezogen. Dazu wurden 2 mg des isolierten Z-Isomers **113** mit/ ohne 0,5 mg Ir(ppy)<sub>3</sub> in 0,5 ml deuteriertem Methanol CD<sub>3</sub>OD gelöst. Dieses Gemisch für insgesamt 81 h mit 450 nm belichtet und in verschiedenen Zeitabständen wurde das Experiment mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie überwacht. Das Verhältnis von E und Z (17:83) erreichte nach 65 h ein Plateau.



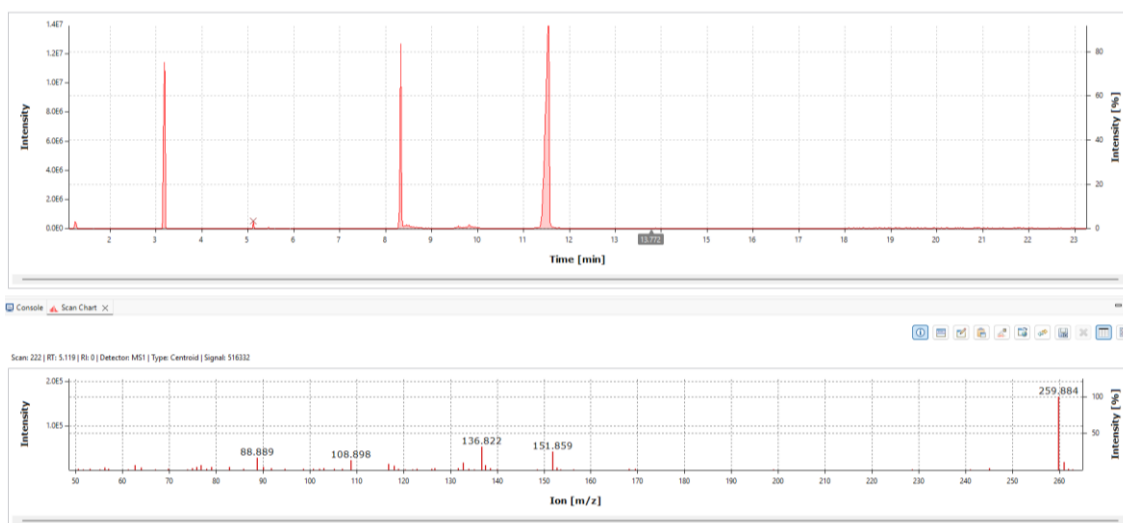
Zeitaufgelöste <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopisches Experiment. Belichtung von **113** und Ir(ppy)<sub>3</sub> in CD<sub>3</sub>OD über eine Zeitspanne von 81 h.



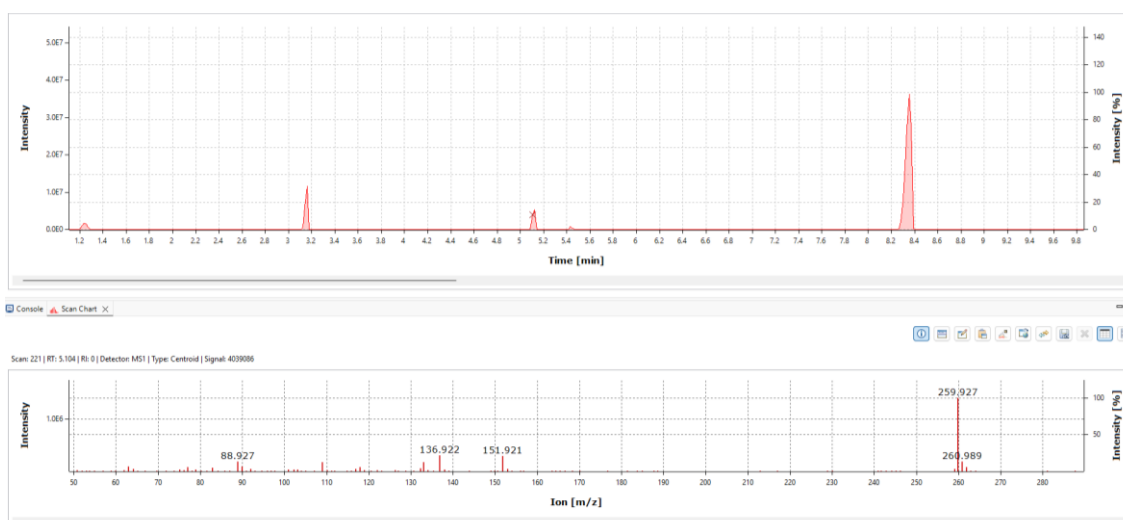
Zeitaufgelöste  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopisches Experiment. Belichtung von 113 in  $\text{CD}_3\text{OD}$  über eine Zeitspanne von 65 h.

## Deuterierungsexperimente

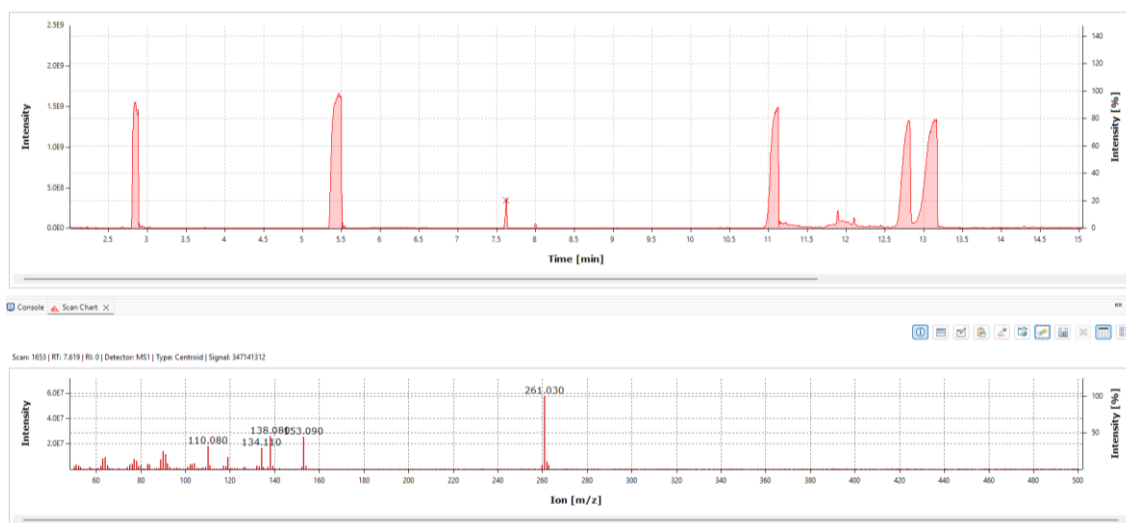
Alle Proben wurden analog vorbereitet, dazu wurden 100  $\mu\text{l}$  der Reaktionsmischung entnommen und diese mit Ethylacetat in GCMS-Reinheit auf 1 ml verdünnt. Nach Bedarf wurde die Lösung mittels Spritzenfilter von ungelösten Feststoffen befreit.



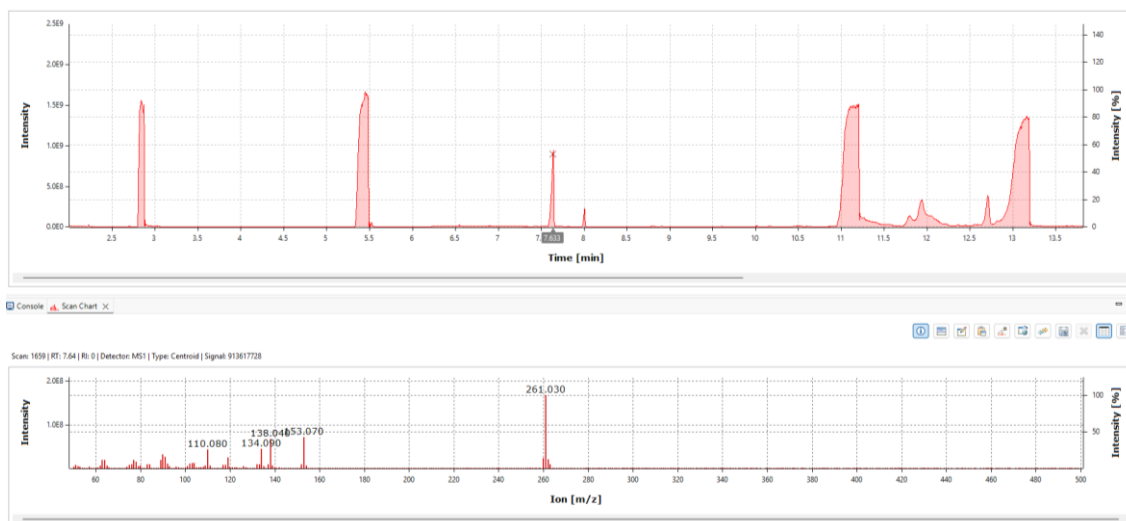
GCMS-Spektrum des Deuterierungsexperiments. HydroPentafluorsulfanylierung von **99** unter Standardbedingungen, **108** wurde durch **114** (D<sub>1</sub>) ersetzt.



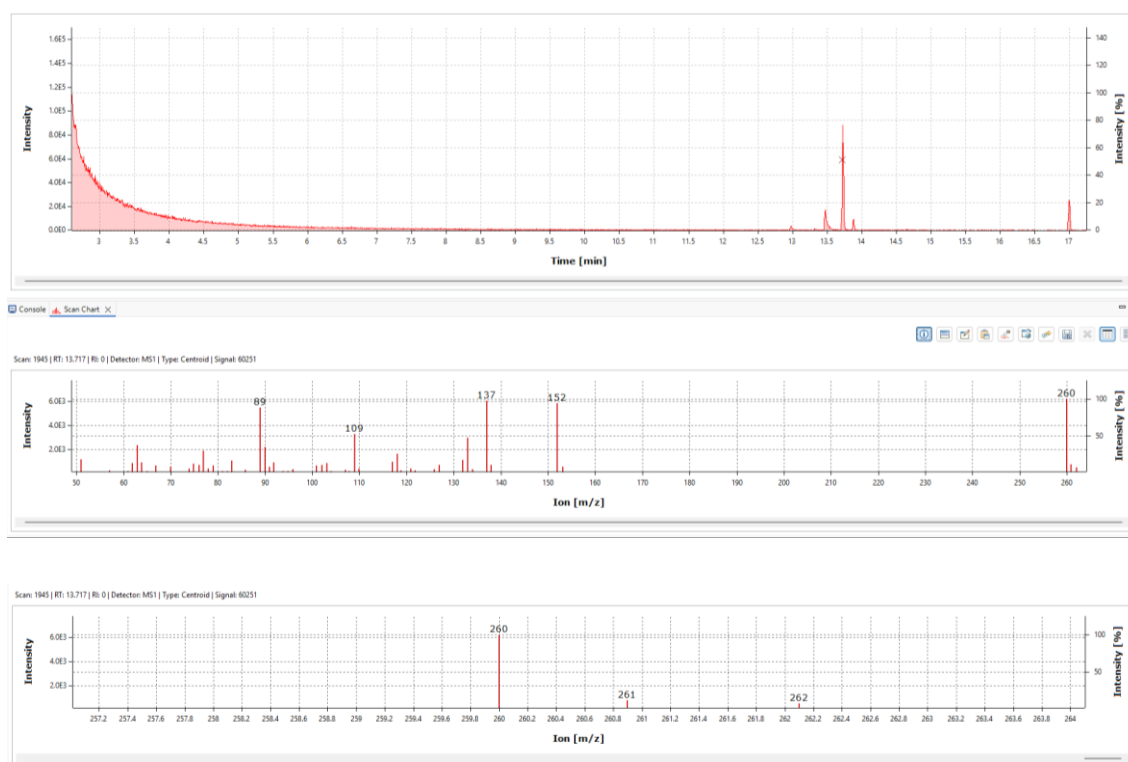
GCMS-Spektrum des Deuterierungsexperiments. HydroPentafluorsulfanylierung von **99** unter Standardbedingungen, CH<sub>3</sub>OH wurde durch CD<sub>3</sub>OD ersetzt.



GCMS-Spektrum des Deuterierungsexperiments. HydroPentafluorsulfanylierung von **99** unter Standardbedingungen, **108** wurde durch **115** ( $D_2$ ) ersetzt.

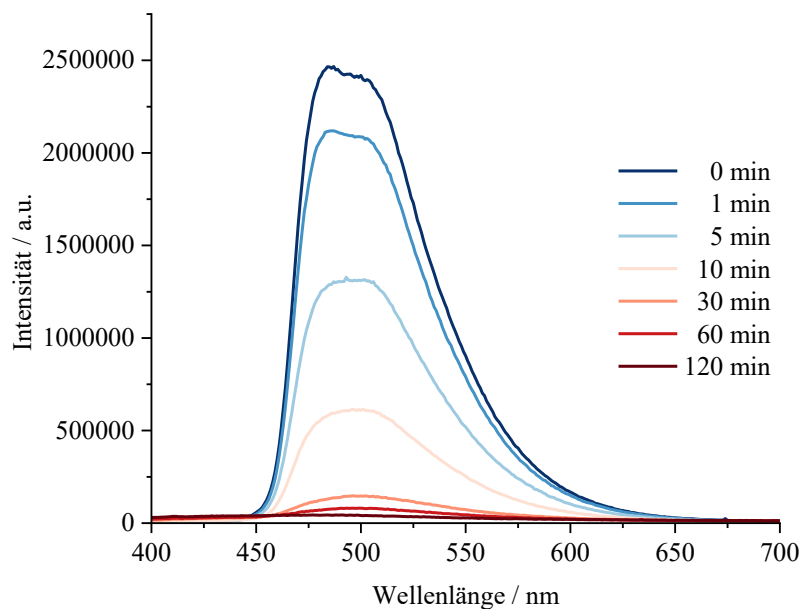


GCMS-Spektrum des Deuterierungsexperiments. HydroPentafluorsulfanylierung von **99** unter Standardbedingungen, **108** wurde durch **116** ( $D_3$ ) ersetzt.

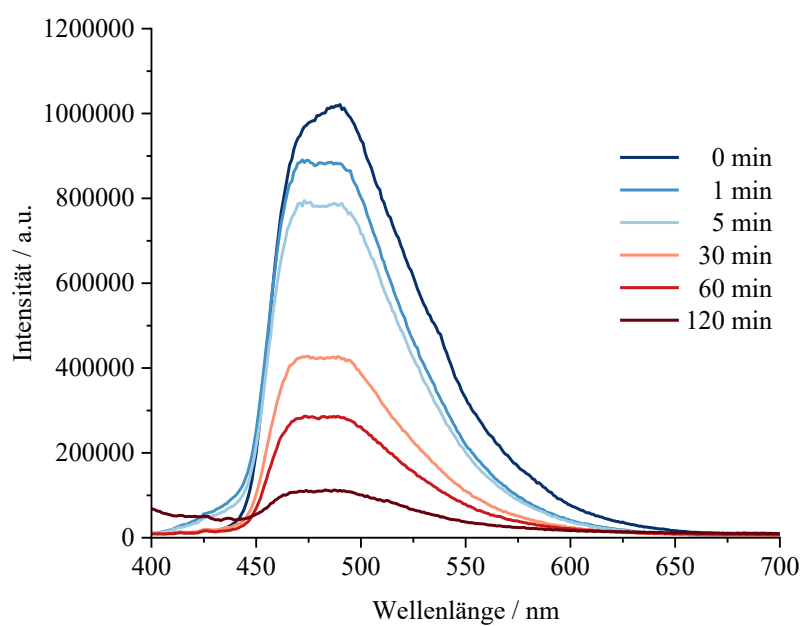
GCMS-Spektren der HydroPentafluorsulfanylierung von **99** unter Standardbedingungen.**Tabelle:** Isotopen-Verhältnisse von **109** und **109-D** in den Deuterierungsexperimenten.

(m/z) gemessen	<b>114 (%)</b>	<b>115 (%)</b>	<b>116 (%)</b>	<b>CD<sub>3</sub>OD (%)</b>	<b>108 (%)</b>
260	100,0	5,3	13,6	100,0	100,0
261	10,5	100,0	100,0	13,0	10,1
262	1,4	10,2	12,6	5,3	5,0
263	-	5,2	5,1	0,1	-
Berechnete (m/z (%))					
260 (100 %)	<b>100,0 (100 %)</b>	5,3 (100 %)	13,6 (100 %)	<b>100 (100 %)</b>	<b>100,0 (100 %)</b>
<b>109</b> 261 (10 %)	<b>10,5 (10 %)</b>	0,5 (10 %)	1,4 (10 %)	<b>10,0 (10 %)</b>	<b>10,1 (10 %)</b>
262 (5 %)	<b>1,4 (5 %)</b>	0,2 (5 %)	0,7 (5 %)	<b>5,0 (5 %)</b>	<b>5,0 (5 %)</b>
261 (100 %)	-	<b>99,5 (100 %)</b>	<b>98,6 (100 %)</b>	3 (100 %)	-
<b>109-D</b> 262 (10 %)	-	<b>10,0 (10 %)</b>	<b>11,9 (12 %)</b>	0,3 (10 %)	-
263 (5 %)	-	<b>5,2 (5 %)</b>	<b>5,2 (5 %)</b>	0,1 (5 %)	-

## Spektroskopische Untersuchungen



Emissions-Messung einer 100 $\mu$ M Lösung von **103** in Acetonitril unter 1 atm SF<sub>6</sub>. Belichtung mit 450 nm.



Emissions-Messung einer 100 $\mu$ M Lösung von **104** in Acetonitril unter 1 atm SF<sub>6</sub>. Belichtung mit 450 nm.

## 12.3 DFT-Rechnungen

### Berechnungsdetails

Alle theoretischen Rechnungen wurden unter Verwendung von ORCA in der Programm-Version 5.0.4 (Geometrieoptimierung) und 6.0.1 (DLPNO-CCSD(T)/CPCM) durchgeführt.

### Geometrieoptimierung

Die Strukturen aller Minima und Übergangszustände wurden durch das hybride Dichtefunktional M06-2X unter Verwendung von DefGrid3 final optimiert. Dabei wurde der Karlsruher Basissatz dhf-TZVP für alle Atome verwendet. Dispersionswechselwirkungen wurden in Form der DFT-D3zero-Methode von Grimme berücksichtigt und eingerechnet. Alle erhaltenen Strukturen wurden mittels des Leiterähnlichen polarisierbaren Kontinuumsmodell von ORCA auf Methanol ( $\epsilon = 32.7$ ) optimiert. Stationäre Punkte wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert (nur reelle Werte der Eigenfrequenzen von Minima und einer einzigen imaginären Frequenz für Übergangszustände). Die Schwingungsfrequenzen wurden ebenfalls theoretisch berechnet, um daraus thermodynamische Eigenschaften wie Energien, Enthalpien und Entropien mittels der in ORCA implementierten statistischen Thermodynamik bei 293 K zu berechnen. Alle Frequenzen sind in reziproken Zentimetern angegeben ( $\text{cm}^{-1}$ ). Negative Frequenz-Werte weisen auf imaginäre Frequenzen hin. Übergangszustände wurden auf Relaxation in Edukte und Produkte entlang der Reaktionskoordinate überprüft, um damit korrekte Übergangszustände zu validieren. Alle Rechnungen wurden auf Plausibilität der relaxierten Strukturen der Moleküle überprüft.

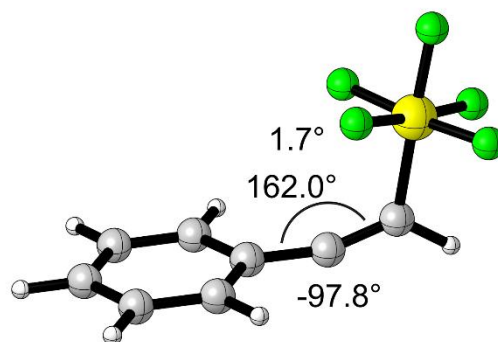
### Hochpräzise Einzelpunkt-Berechnung der elektronischen Energien (DLPNO-CCSD(T))

Nach der Geometrieoptimierungen aller Strukturen wie oben beschrieben, wurden die elektronischen Energien auf der Basis domänenbasierten lokaler Paar-Naturorbital-gekoppelter Cluster (DLPNO-CCSD(T)) berechnet. Dies wurde getan, um alle dynamischen Korrelationsbeiträge der endgültigen Einzelpunkt-Energie

einzu beziehen. Um Spinverunreinigung zu minimieren, wurde eine KOHN-SHAM-Referenzdeterminante verwendet. Lösungsmittelleffekte wurden durch das Hinzufügen von Beiträgen des Leiterähnlichen polarisierbaren Kontinuumsmodells (CPCM) zu den endgültigen DLPNO-CCSD(T)-Einzelpunkt-Energien berücksichtigt. Die  $\Delta G$ - $\Delta E$ -Beiträge wurden auf Basis von dhf-TZVP/M062X berechnet und den elektronischen Energie hinzugefügt um die hochgenaue GIBBS-Energie zu berechnen. Letztere wurden einer Zustandskorrektur unterzogen, um den Wechsel zwischen Gasphase und Lösung zu kompensieren, welcher durch folgende Formel gegeben ist

$$\Delta G_{xM} = -RT \ln \frac{1}{x M} \frac{24.5 M}{M} \quad (2)$$

Gibbs-Energiewerte wurden auf den Standardzustand in Lösung korrigiert (293 K, 1 M).

**SF<sub>5</sub>-Vinylradikal A****Koordinaten:**

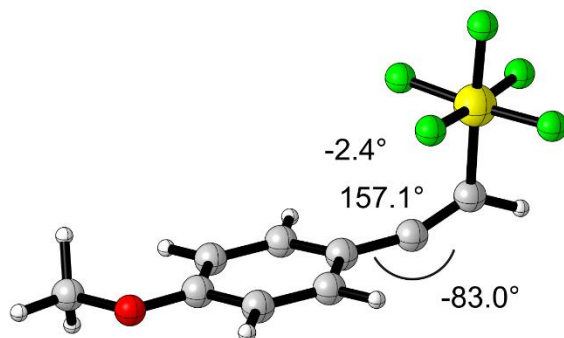
6	-8.489214000	0.386929000	-2.752904000
6	-7.323961000	0.887816000	-2.550365000
1	-6.478127000	0.919749000	-3.227300000
16	-6.917027000	1.696525000	-0.967451000
6	-10.128073000	-1.308527000	-2.154301000
6	-11.447863000	-1.677994000	-1.995953000
1	-11.686582000	-2.684076000	-1.676329000
6	-12.472319000	-0.765542000	-2.246169000
1	-13.504593000	-1.064503000	-2.119767000
6	-12.169125000	0.531454000	-2.658738000
1	-12.965999000	1.239365000	-2.846214000
6	-10.856932000	0.922184000	-2.828603000
1	-10.612198000	1.927091000	-3.146773000
6	-9.809950000	0.005246000	-2.572477000
9	-6.095111000	2.836914000	-1.727244000
9	-7.708657000	0.621360000	-0.098890000
9	-6.521973000	2.407260000	0.390456000
9	-5.579717000	0.833805000	-0.824653000

9 -8.217886000 2.619471000 -0.995049000  
 1 -9.327589000 -2.011439000 -1.964524000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	31: 776.45 cm**-1
1: 0.00 cm**	32: 792.25 cm**-1
2: 0.00 cm**	33: 833.43 cm**-1
3: 0.00 cm**	34: 839.50 cm**-1
4: 0.00 cm**	35: 856.55 cm**-1
5: 0.00 cm**	36: 867.07 cm**-1
6: 32.07 cm**	37: 946.58 cm**-1
7: 41.87 cm**	38: 1000.50 cm**-1
8: 48.96 cm**	39: 1010.69 cm**-1
9: 139.11 cm**	40: 1033.65 cm**-1
10: 160.99 cm**	41: 1049.28 cm**-1
11: 212.73 cm**	42: 1110.74 cm**-1
12: 317.73 cm**	43: 1152.31 cm**-1
13: 340.60 cm**	44: 1167.51 cm**-1
14: 363.39 cm**	45: 1195.03 cm**-1
15: 396.48 cm**	46: 1246.94 cm**-1
16: 402.28 cm**	47: 1301.29 cm**-1
17: 435.38 cm**	48: 1347.28 cm**-1
18: 477.05 cm**	49: 1472.18 cm**-1
19: 489.43 cm**	50: 1499.77 cm**-1
20: 521.21 cm**	51: 1606.43 cm**-1
21: 554.75 cm**	52: 1614.66 cm**-1
22: 565.22 cm**	53: 1874.07 cm**-1
23: 576.93 cm**	54: 3193.78 cm**-1
24: 595.22 cm**	55: 3204.47 cm**-1
25: 605.93 cm**	56: 3210.03 cm**-1
26: 628.96 cm**	57: 3217.67 cm**-1
27: 640.94 cm**	58: 3222.82 cm**-1
28: 660.91 cm**	59: 3228.14 cm**-1
29: 692.96 cm**	
30: 771.95 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -1205.67073434 E<sub>h</sub>

**SF<sub>5</sub>-Methoxy-Vinylradikal B****Koordinaten:**

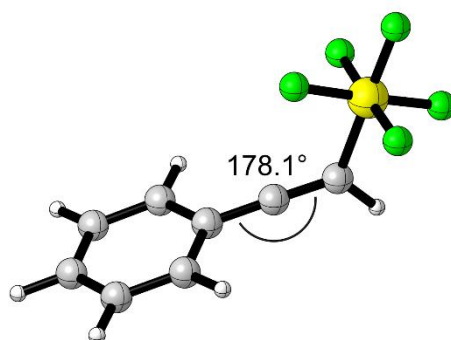
6	-8.513825000	0.471034000	-2.914506000
6	-7.371451000	0.989205000	-2.632194000
1	-6.503045000	1.110342000	-3.269028000
16	-7.024448000	1.623592000	-0.950484000
6	-10.030465000	-1.268359000	-2.143277000
6	-11.305029000	-1.701332000	-1.891984000
1	-11.487361000	-2.678648000	-1.464165000
6	-12.406378000	-0.876496000	-2.174982000
8	-13.612219000	-1.387831000	-1.878195000
6	-12.205462000	0.392109000	-2.730257000
1	-13.041478000	1.035862000	-2.961733000
6	-10.922982000	0.832826000	-2.983419000
1	-10.765600000	1.814378000	-3.411090000
6	-9.804268000	0.024619000	-2.683646000
9	-6.183711000	2.849943000	-1.540411000
9	-7.834494000	0.450630000	-0.232632000
9	-6.678185000	2.173602000	0.495270000
9	-5.684691000	0.753141000	-0.861990000
9	-8.331227000	2.540514000	-0.912194000

1	-9.182805000	-1.901742000	-1.916972000
6	-14.762513000	-0.584546000	-2.111881000
1	-15.610720000	-1.173728000	-1.776733000
1	-14.865201000	-0.357493000	-3.174217000
1	-14.707340000	0.342994000	-1.539419000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	36: 768.23 cm**-1
1: 0.00 cm**	37: 825.83 cm**-1
2: 0.00 cm**	38: 831.33 cm**-1
3: 0.00 cm**	39: 834.06 cm**-1
4: 0.00 cm**	40: 841.77 cm**-1
5: 0.00 cm**	41: 858.76 cm**-1
6: 39.17 cm**	42: 862.20 cm**-1
7: 45.26 cm**	43: 985.61 cm**-1
8: 60.07 cm**	44: 1001.07 cm**-1
9: 83.99 cm**	45: 1019.12 cm**-1
10: 120.23 cm**	46: 1082.00 cm**-1
11: 141.82 cm**	47: 1140.62 cm**-1
12: 192.78 cm**	48: 1153.98 cm**-1
13: 256.09 cm**	49: 1182.55 cm**-1
14: 267.85 cm**	50: 1197.19 cm**-1
15: 312.30 cm**	51: 1215.01 cm**-1
16: 321.27 cm**	52: 1252.39 cm**-1
17: 338.32 cm**	53: 1300.04 cm**-1
18: 380.70 cm**	54: 1329.53 cm**-1
19: 409.50 cm**	55: 1335.37 cm**-1
20: 415.66 cm**	56: 1463.19 cm**-1
21: 430.08 cm**	57: 1478.82 cm**-1
22: 448.00 cm**	58: 1493.22 cm**-1
23: 476.24 cm**	59: 1501.90 cm**-1
24: 516.56 cm**	60: 1529.31 cm**-1
25: 528.43 cm**	61: 1596.99 cm**-1
26: 554.55 cm**	62: 1624.64 cm**-1
27: 564.95 cm**	63: 1869.61 cm**-1
28: 580.97 cm**	64: 3062.34 cm**-1
29: 587.83 cm**	65: 3136.24 cm**-1
30: 601.39 cm**	66: 3185.74 cm**-1
31: 640.86 cm**	67: 3197.83 cm**-1
32: 649.97 cm**	68: 3211.69 cm**-1
33: 652.60 cm**	69: 3216.14 cm**-1
34: 724.31 cm**	70: 3224.93 cm**-1
35: 743.07 cm**	71: 3241.72 cm**-1

Endgültige Gibbs-Energie: -1320.17135244 E<sub>h</sub>

**SF<sub>5</sub>-Vinylkation C****Koordinaten:**

6	-8.685696000	0.572144000	-2.353090000
6	-7.502265000	1.059606000	-2.378374000
1	-6.906808000	1.057259000	-3.287867000
16	-6.726284000	1.797404000	-0.926630000
6	-10.138911000	-1.322027000	-2.100757000
6	-11.411282000	-1.817419000	-2.159805000
1	-11.604984000	-2.863238000	-1.968445000
6	-12.472255000	-0.956225000	-2.474493000
1	-13.475763000	-1.362643000	-2.519410000
6	-12.287519000	0.409038000	-2.732960000
1	-13.136739000	1.034753000	-2.967964000
6	-11.026858000	0.934636000	-2.686624000
1	-10.830867000	1.980888000	-2.880522000
6	-9.928685000	0.069432000	-2.371004000
9	-5.511212000	2.275563000	-1.809428000
9	-7.918949000	1.344029000	0.005226000
9	-6.033495000	2.437915000	0.323820000
9	-5.970664000	0.448417000	-0.619116000

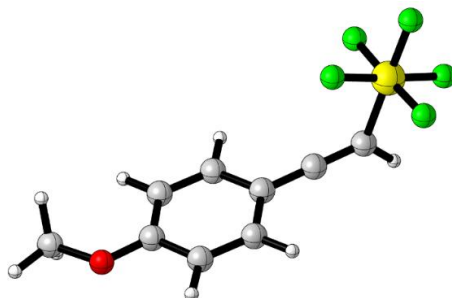
9 -7.455816000 3.170519000 -1.191618000

1 -9.287843000 -1.946963000 -1.864189000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	31: 800.94 cm**-1
1: 0.00 cm**	32: 816.87 cm**-1
2: 0.00 cm**	33: 859.48 cm**-1
3: 0.00 cm**	34: 883.62 cm**-1
4: 0.00 cm**	35: 896.93 cm**-1
5: 0.00 cm**	36: 905.02 cm**-1
6: 26.72 cm**	37: 1005.23 cm**-1
7: 54.00 cm**	38: 1026.31 cm**-1
8: 59.39 cm**	39: 1037.00 cm**-1
9: 135.92 cm**	40: 1039.65 cm**-1
10: 139.22 cm**	41: 1078.08 cm**-1
11: 234.46 cm**	42: 1125.70 cm**-1
12: 310.67 cm**	43: 1130.50 cm**-1
13: 345.12 cm**	44: 1188.41 cm**-1
14: 350.76 cm**	45: 1197.66 cm**-1
15: 376.45 cm**	46: 1328.01 cm**-1
16: 408.41 cm**	47: 1335.04 cm**-1
17: 457.08 cm**	48: 1402.37 cm**-1
18: 471.82 cm**	49: 1468.74 cm**-1
19: 498.37 cm**	50: 1504.83 cm**-1
20: 547.85 cm**	51: 1595.97 cm**-1
21: 549.51 cm**	52: 1646.54 cm**-1
22: 572.29 cm**	53: 2005.27 cm**-1
23: 578.06 cm**	54: 3175.16 cm**-1
24: 615.20 cm**	55: 3220.10 cm**-1
25: 616.05 cm**	56: 3231.10 cm**-1
26: 637.55 cm**	57: 3233.55 cm**-1
27: 641.60 cm**	58: 3242.36 cm**-1
28: 698.62 cm**	59: 3245.24 cm**-1
29: 760.45 cm**	
30: 786.40 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -1205.46882039 E<sub>h</sub>

**SF<sub>5</sub>-Methoxy-Vinylkation D****Koordinaten:**

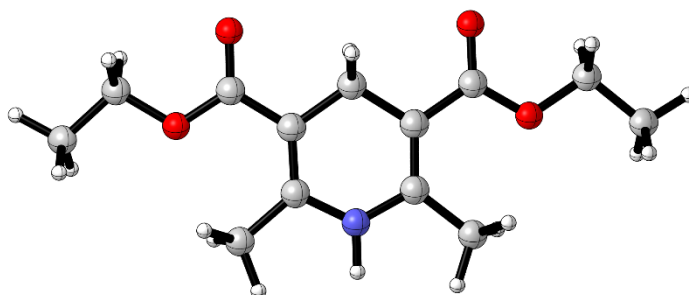
6	-8.682216000	0.591559000	-2.431493000
6	-7.496090000	1.085048000	-2.415907000
1	-6.869685000	1.142349000	-3.299940000
16	-6.763666000	1.749161000	-0.910001000
6	-10.138260000	-1.317029000	-2.218709000
6	-11.396261000	-1.798254000	-2.220808000
1	-11.615390000	-2.842644000	-2.046928000
6	-12.494801000	-0.913805000	-2.451813000
8	-13.661801000	-1.467022000	-2.417095000
6	-12.294433000	0.475960000	-2.699171000
1	-13.135504000	1.129124000	-2.877170000
6	-11.033540000	0.963046000	-2.704372000
1	-10.842222000	2.012625000	-2.885365000
6	-9.910708000	0.090289000	-2.457152000
9	-5.506165000	2.250303000	-1.725185000
9	-7.986437000	1.277868000	-0.024464000
9	-6.104474000	2.335882000	0.391839000
9	-6.026213000	0.380913000	-0.621386000
9	-7.465396000	3.148480000	-1.137433000
1	-9.286774000	-1.960316000	-2.040862000

6	-14.861163000	-0.691881000	-2.619754000
1	-15.673550000	-1.403193000	-2.528330000
1	-14.845816000	-0.250244000	-3.614465000
1	-14.932451000	0.074951000	-1.850725000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	37:	826.38 cm** -1
1:	0.00 cm**	38:	827.60 cm** -1
2:	0.00 cm**	39:	880.44 cm** -1
3:	0.00 cm**	40:	885.44 cm** -1
4:	0.00 cm**	41:	888.50 cm** -1
5:	0.00 cm**	42:	900.60 cm** -1
6:	30.04 cm**	43:	995.01 cm** -1
7:	54.50 cm**	44:	1031.69 cm** -1
8:	71.06 cm**	45:	1038.40 cm** -1
9:	90.32 cm**	46:	1039.70 cm** -1
10:	127.30 cm**	47:	1148.43 cm** -1
11:	162.95 cm**	48:	1151.68 cm** -1
12:	216.81 cm**	49:	1178.54 cm** -1
13:	226.15 cm**	50:	1202.26 cm** -1
14:	272.96 cm**	51:	1220.62 cm** -1
15:	277.37 cm**	52:	1319.76 cm** -1
16:	323.58 cm**	53:	1347.44 cm** -1
17:	344.45 cm**	54:	1378.34 cm** -1
18:	368.77 cm**	55:	1394.28 cm** -1
19:	394.88 cm**	56:	1471.99 cm** -1
20:	435.25 cm**	57:	1496.33 cm** -1
21:	462.91 cm**	58:	1500.67 cm** -1
22:	467.50 cm**	59:	1511.08 cm** -1
23:	497.79 cm**	60:	1562.31 cm** -1
24:	523.19 cm**	61:	1589.48 cm** -1
25:	534.49 cm**	62:	1674.50 cm** -1
26:	557.65 cm**	63:	2042.02 cm** -1
27:	573.55 cm**	64:	3091.89 cm** -1
28:	579.54 cm**	65:	3182.97 cm** -1
29:	612.48 cm**	66:	3192.67 cm** -1
30:	631.85 cm**	67:	3220.49 cm** -1
31:	632.63 cm**	68:	3228.86 cm** -1
32:	681.74 cm**	69:	3232.55 cm** -1
33:	743.81 cm**	70:	3240.73 cm** -1
34:	755.95 cm**	71:	3254.51 cm** -1
35:	778.21 cm**		
36:	792.26 cm**		

Endgültige Gibbs-Energie: -1319.98761299 E<sub>h</sub>

**Hantzsch-Ester 108 E****Koordinaten:**

6	-5.184055000	1.082970000	0.337764000
6	-3.877639000	1.247234000	-0.403085000
6	-5.663567000	-0.135711000	0.674515000
1	-3.154774000	1.780214000	0.224989000
1	-4.026993000	1.900443000	-1.267129000
6	-3.292726000	-0.068827000	-0.859770000
6	-3.830639000	-1.253979000	-0.492062000
7	-4.963255000	-1.258829000	0.292165000
1	-5.343830000	-2.154072000	0.554463000
6	-5.836071000	2.350963000	0.665863000
6	-6.915547000	-0.449318000	1.443062000
6	-2.097456000	0.078457000	-1.690170000
6	-3.342507000	-2.631124000	-0.842287000
1	-6.936958000	0.087676000	2.388029000
1	-6.973427000	-1.518108000	1.641371000
1	-7.796954000	-0.149511000	0.878205000
1	-2.304993000	-2.762954000	-0.544670000
1	-3.395474000	-2.793853000	-1.917390000
1	-3.952610000	-3.382150000	-0.343873000

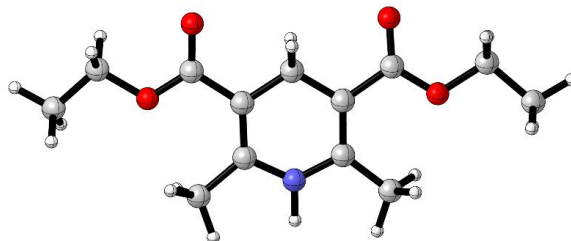
8	-5.325304000	3.427695000	0.417395000
8	-7.037293000	2.258033000	1.246676000
8	-1.616621000	1.166435000	-1.949282000
8	-1.562149000	-1.056752000	-2.152658000
6	-7.693029000	3.493440000	1.572210000
6	-0.381119000	-0.930011000	-2.959902000
6	-9.018885000	3.144401000	2.203186000
1	-7.819831000	4.074805000	0.658328000
1	-7.056585000	4.060814000	2.252148000
1	-9.636291000	2.572711000	1.510067000
1	-9.549655000	4.059194000	2.466347000
1	-8.871621000	2.556377000	3.109307000
6	0.056280000	-2.324265000	-3.337654000
1	0.383664000	-0.407052000	-2.384705000
1	-0.618955000	-0.327794000	-3.837547000
1	0.286541000	-2.910147000	-2.447560000
1	0.951070000	-2.270122000	-3.957517000
1	-0.725249000	-2.834148000	-3.901311000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	56:	1144.46 cm**-1
1:	0.00 cm**	57:	1158.95 cm**-1
2:	0.00 cm**	58:	1168.07 cm**-1
3:	0.00 cm**	59:	1179.33 cm**-1
4:	0.00 cm**	60:	1179.47 cm**-1
5:	0.00 cm**	61:	1192.38 cm**-1
6:	13.34 cm**	62:	1238.09 cm**-1
7:	31.15 cm**	63:	1252.32 cm**-1
8:	63.02 cm**	64:	1292.45 cm**-1
9:	69.66 cm**	65:	1302.28 cm**-1
10:	77.58 cm**	66:	1303.67 cm**-1
11:	87.76 cm**	67:	1338.19 cm**-1
12:	91.53 cm**	68:	1370.10 cm**-1
13:	114.24 cm**	69:	1389.15 cm**-1
14:	118.13 cm**	70:	1403.45 cm**-1

15: 121.91 cm**	71: 1404.07 cm**-1
16: 168.56 cm**	72: 1408.80 cm**-1
17: 182.66 cm**	73: 1412.03 cm**-1
18: 188.60 cm**	74: 1434.57 cm**-1
19: 221.19 cm**	75: 1438.05 cm**-1
20: 253.02 cm**	76: 1460.64 cm**-1
21: 257.50 cm**	77: 1461.68 cm**-1
22: 288.35 cm**	78: 1472.04 cm**-1
23: 299.98 cm**	79: 1472.46 cm**-1
24: 303.20 cm**	80: 1480.81 cm**-1
25: 312.05 cm**	81: 1481.34 cm**-1
26: 323.52 cm**	82: 1490.47 cm**-1
27: 350.86 cm**	83: 1492.15 cm**-1
28: 379.16 cm**	84: 1492.68 cm**-1
29: 401.69 cm**	85: 1512.96 cm**-1
30: 417.92 cm**	86: 1514.78 cm**-1
31: 472.14 cm**	87: 1515.02 cm**-1
32: 484.35 cm**	88: 1686.62 cm**-1
33: 582.32 cm**	89: 1718.59 cm**-1
34: 616.68 cm**	90: 1721.39 cm**-1
35: 618.40 cm**	91: 1722.12 cm**-1
36: 646.81 cm**	92: 3025.68 cm**-1
37: 658.71 cm**	93: 3061.70 cm**-1
38: 693.23 cm**	94: 3065.16 cm**-1
39: 784.84 cm**	95: 3065.65 cm**-1
40: 800.62 cm**	96: 3083.19 cm**-1
41: 816.81 cm**	97: 3084.07 cm**-1
42: 819.35 cm**	98: 3086.70 cm**-1
43: 855.22 cm**	99: 3087.08 cm**-1
44: 874.72 cm**	100: 3125.81 cm**-1
45: 905.76 cm**	101: 3126.44 cm**-1
46: 918.88 cm**	102: 3146.60 cm**-1
47: 1004.64 cm**	103: 3147.15 cm**-1
48: 1010.30 cm**	104: 3148.79 cm**-1
49: 1022.88 cm**	105: 3149.47 cm**-1
50: 1045.59 cm**	106: 3156.49 cm**-1
51: 1053.47 cm**	107: 3158.71 cm**-1
52: 1058.38 cm**	108: 3167.40 cm**-1
53: 1060.97 cm**	109: 3168.92 cm**-1
54: 1096.88 cm**	110: 3631.13 cm**-1
55: 1142.10 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -862.23070196 E<sub>h</sub>

**Radikalkation von 108 F****Koordinaten:**

6	-5.222715000	1.068877000	0.267587000
6	-4.015055000	1.190300000	-0.567157000
6	-5.711677000	-0.160322000	0.623627000
1	-3.268470000	1.813825000	-0.045370000
1	-4.230318000	1.817741000	-1.449254000
6	-3.395363000	-0.073929000	-1.000121000
6	-3.939145000	-1.281612000	-0.647682000
7	-5.050676000	-1.251762000	0.141958000
1	-5.436945000	-2.154779000	0.403839000
6	-5.822049000	2.372501000	0.673617000
6	-6.894946000	-0.460711000	1.486754000
6	-2.170741000	0.096091000	-1.834042000
6	-3.460290000	-2.645411000	-1.029279000
1	-6.834133000	0.097253000	2.417868000
1	-6.938848000	-1.525445000	1.707229000
1	-7.811299000	-0.160682000	0.979770000
1	-2.485256000	-2.836583000	-0.583407000
1	-3.349298000	-2.716115000	-2.108797000
1	-4.164308000	-3.401433000	-0.689130000
8	-5.255323000	3.415465000	0.454230000
8	-7.001696000	2.270252000	1.255135000

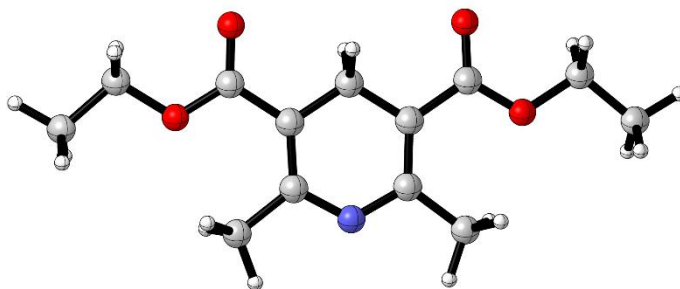
8	-1.820659000	1.186435000	-2.215312000
8	-1.525383000	-1.026466000	-2.084999000
6	-7.635606000	3.507517000	1.652142000
6	-0.322953000	-0.919254000	-2.879936000
6	-8.952247000	3.149221000	2.291866000
1	-7.762395000	4.123202000	0.761643000
1	-6.968285000	4.024572000	2.341453000
1	-9.592241000	2.619886000	1.586289000
1	-9.459663000	4.061920000	2.603075000
1	-8.796314000	2.521996000	3.169364000
6	0.239408000	-2.309923000	-3.026146000
1	0.364094000	-0.247281000	-2.365723000
1	-0.589806000	-0.477528000	-3.840003000
1	0.481729000	-2.731745000	-2.050921000
1	1.150526000	-2.267896000	-3.622285000
1	-0.473961000	-2.963574000	-3.527740000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	56: 1140.78 cm**-1
1: 0.00 cm**	57: 1146.65 cm**-1
2: 0.00 cm**	58: 1148.76 cm**-1
3: 0.00 cm**	59: 1178.18 cm**-1
4: 0.00 cm**	60: 1179.08 cm**-1
5: 0.00 cm**	61: 1180.21 cm**-1
6: 16.83 cm**	62: 1181.78 cm**-1
7: 29.49 cm**	63: 1195.54 cm**-1
8: 69.05 cm**	64: 1306.12 cm**-1
9: 72.93 cm**	65: 1306.78 cm**-1
10: 77.22 cm**	66: 1307.24 cm**-1
11: 85.68 cm**	67: 1310.61 cm**-1
12: 91.40 cm**	68: 1312.01 cm**-1
13: 114.81 cm**	69: 1380.91 cm**-1
14: 127.25 cm**	70: 1383.53 cm**-1
15: 139.16 cm**	71: 1398.37 cm**-1
16: 184.37 cm**	72: 1407.99 cm**-1
17: 195.37 cm**	73: 1410.57 cm**-1
18: 211.77 cm**	74: 1415.04 cm**-1

19: 238.75 cm**	75: 1424.26 cm**-1
20: 253.18 cm**	76: 1442.00 cm**-1
21: 257.41 cm**	77: 1452.22 cm**-1
22: 293.54 cm**	78: 1456.95 cm**-1
23: 296.72 cm**	79: 1460.37 cm**-1
24: 306.09 cm**	80: 1471.19 cm**-1
25: 320.38 cm**	81: 1471.99 cm**-1
26: 328.89 cm**	82: 1481.06 cm**-1
27: 350.86 cm**	83: 1481.46 cm**-1
28: 372.45 cm**	84: 1497.70 cm**-1
29: 397.32 cm**	85: 1509.29 cm**-1
30: 413.81 cm**	86: 1511.17 cm**-1
31: 475.06 cm**	87: 1512.46 cm**-1
32: 570.12 cm**	88: 1661.02 cm**-1
33: 585.47 cm**	89: 1662.23 cm**-1
34: 607.93 cm**	90: 1770.70 cm**-1
35: 617.92 cm**	91: 1777.70 cm**-1
36: 650.98 cm**	92: 2964.43 cm**-1
37: 696.38 cm**	93: 2971.89 cm**-1
38: 739.35 cm**	94: 3069.27 cm**-1
39: 788.14 cm**	95: 3069.29 cm**-1
40: 799.26 cm**	96: 3086.43 cm**-1
41: 815.82 cm**	97: 3088.87 cm**-1
42: 819.08 cm**	98: 3096.02 cm**-1
43: 858.85 cm**	99: 3096.31 cm**-1
44: 870.44 cm**	100: 3136.96 cm**-1
45: 878.76 cm**	101: 3137.17 cm**-1
46: 901.11 cm**	102: 3152.57 cm**-1
47: 911.28 cm**	103: 3152.66 cm**-1
48: 929.75 cm**	104: 3158.50 cm**-1
49: 1020.84 cm**	105: 3158.70 cm**-1
50: 1050.55 cm**	106: 3162.91 cm**-1
51: 1053.18 cm**	107: 3164.23 cm**-1
52: 1056.60 cm**	108: 3179.26 cm**-1
53: 1058.29 cm**	109: 3181.62 cm**-1
54: 1092.92 cm**	110: 3535.62 cm**-1
55: 1125.23 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -862.02690586 E<sub>h</sub>

**Radikal 108'G****Koordinaten:**

6	-5.220422000	1.064062000	0.266277000
6	-3.982865000	1.204507000	-0.531500000
6	-5.688829000	-0.188561000	0.604473000
1	-3.253598000	1.820137000	0.018403000
1	-4.176324000	1.823866000	-1.420828000
6	-3.357573000	-0.074181000	-0.933665000
6	-3.923273000	-1.273016000	-0.550936000
7	-5.048778000	-1.310849000	0.200464000
6	-5.835902000	2.356386000	0.641709000
6	-6.913941000	-0.456050000	1.435212000
6	-2.127560000	0.093969000	-1.739016000
6	-3.383414000	-2.632859000	-0.900518000
1	-6.865728000	0.064335000	2.390145000
1	-6.986449000	-1.526888000	1.604919000
1	-7.812759000	-0.109096000	0.926137000
1	-2.368584000	-2.760912000	-0.526633000
1	-3.346251000	-2.773829000	-1.979911000
1	-4.031648000	-3.384218000	-0.457978000
8	-5.302407000	3.416461000	0.390979000
8	-7.010128000	2.266272000	1.254743000

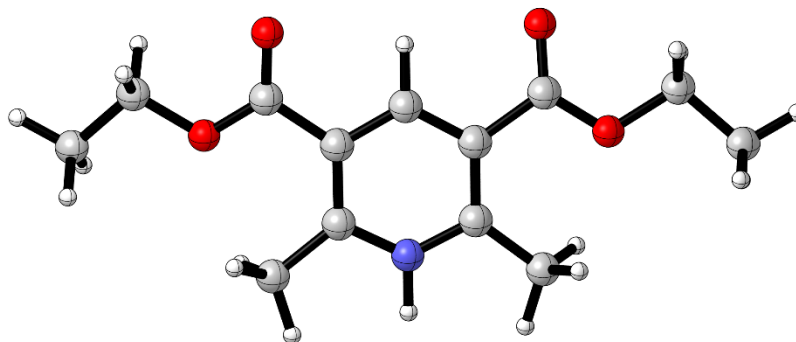
8	-1.692482000	1.190540000	-2.021406000
8	-1.544623000	-1.035087000	-2.123825000
6	-7.639397000	3.506514000	1.628111000
6	-0.344701000	-0.906826000	-2.909486000
6	-8.942472000	3.160806000	2.304411000
1	-7.790782000	4.102094000	0.727448000
1	-6.965938000	4.050233000	2.291075000
1	-9.593542000	2.608784000	1.626604000
1	-9.450123000	4.077765000	2.602814000
1	-8.765937000	2.556480000	3.194201000
6	0.142822000	-2.301633000	-3.213190000
1	0.384886000	-0.334334000	-2.336225000
1	-0.583440000	-0.350086000	-3.816131000
1	0.367971000	-2.840099000	-2.292590000
1	1.051150000	-2.245039000	-3.812639000
1	-0.608128000	-2.858994000	-3.773138000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	55:	1140.45 cm**-1
1:	0.00 cm**	56:	1146.09 cm**-1
2:	0.00 cm**	57:	1162.73 cm**-1
3:	0.00 cm**	58:	1167.34 cm**-1
4:	0.00 cm**	59:	1172.37 cm**-1
5:	0.00 cm**	60:	1178.68 cm**-1
6:	12.06 cm**	61:	1179.79 cm**-1
7:	19.50 cm**	62:	1180.81 cm**-1
8:	50.06 cm**	63:	1287.57 cm**-1
9:	74.48 cm**	64:	1292.94 cm**-1
10:	77.09 cm**	65:	1303.94 cm**-1
11:	83.40 cm**	66:	1305.07 cm**-1
12:	88.26 cm**	67:	1349.45 cm**-1
13:	117.42 cm**	68:	1373.68 cm**-1
14:	120.47 cm**	69:	1393.66 cm**-1
15:	136.18 cm**	70:	1396.50 cm**-1
16:	188.16 cm**	71:	1399.98 cm**-1
17:	196.14 cm**	72:	1405.62 cm**-1
18:	200.79 cm**	73:	1416.43 cm**-1

19: 220.10 cm**	74: 1437.84 cm**-1
20: 253.79 cm**	75: 1440.14 cm**-1
21: 256.94 cm**	76: 1461.53 cm**-1
22: 293.62 cm**	77: 1466.33 cm**-1
23: 298.84 cm**	78: 1469.17 cm**-1
24: 306.67 cm**	79: 1470.01 cm**-1
25: 322.67 cm**	80: 1471.77 cm**-1
26: 323.64 cm**	81: 1472.73 cm**-1
27: 345.49 cm**	82: 1480.88 cm**-1
28: 375.57 cm**	83: 1481.71 cm**-1
29: 401.73 cm**	84: 1512.03 cm**-1
30: 411.28 cm**	85: 1513.01 cm**-1
31: 481.06 cm**	86: 1524.24 cm**-1
32: 569.74 cm**	87: 1577.89 cm**-1
33: 603.98 cm**	88: 1732.79 cm**-1
34: 611.17 cm**	89: 1743.46 cm**-1
35: 612.44 cm**	90: 2984.58 cm**-1
36: 647.30 cm**	91: 2991.22 cm**-1
37: 694.85 cm**	92: 3066.88 cm**-1
38: 750.16 cm**	93: 3067.54 cm**-1
39: 789.86 cm**	94: 3080.47 cm**-1
40: 817.48 cm**	95: 3080.88 cm**-1
41: 819.08 cm**	96: 3090.74 cm**-1
42: 853.88 cm**	97: 3091.99 cm**-1
43: 864.11 cm**	98: 3131.22 cm**-1
44: 895.53 cm**	99: 3131.55 cm**-1
45: 904.68 cm**	100: 3148.39 cm**-1
46: 916.88 cm**	101: 3149.30 cm**-1
47: 958.08 cm**	102: 3149.76 cm**-1
48: 982.63 cm**	103: 3150.10 cm**-1
49: 1041.74 cm**	104: 3153.52 cm**-1
50: 1050.69 cm**	105: 3153.54 cm**-1
51: 1059.31 cm**	106: 3176.56 cm**-1
52: 1060.35 cm**	107: 3177.01 cm**-1
53: 1094.53 cm**	
54: 1109.74 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -861.59543400 E<sub>h</sub>

**Hantzsch-Ester-Kation 108 (C-centered) H****Koordinaten:**

6	-5.199869000	1.036662000	0.261835000
6	-4.085071000	1.075965000	-0.561288000
6	-5.703213000	-0.202787000	0.641379000
1	-3.685504000	2.038571000	-0.853921000
6	-3.463911000	-0.073440000	-1.024869000
6	-3.987029000	-1.308077000	-0.655610000
7	-5.065115000	-1.285431000	0.153488000
6	-5.773828000	2.358473000	0.677656000
6	-6.866038000	-0.472597000	1.533574000
6	-2.264745000	0.122073000	-1.904767000
6	-3.496520000	-2.655353000	-1.061014000
1	-6.771778000	0.100232000	2.453746000
1	-6.927224000	-1.533459000	1.767117000
1	-7.785603000	-0.154646000	1.042429000
1	-2.502978000	-2.824627000	-0.646994000
1	-3.412071000	-2.709247000	-2.144688000
1	-4.173460000	-3.429376000	-0.707342000
8	-5.178019000	3.392060000	0.512290000
8	-6.977394000	2.261600000	1.204423000
8	-1.970255000	1.202476000	-2.348349000

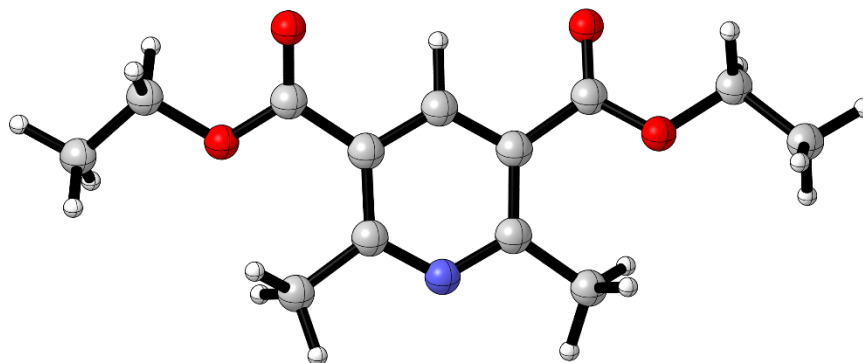
8	-1.584287000	-0.986456000	-2.112302000
6	-7.609563000	3.498060000	1.610130000
6	-0.407313000	-0.883036000	-2.947005000
6	-8.958484000	3.142881000	2.180422000
1	-7.687073000	4.140099000	0.732920000
1	-6.964834000	3.983023000	2.342668000
1	-9.573846000	2.643769000	1.432198000
1	-9.465796000	4.054535000	2.494747000
1	-8.851363000	2.488926000	3.045661000
6	0.189799000	-2.263351000	-3.046086000
1	0.273698000	-0.169695000	-2.483249000
1	-0.714755000	-0.494205000	-3.917501000
1	0.472962000	-2.632581000	-2.060642000
1	1.081218000	-2.224652000	-3.671510000
1	-0.519316000	-2.958543000	-3.495216000
1	-5.442716000	-2.189459000	0.426594000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	56:	1145.45 cm**-1
1:	0.00 cm**	57:	1178.91 cm**-1
2:	0.00 cm**	58:	1180.36 cm**-1
3:	0.00 cm**	59:	1204.17 cm**-1
4:	0.00 cm**	60:	1228.77 cm**-1
5:	0.00 cm**	61:	1293.38 cm**-1
6:	13.44 cm**	62:	1306.08 cm**-1
7:	21.88 cm**	63:	1308.14 cm**-1
8:	68.87 cm**	64:	1310.03 cm**-1
9:	73.73 cm**	65:	1328.86 cm**-1
10:	79.19 cm**	66:	1329.63 cm**-1
11:	86.41 cm**	67:	1388.26 cm**-1
12:	90.26 cm**	68:	1393.49 cm**-1
13:	114.13 cm**	69:	1400.89 cm**-1
14:	129.36 cm**	70:	1404.29 cm**-1
15:	166.26 cm**	71:	1410.08 cm**-1
16:	187.60 cm**	72:	1420.97 cm**-1
17:	205.29 cm**	73:	1431.52 cm**-1
18:	207.65 cm**	74:	1450.75 cm**-1

19: 251.19 cm**	75: 1452.35 cm**-1
20: 257.14 cm**	76: 1465.55 cm**-1
21: 269.52 cm**	77: 1471.03 cm**-1
22: 298.24 cm**	78: 1471.51 cm**-1
23: 300.07 cm**	79: 1480.52 cm**-1
24: 324.01 cm**	80: 1481.42 cm**-1
25: 342.46 cm**	81: 1494.83 cm**-1
26: 351.52 cm**	82: 1505.45 cm**-1
27: 371.69 cm**	83: 1511.88 cm**-1
28: 398.93 cm**	84: 1512.76 cm**-1
29: 410.20 cm**	85: 1632.27 cm**-1
30: 442.96 cm**	86: 1662.38 cm**-1
31: 482.20 cm**	87: 1691.81 cm**-1
32: 596.14 cm**	88: 1791.62 cm**-1
33: 613.67 cm**	89: 1797.62 cm**-1
34: 636.98 cm**	90: 3068.32 cm**-1
35: 671.95 cm**	91: 3068.98 cm**-1
36: 724.15 cm**	92: 3083.17 cm**-1
37: 732.26 cm**	93: 3086.28 cm**-1
38: 793.25 cm**	94: 3098.14 cm**-1
39: 809.08 cm**	95: 3098.25 cm**-1
40: 818.10 cm**	96: 3137.50 cm**-1
41: 825.06 cm**	97: 3137.66 cm**-1
42: 864.38 cm**	98: 3151.21 cm**-1
43: 868.69 cm**	99: 3152.62 cm**-1
44: 886.91 cm**	100: 3157.59 cm**-1
45: 904.08 cm**	101: 3158.60 cm**-1
46: 919.10 cm**	102: 3159.16 cm**-1
47: 1027.98 cm**	103: 3159.19 cm**-1
48: 1037.55 cm**	104: 3178.51 cm**-1
49: 1047.29 cm**	105: 3183.38 cm**-1
50: 1057.19 cm**	106: 3235.09 cm**-1
51: 1059.23 cm**	107: 3530.37 cm**-1
52: 1060.93 cm**	
53: 1064.06 cm**	
54: 1094.56 cm**	
55: 1141.23 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -861.49011133 E<sub>h</sub>

**Pyridin 119 I****Koordinaten:**

6	-5.159495000	1.026529000	0.298357000
6	-4.076428000	1.085361000	-0.561962000
6	-5.642233000	-0.238917000	0.666674000
6	-3.502816000	-0.071446000	-1.060421000
6	-4.065674000	-1.301841000	-0.686822000
7	-5.095948000	-1.347104000	0.160866000
6	-5.702781000	2.334162000	0.767048000
6	-6.761093000	-0.463599000	1.640652000
6	-2.335548000	0.107999000	-1.971597000
6	-3.596687000	-2.631942000	-1.199163000
1	-6.643941000	0.151907000	2.530870000
1	-6.777367000	-1.515023000	1.915305000
1	-7.717636000	-0.196969000	1.189315000
1	-2.639448000	-2.897459000	-0.748681000
1	-3.448934000	-2.613113000	-2.277569000
1	-4.334549000	-3.386145000	-0.938711000
8	-5.065884000	3.360617000	0.726297000
8	-6.952978000	2.267467000	1.199712000
8	-2.111755000	1.142233000	-2.555831000

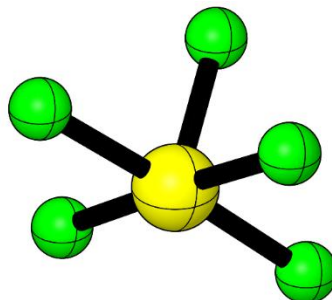
8	-1.556025000	-0.959820000	-2.052231000
6	-7.543524000	3.498409000	1.663766000
6	-0.405202000	-0.858925000	-2.914917000
6	-8.938335000	3.176030000	2.137905000
1	-7.544925000	4.210280000	0.838108000
1	-6.920535000	3.898345000	2.463902000
1	-9.536458000	2.764665000	1.324964000
1	-9.418042000	4.087310000	2.494298000
1	-8.910688000	2.455861000	2.955629000
6	0.302327000	-2.190047000	-2.873829000
1	0.225419000	-0.047022000	-2.551975000
1	-0.749153000	-0.607252000	-3.918259000
1	0.624389000	-2.423939000	-1.859255000
1	1.181316000	-2.152456000	-3.516859000
1	-0.353209000	-2.985408000	-3.228467000
1	-3.673437000	2.047925000	-0.848165000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	53:	1095.67 cm**-1
1:	0.00 cm**	54:	1141.29 cm**-1
2:	0.00 cm**	55:	1145.36 cm**-1
3:	0.00 cm**	56:	1179.43 cm**-1
4:	0.00 cm**	57:	1180.57 cm**-1
5:	0.00 cm**	58:	1184.56 cm**-1
6:	20.15 cm**	59:	1230.92 cm**-1
7:	25.85 cm**	60:	1279.11 cm**-1
8:	49.39 cm**	61:	1282.08 cm**-1
9:	71.62 cm**	62:	1306.48 cm**-1
10:	81.34 cm**	63:	1307.53 cm**-1
11:	87.72 cm**	64:	1318.10 cm**-1
12:	94.33 cm**	65:	1325.32 cm**-1
13:	113.05 cm**	66:	1392.49 cm**-1
14:	124.23 cm**	67:	1395.79 cm**-1
15:	169.20 cm**	68:	1398.69 cm**-1
16:	186.22 cm**	69:	1402.44 cm**-1
17:	198.06 cm**	70:	1418.80 cm**-1
18:	202.67 cm**	71:	1428.30 cm**-1

19: 238.73 cm**	72: 1450.77 cm**-1
20: 256.83 cm**	73: 1458.20 cm**-1
21: 265.53 cm**	74: 1465.89 cm**-1
22: 294.02 cm**	75: 1467.81 cm**-1
23: 296.18 cm**	76: 1471.16 cm**-1
24: 327.20 cm**	77: 1471.51 cm**-1
25: 329.27 cm**	78: 1481.41 cm**-1
26: 350.12 cm**	79: 1482.33 cm**-1
27: 371.57 cm**	80: 1487.20 cm**-1
28: 399.34 cm**	81: 1496.38 cm**-1
29: 408.92 cm**	82: 1513.48 cm**-1
30: 460.28 cm**	83: 1514.78 cm**-1
31: 487.52 cm**	84: 1617.01 cm**-1
32: 597.66 cm**	85: 1667.42 cm**-1
33: 601.18 cm**	86: 1768.13 cm**-1
34: 629.77 cm**	87: 1774.31 cm**-1
35: 669.60 cm**	88: 3067.60 cm**-1
36: 730.80 cm**	89: 3067.83 cm**-1
37: 747.06 cm**	90: 3075.09 cm**-1
38: 798.96 cm**	91: 3075.53 cm**-1
39: 811.50 cm**	92: 3092.32 cm**-1
40: 819.38 cm**	93: 3092.69 cm**-1
41: 826.87 cm**	94: 3132.80 cm**-1
42: 863.12 cm**	95: 3133.06 cm**-1
43: 881.39 cm**	96: 3143.23 cm**-1
44: 907.40 cm**	97: 3143.76 cm**-1
45: 920.64 cm**	98: 3149.22 cm**-1
46: 1003.62 cm**	99: 3149.39 cm**-1
47: 1004.36 cm**	100: 3154.45 cm**-1
48: 1043.30 cm**	101: 3154.77 cm**-1
49: 1053.51 cm**	102: 3175.53 cm**-1
50: 1057.11 cm**	103: 3175.69 cm**-1
51: 1061.79 cm**	104: 3230.89 cm**-1
52: 1064.81 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -861.06092649 E<sub>h</sub>

**SF<sub>5</sub>-Radikal J****Koordinaten:**

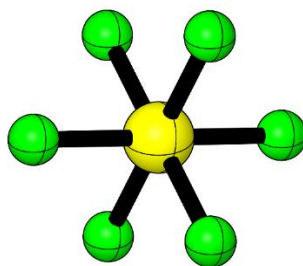
16	-4.659302000	1.429843000	-0.050308000
9	-3.905648000	2.837266000	-0.023635000
9	-5.979007000	2.142886000	-0.598663000
9	-5.434458000	0.034924000	-0.009518000
9	-3.364894000	0.727076000	0.566807000
9	-4.170014000	1.155866000	-1.484612000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm <sup>**</sup>	9:	464.99 cm <sup>**</sup> -1
1:	0.00 cm <sup>**</sup>	10:	534.34 cm <sup>**</sup> -1
2:	0.00 cm <sup>**</sup>	11:	535.15 cm <sup>**</sup> -1
3:	0.00 cm <sup>**</sup>	12:	556.28 cm <sup>**</sup> -1
4:	0.00 cm <sup>**</sup>	13:	599.64 cm <sup>**</sup> -1
5:	0.00 cm <sup>**</sup>	14:	657.52 cm <sup>**</sup> -1
6:	245.06 cm <sup>**</sup>	15:	797.21 cm <sup>**</sup> -1
7:	359.00 cm <sup>**</sup>	16:	799.47 cm <sup>**</sup> -1
8:	364.58 cm <sup>**</sup>	17:	902.99 cm <sup>**</sup> -1

Endgültige Gibbs-Energie: -897.36790192 E<sub>h</sub>

## Schwefelhexafluorid- SF<sub>6</sub> K



### Koordinaten:

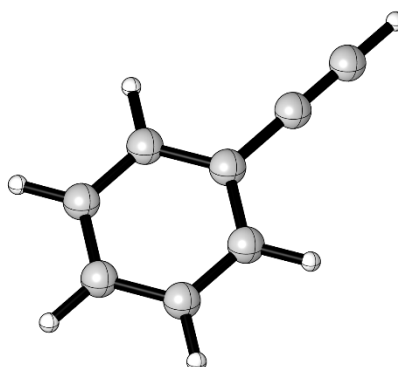
16	-4.676318000	1.438849000	-0.001241000
9	-3.929641000	2.807765000	-0.007815000
9	-5.172494000	1.716943000	1.452104000
9	-5.953366000	2.130488000	-0.570820000
9	-5.422995000	0.069934000	0.005334000
9	-3.399269000	0.747209000	0.568339000
9	-4.180143000	1.160755000	-1.454583000

### Schwingungsfrequenzen:

0:	0.00 cm <sup>**</sup>	11:	529.06 cm <sup>**</sup> -1
1:	0.00 cm <sup>**</sup>	12:	608.78 cm <sup>**</sup> -1
2:	0.00 cm <sup>**</sup>	13:	611.38 cm <sup>**</sup> -1
3:	0.00 cm <sup>**</sup>	14:	616.33 cm <sup>**</sup> -1
4:	0.00 cm <sup>**</sup>	15:	658.72 cm <sup>**</sup> -1
5:	0.00 cm <sup>**</sup>	16:	661.86 cm <sup>**</sup> -1
6:	344.92 cm <sup>**</sup>	17:	808.91 cm <sup>**</sup> -1
7:	350.59 cm <sup>**</sup>	18:	939.33 cm <sup>**</sup> -1
8:	353.25 cm <sup>**</sup>	19:	941.46 cm <sup>**</sup> -1
9:	523.17 cm <sup>**</sup>	20:	948.19 cm <sup>**</sup> -1
10:	525.53 cm <sup>**</sup>		

Endgültige Gibbs-Energie: -997.26546773 E<sub>h</sub>

## Phenylacetylen 100 L



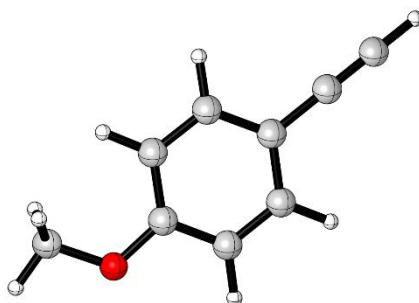
### Koordinaten:

1	1.149997000	-0.294353000	2.338003000
6	0.587063000	-0.200677000	1.418291000
6	-0.802208000	-0.161871000	1.451194000
1	-1.323561000	-0.225680000	2.397658000
6	-1.521437000	-0.041598000	0.267550000
1	-2.603173000	-0.011120000	0.290013000
6	-0.857530000	0.039731000	-0.947055000
1	-1.412610000	0.133310000	-1.871446000
6	0.539177000	0.000923000	-0.984642000
6	1.230018000	0.083618000	-2.238696000
6	1.258464000	-0.119882000	0.207774000
1	2.339937000	-0.149822000	0.176202000
6	1.810301000	0.151718000	-3.288260000
1	2.324732000	0.212744000	-4.220506000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	21: 1018.07 cm**-1
1: 0.00 cm**	22: 1019.75 cm**-1
2: 0.00 cm**	23: 1042.46 cm**-1
3: 0.00 cm**	24: 1058.90 cm**-1
4: 0.00 cm**	25: 1108.05 cm**-1
5: 0.00 cm**	26: 1171.23 cm**-1
6: 145.94 cm**	27: 1195.57 cm**-1
7: 160.22 cm**	28: 1230.58 cm**-1
8: 376.14 cm**	29: 1306.58 cm**-1
9: 413.22 cm**	30: 1350.58 cm**-1
10: 472.25 cm**	31: 1484.44 cm**-1
11: 545.08 cm**	32: 1534.15 cm**-1
12: 563.36 cm**	33: 1644.84 cm**-1
13: 634.18 cm**	34: 1670.11 cm**-1
14: 711.59 cm**	35: 2239.23 cm**-1
15: 718.47 cm**	36: 3200.82 cm**-1
16: 741.22 cm**	37: 3207.34 cm**-1
17: 778.82 cm**	38: 3213.97 cm**-1
18: 794.53 cm**	39: 3220.04 cm**-1
19: 880.60 cm**	40: 3225.50 cm**-1
20: 967.57 cm**	41: 3445.00 cm**-1

Endgültige Gibbs-Energie: -308.30087183 E<sub>h</sub>

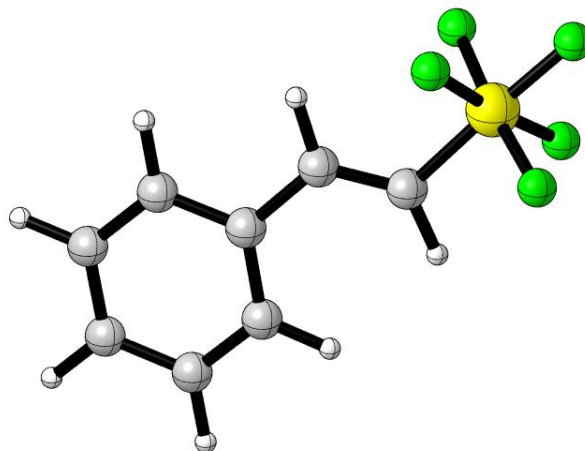
**4-Methoxy-Phenylacetylen 99 M****Koordinaten:**

1	1.360804000	-0.298415000	2.394211000
6	0.768888000	-0.186423000	1.494976000
6	-0.620928000	-0.089760000	1.611687000
6	-1.403862000	0.056339000	0.468066000
1	-2.479211000	0.134106000	0.533100000
6	-0.793476000	0.101583000	-0.777716000
1	-1.403596000	0.213772000	-1.664768000
6	0.590924000	0.004126000	-0.905302000
6	1.211094000	0.048572000	-2.195497000
6	1.366015000	-0.140186000	0.253412000
1	2.442375000	-0.216349000	0.169042000
6	1.733353000	0.083389000	-3.277436000
1	2.196116000	0.114419000	-4.237595000
8	-1.116279000	-0.148051000	2.867342000
6	-2.524004000	-0.060829000	3.031702000
1	-2.706647000	-0.128793000	4.100170000
1	-3.026728000	-0.883528000	2.519039000
1	-2.901086000	0.891378000	2.653336000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	27: 1002.34 cm**-1
1: 0.00 cm**	28: 1031.22 cm**-1
2: 0.00 cm**	29: 1088.51 cm**-1
3: 0.00 cm**	30: 1135.01 cm**-1
4: 0.00 cm**	31: 1182.35 cm**-1
5: 0.00 cm**	32: 1194.48 cm**-1
6: 80.00 cm**	33: 1216.31 cm**-1
7: 129.11 cm**	34: 1237.49 cm**-1
8: 139.25 cm**	35: 1292.98 cm**-1
9: 244.10 cm**	36: 1328.81 cm**-1
10: 275.78 cm**	37: 1332.63 cm**-1
11: 301.48 cm**	38: 1456.57 cm**-1
12: 391.61 cm**	39: 1480.48 cm**-1
13: 425.80 cm**	40: 1493.29 cm**-1
14: 476.90 cm**	41: 1503.67 cm**-1
15: 504.52 cm**	42: 1554.80 cm**-1
16: 553.46 cm**	43: 1634.60 cm**-1
17: 563.35 cm**	44: 1673.41 cm**-1
18: 655.32 cm**	45: 2234.24 cm**-1
19: 690.57 cm**	46: 3056.71 cm**-1
20: 706.69 cm**	47: 3127.61 cm**-1
21: 740.89 cm**	48: 3181.57 cm**-1
22: 751.90 cm**	49: 3208.19 cm**-1
23: 845.24 cm**	50: 3210.96 cm**-1
24: 846.05 cm**	51: 3221.60 cm**-1
25: 870.80 cm**	52: 3241.13 cm**-1
26: 989.63 cm**	53: 3444.05 cm**-1

Endgültige Gibbs-Energie: -422.80068750 E<sub>h</sub>

**E-SF<sub>5</sub>H-Addukt 113 N****Koordinaten:**

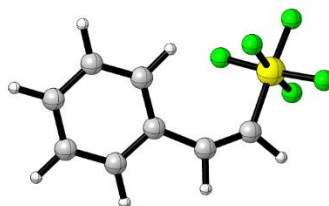
6	-9.810051000	-1.136211000	-2.236822000
6	-11.062058000	-1.709144000	-2.056899000
6	-12.204380000	-0.931169000	-2.184442000
6	-12.091171000	0.421152000	-2.496889000
1	-12.980032000	1.029787000	-2.601894000
6	-10.843759000	0.993336000	-2.675329000
1	-10.773354000	2.044644000	-2.923001000
6	-9.686557000	0.220070000	-2.541816000
6	-8.338492000	0.778587000	-2.702093000
1	-13.182261000	-1.373542000	-2.043695000
1	-8.916572000	-1.741462000	-2.137846000
1	-11.143890000	-2.761466000	-1.817518000
6	-8.062528000	2.058586000	-2.900417000
16	-6.399905000	2.657698000	-3.078380000
9	-5.857314000	1.868224000	-1.808055000
9	-4.937201000	3.247839000	-3.249451000
9	-6.716659000	3.917563000	-2.156478000

9	-5.942028000	1.453162000	-4.011039000
1	-7.525321000	0.062221000	-2.638911000
1	-8.780037000	2.862732000	-2.973284000
9	-6.810182000	3.504578000	-4.363741000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	32:	847.00 cm**-1
1:	0.00 cm**	33:	867.44 cm**-1
2:	0.00 cm**	34:	869.40 cm**-1
3:	0.00 cm**	35:	875.75 cm**-1
4:	0.00 cm**	36:	923.71 cm**-1
5:	0.00 cm**	37:	963.10 cm**-1
6:	37.22 cm**	38:	1014.83 cm**-1
7:	53.33 cm**	39:	1018.68 cm**-1
8:	69.04 cm**	40:	1020.06 cm**-1
9:	84.16 cm**	41:	1041.15 cm**-1
10:	190.67 cm**	42:	1061.39 cm**-1
11:	248.37 cm**	43:	1113.63 cm**-1
12:	253.35 cm**	44:	1171.94 cm**-1
13:	328.22 cm**	45:	1202.98 cm**-1
14:	347.93 cm**	46:	1240.22 cm**-1
15:	382.73 cm**	47:	1286.62 cm**-1
16:	411.45 cm**	48:	1322.37 cm**-1
17:	450.80 cm**	49:	1348.76 cm**-1
18:	482.58 cm**	50:	1372.01 cm**-1
19:	489.54 cm**	51:	1490.82 cm**-1
20:	525.75 cm**	52:	1541.36 cm**-1
21:	564.22 cm**	53:	1649.84 cm**-1
22:	576.43 cm**	54:	1670.01 cm**-1
23:	581.40 cm**	55:	1732.83 cm**-1
24:	610.20 cm**	56:	3189.68 cm**-1
25:	612.89 cm**	57:	3195.45 cm**-1
26:	630.84 cm**	58:	3201.98 cm**-1
27:	664.53 cm**	59:	3210.54 cm**-1
28:	711.99 cm**	60:	3218.04 cm**-1
29:	764.74 cm**	61:	3224.03 cm**-1
30:	775.39 cm**	62:	3244.78 cm**-1
31:	845.51 cm**		

Endgültige Gibbs-Energie: -1206.32747001 E<sub>h</sub>

**Z-SF<sub>5</sub>H-Addukt 113 O****Koordinaten:**

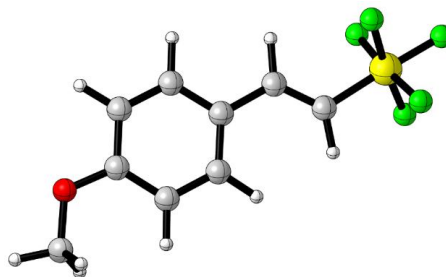
6	-9.853860000	-0.936224000	-2.292850000
6	-11.087722000	-1.567156000	-2.312015000
6	-12.247667000	-0.811373000	-2.417453000
6	-12.158974000	0.573062000	-2.502277000
1	-13.059124000	1.170310000	-2.569963000
6	-10.924724000	1.204824000	-2.493937000
1	-10.898279000	2.280126000	-2.542921000
6	-9.746654000	0.457146000	-2.397316000
6	-8.374523000	0.986202000	-2.345332000
1	-13.215956000	-1.295414000	-2.422585000
1	-8.951614000	-1.528422000	-2.195461000
1	-11.142573000	-2.645250000	-2.233816000
6	-7.745782000	2.116388000	-2.654843000
16	-8.339040000	3.627715000	-3.386834000
9	-9.449405000	3.884240000	-2.274149000
9	-8.803137000	4.989741000	-4.057778000
9	-7.309541000	4.486186000	-2.530083000
9	-7.259483000	3.508923000	-4.551909000
1	-7.673606000	0.245573000	-1.967244000
1	-6.677999000	2.194690000	-2.507823000

9 -9.410934000 2.895183000 -4.299605000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	32: 824.37 cm**-1
1: 0.00 cm**	33: 850.26 cm**-1
2: 0.00 cm**	34: 862.28 cm**-1
3: 0.00 cm**	35: 880.94 cm**-1
4: 0.00 cm**	36: 904.30 cm**-1
5: 0.00 cm**	37: 974.06 cm**-1
6: 8.33 cm**	38: 1020.52 cm**-1
7: 91.09 cm**	39: 1020.98 cm**-1
8: 103.22 cm**	40: 1025.92 cm**-1
9: 155.23 cm**	41: 1045.44 cm**-1
10: 179.10 cm**	42: 1065.47 cm**-1
11: 245.26 cm**	43: 1124.45 cm**-1
12: 283.27 cm**	44: 1172.58 cm**-1
13: 346.06 cm**	45: 1204.48 cm**-1
14: 385.99 cm**	46: 1215.91 cm**-1
15: 395.33 cm**	47: 1282.11 cm**-1
16: 419.68 cm**	48: 1341.31 cm**-1
17: 456.16 cm**	49: 1371.86 cm**-1
18: 486.73 cm**	50: 1413.26 cm**-1
19: 524.24 cm**	51: 1490.12 cm**-1
20: 548.65 cm**	52: 1541.84 cm**-1
21: 560.73 cm**	53: 1647.94 cm**-1
22: 574.00 cm**	54: 1669.47 cm**-1
23: 606.14 cm**	55: 1726.36 cm**-1
24: 611.62 cm**	56: 3158.07 cm**-1
25: 615.81 cm**	57: 3196.39 cm**-1
26: 633.20 cm**	58: 3203.11 cm**-1
27: 700.07 cm**	59: 3213.17 cm**-1
28: 716.18 cm**	60: 3221.77 cm**-1
29: 737.26 cm**	61: 3234.32 cm**-1
30: 744.12 cm**	62: 3286.37 cm**-1
31: 806.74 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -1206.31741395 E<sub>h</sub>

**E-SF<sub>5</sub>H-Addukt 109 P****Koordinaten:**

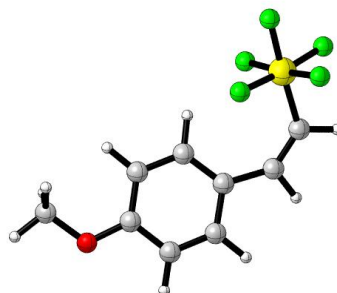
6	-9.774273000	-1.121367000	-2.252855000
6	-11.017775000	-1.690577000	-2.066805000
6	-12.168065000	-0.909759000	-2.197039000
6	-12.054059000	0.441884000	-2.529631000
1	-12.930017000	1.062801000	-2.645978000
6	-10.799155000	0.997301000	-2.711879000
1	-10.734672000	2.046468000	-2.970847000
6	-9.639477000	0.235281000	-2.570292000
6	-8.296468000	0.795418000	-2.720600000
8	-13.344411000	-1.536441000	-1.986662000
1	-8.885936000	-1.732905000	-2.145457000
1	-11.122834000	-2.738042000	-1.815508000
6	-8.015659000	2.075551000	-2.924557000
16	-6.351855000	2.672899000	-3.072219000
9	-5.827382000	1.870249000	-1.801085000
9	-4.883248000	3.261178000	-3.212889000
9	-6.678830000	3.926989000	-2.144579000
9	-5.879274000	1.477252000	-4.010269000
1	-7.482178000	0.081669000	-2.640210000
1	-8.731657000	2.879379000	-3.013003000

9	-6.735602000	3.534690000	-4.356658000
6	-14.535039000	-0.767254000	-2.083259000
1	-15.351621000	-1.447890000	-1.861362000
1	-14.655802000	-0.362630000	-3.089979000
1	-14.528308000	0.049518000	-1.358792000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	38:	851.37 cm**-1
1:	0.00 cm**	39:	854.00 cm**-1
2:	0.00 cm**	40:	878.97 cm**-1
3:	0.00 cm**	41:	881.29 cm**-1
4:	0.00 cm**	42:	922.23 cm**-1
5:	0.00 cm**	43:	986.22 cm**-1
6:	38.02 cm**	44:	999.88 cm**-1
7:	42.24 cm**	45:	1020.55 cm**-1
8:	60.15 cm**	46:	1031.70 cm**-1
9:	74.24 cm**	47:	1088.23 cm**-1
10:	100.26 cm**	48:	1141.32 cm**-1
11:	161.95 cm**	49:	1180.69 cm**-1
12:	191.00 cm**	50:	1201.32 cm**-1
13:	225.37 cm**	51:	1215.23 cm**-1
14:	277.52 cm**	52:	1246.41 cm**-1
15:	289.72 cm**	53:	1293.05 cm**-1
16:	316.93 cm**	54:	1308.79 cm**-1
17:	345.79 cm**	55:	1336.17 cm**-1
18:	377.68 cm**	56:	1343.26 cm**-1
19:	382.27 cm**	57:	1368.33 cm**-1
20:	426.15 cm**	58:	1464.41 cm**-1
21:	461.42 cm**	59:	1480.08 cm**-1
22:	478.61 cm**	60:	1492.87 cm**-1
23:	482.31 cm**	61:	1503.04 cm**-1
24:	491.73 cm**	62:	1563.70 cm**-1
25:	541.77 cm**	63:	1643.09 cm**-1
26:	545.40 cm**	64:	1669.57 cm**-1
27:	577.22 cm**	65:	1725.03 cm**-1
28:	581.87 cm**	66:	3056.75 cm**-1
29:	607.63 cm**	67:	3127.28 cm**-1
30:	608.89 cm**	68:	3183.08 cm**-1
31:	649.05 cm**	69:	3187.16 cm**-1
32:	654.55 cm**	70:	3196.52 cm**-1
33:	744.87 cm**	71:	3212.88 cm**-1
34:	752.52 cm**	72:	3219.54 cm**-1
35:	800.52 cm**	73:	3240.26 cm**-1
36:	832.84 cm**	74:	3244.04 cm**-1
37:	841.95 cm**		

Endgültige Gibbs-Energie: -1320.82726425 E<sub>h</sub>

**Z-SF<sub>5</sub>H-Addukt 109 Q****Koordinaten:**

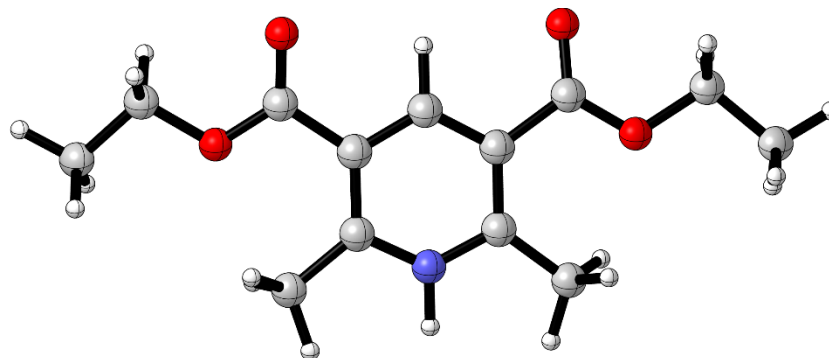
6	-9.715789000	-0.858619000	-2.031621000
6	-10.939517000	-1.435274000	-1.772171000
6	-12.110999000	-0.786392000	-2.168938000
6	-12.028022000	0.434773000	-2.837074000
1	-12.917747000	0.944123000	-3.177192000
6	-10.788178000	1.008892000	-3.078027000
1	-10.762299000	1.944056000	-3.614208000
6	-9.607686000	0.389190000	-2.667552000
6	-8.243692000	0.887338000	-2.868792000
8	-13.268316000	-1.415532000	-1.879355000
1	-8.813515000	-1.377426000	-1.729722000
1	-11.013563000	-2.391620000	-1.270889000
6	-7.652355000	2.064918000	-3.057544000
16	-8.324445000	3.712224000	-3.112356000
9	-9.527243000	3.383821000	-2.131452000
9	-8.862567000	5.207390000	-3.153636000
9	-7.428189000	4.151820000	-1.869419000
9	-7.169308000	4.182657000	-4.101113000
1	-7.508066000	0.086990000	-2.824500000
1	-6.578058000	2.119682000	-3.157816000

9	-9.262607000	3.423057000	-4.368811000
6	-14.484255000	-0.779345000	-2.246609000
1	-15.280648000	-1.435958000	-1.908738000
1	-14.545102000	-0.652583000	-3.329118000
1	-14.574804000	0.192663000	-1.757929000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	38:	848.35 cm**-1
1:	0.00 cm**	39:	850.62 cm**-1
2:	0.00 cm**	40:	860.67 cm**-1
3:	0.00 cm**	41:	876.35 cm**-1
4:	0.00 cm**	42:	905.37 cm**-1
5:	0.00 cm**	43:	1000.13 cm**-1
6:	30.85 cm**	44:	1011.48 cm**-1
7:	64.11 cm**	45:	1025.62 cm**-1
8:	81.94 cm**	46:	1033.72 cm**-1
9:	119.67 cm**	47:	1089.18 cm**-1
10:	135.45 cm**	48:	1153.22 cm**-1
11:	152.28 cm**	49:	1182.32 cm**-1
12:	214.15 cm**	50:	1208.18 cm**-1
13:	247.31 cm**	51:	1214.83 cm**-1
14:	269.15 cm**	52:	1224.47 cm**-1
15:	300.89 cm**	53:	1282.74 cm**-1
16:	330.41 cm**	54:	1313.59 cm**-1
17:	345.85 cm**	55:	1347.10 cm**-1
18:	381.43 cm**	56:	1370.58 cm**-1
19:	405.60 cm**	57:	1409.57 cm**-1
20:	434.49 cm**	58:	1467.04 cm**-1
21:	451.67 cm**	59:	1481.40 cm**-1
22:	485.19 cm**	60:	1490.86 cm**-1
23:	511.93 cm**	61:	1502.77 cm**-1
24:	526.53 cm**	62:	1563.88 cm**-1
25:	552.68 cm**	63:	1642.71 cm**-1
26:	559.33 cm**	64:	1672.10 cm**-1
27:	574.36 cm**	65:	1722.05 cm**-1
28:	602.50 cm**	66:	3058.45 cm**-1
29:	609.29 cm**	67:	3129.81 cm**-1
30:	614.66 cm**	68:	3155.37 cm**-1
31:	651.99 cm**	69:	3182.00 cm**-1
32:	699.97 cm**	70:	3199.09 cm**-1
33:	702.42 cm**	71:	3218.64 cm**-1
34:	727.44 cm**	72:	3238.60 cm**-1
35:	777.86 cm**	73:	3238.87 cm**-1
36:	799.36 cm**	74:	3272.05 cm**-1
37:	845.29 cm**		

Endgültige Gibbs-Energie: -1320.81720387 E<sub>h</sub>

**108 - Pyridinium R****Koordinaten:**

6	-5.168481000	1.036708000	0.293994000
6	-4.043186000	1.075918000	-0.514738000
6	-5.689029000	-0.202714000	0.649876000
1	-3.630120000	2.038370000	-0.788559000
6	-3.428102000	-0.073300000	-0.986791000
6	-3.968989000	-1.307471000	-0.642516000
7	-5.056676000	-1.284971000	0.153636000
1	-5.447853000	-2.188728000	0.408197000
6	-5.734693000	2.358550000	0.720506000
6	-6.864853000	-0.473443000	1.524696000
6	-2.215390000	0.121445000	-1.847991000
6	-3.487774000	-2.653797000	-1.062231000
1	-6.776301000	0.086165000	2.453453000
1	-6.938355000	-1.536679000	1.743374000
1	-7.775671000	-0.140573000	1.027138000
1	-2.503493000	-2.841911000	-0.634351000
1	-3.385311000	-2.690828000	-2.145030000
1	-4.179841000	-3.425204000	-0.732955000
8	-5.129132000	3.388985000	0.572020000
8	-6.943284000	2.265693000	1.236429000

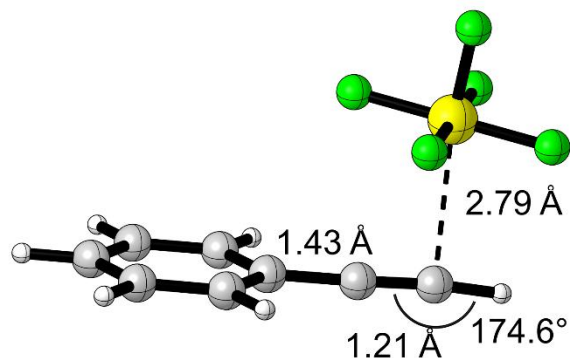
8	-1.906571000	1.203588000	-2.277254000
8	-1.540127000	-0.990175000	-2.055990000
6	-7.568679000	3.502652000	1.650955000
6	-0.350480000	-0.887592000	-2.872613000
6	-8.926035000	3.152477000	2.204095000
1	-7.632216000	4.155811000	0.780889000
1	-6.926864000	3.973224000	2.395355000
1	-9.538533000	2.667888000	1.444070000
1	-9.428408000	4.064692000	2.524646000
1	-8.832984000	2.487192000	3.062283000
6	0.240739000	-2.270383000	-2.972247000
1	0.327457000	-0.181048000	-2.394228000
1	-0.641585000	-0.490562000	-3.844840000
1	0.506216000	-2.648033000	-1.985074000
1	1.142200000	-2.231967000	-3.583120000
1	-0.464756000	-2.958610000	-3.437479000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	55:	1141.39 cm**-1
1:	0.00 cm**	56:	1145.56 cm**-1
2:	0.00 cm**	57:	1178.54 cm**-1
3:	0.00 cm**	58:	1179.87 cm**-1
4:	0.00 cm**	59:	1204.23 cm**-1
5:	0.00 cm**	60:	1228.16 cm**-1
6:	12.94 cm**	61:	1293.45 cm**-1
7:	20.93 cm**	62:	1305.75 cm**-1
8:	68.72 cm**	63:	1308.33 cm**-1
9:	73.84 cm**	64:	1309.43 cm**-1
10:	78.43 cm**	65:	1328.83 cm**-1
11:	84.04 cm**	66:	1329.60 cm**-1
12:	89.52 cm**	67:	1388.64 cm**-1
13:	114.03 cm**	68:	1393.41 cm**-1
14:	127.52 cm**	69:	1400.90 cm**-1
15:	166.64 cm**	70:	1404.78 cm**-1
16:	187.60 cm**	71:	1410.66 cm**-1
17:	204.65 cm**	72:	1421.01 cm**-1
18:	211.92 cm**	73:	1431.48 cm**-1

19: 250.84 cm**	74: 1451.15 cm**-1
20: 255.94 cm**	75: 1452.47 cm**-1
21: 268.51 cm**	76: 1465.63 cm**-1
22: 298.03 cm**	77: 1471.05 cm**-1
23: 299.80 cm**	78: 1471.37 cm**-1
24: 323.91 cm**	79: 1480.04 cm**-1
25: 342.47 cm**	80: 1481.46 cm**-1
26: 351.51 cm**	81: 1495.01 cm**-1
27: 371.57 cm**	82: 1505.59 cm**-1
28: 398.89 cm**	83: 1511.49 cm**-1
29: 410.34 cm**	84: 1512.46 cm**-1
30: 443.22 cm**	85: 1632.49 cm**-1
31: 482.19 cm**	86: 1662.46 cm**-1
32: 596.61 cm**	87: 1691.72 cm**-1
33: 613.75 cm**	88: 1792.10 cm**-1
34: 636.95 cm**	89: 1798.41 cm**-1
35: 672.06 cm**	90: 3068.69 cm**-1
36: 724.32 cm**	91: 3069.04 cm**-1
37: 732.16 cm**	92: 3083.51 cm**-1
38: 793.35 cm**	93: 3086.06 cm**-1
39: 808.45 cm**	94: 3097.94 cm**-1
40: 817.48 cm**	95: 3098.05 cm**-1
41: 824.91 cm**	96: 3137.53 cm**-1
42: 868.57 cm**	97: 3137.76 cm**-1
43: 871.22 cm**	98: 3152.00 cm**-1
44: 887.11 cm**	99: 3152.22 cm**-1
45: 904.06 cm**	100: 3158.00 cm**-1
46: 919.12 cm**	101: 3158.67 cm**-1
47: 1027.63 cm**	102: 3159.01 cm**-1
48: 1038.08 cm**	103: 3159.35 cm**-1
49: 1047.30 cm**	104: 3178.74 cm**-1
50: 1057.75 cm**	105: 3183.56 cm**-1
51: 1059.23 cm**	106: 3234.82 cm**-1
52: 1061.35 cm**	107: 3528.99 cm**-1
53: 1064.63 cm**	
54: 1094.58 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -861.49013180 E<sub>h</sub>

**Angriff SF<sub>5</sub>-Radikal (Phenyl) S****Koordinaten:**

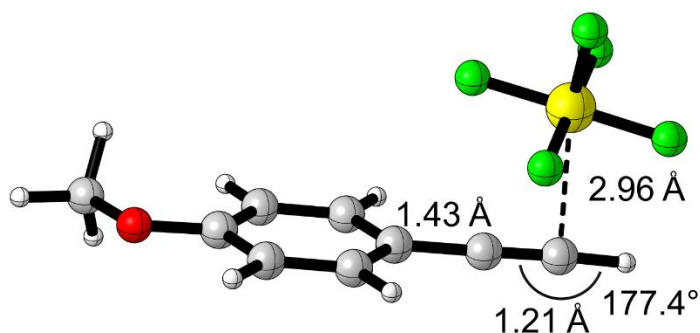
6	-8.523713000	0.560063000	-3.145608000
6	-7.425490000	0.997365000	-3.388108000
1	-6.467190000	1.353002000	-3.698209000
16	-7.037795000	1.708648000	-0.719093000
6	-9.951540000	-1.228685000	-2.277684000
6	-11.208806000	-1.707213000	-1.945859000
1	-11.312686000	-2.701703000	-1.532027000
6	-12.332881000	-0.912829000	-2.144336000
1	-13.313423000	-1.290981000	-1.884919000
6	-12.201346000	0.366128000	-2.674679000
1	-13.076745000	0.983465000	-2.828425000
6	-10.948734000	0.855086000	-3.007664000
1	-10.834682000	1.849449000	-3.419255000
6	-9.816927000	0.057100000	-2.811432000
9	-5.482330000	1.799617000	-1.141474000
9	-8.589189000	1.617749000	-0.298144000
9	-6.669253000	2.139803000	0.722516000
9	-6.840137000	0.160670000	-0.312542000

9 -7.239158000 3.254456000 -1.134843000  
 1 -9.070271000 -1.838714000 -2.126874000

**Schwingungsfrequenzen:**

0: 0.00 cm**	31: 732.68 cm**-1
1: 0.00 cm**	32: 751.29 cm**-1
2: 0.00 cm**	33: 762.46 cm**-1
3: 0.00 cm**	34: 781.24 cm**-1
4: 0.00 cm**	35: 792.51 cm**-1
5: 0.00 cm**	36: 847.53 cm**-1
6: -63.86 cm**	37: 877.10 cm**-1
7: 26.58 cm**	38: 967.52 cm**-1
8: 37.12 cm**	39: 1017.40 cm**-1
9: 42.76 cm**	40: 1018.39 cm**-1
10: 78.65 cm**	41: 1043.13 cm**-1
11: 82.86 cm**	42: 1055.62 cm**-1
12: 145.62 cm**	43: 1106.88 cm**-1
13: 165.82 cm**	44: 1171.43 cm**-1
14: 263.65 cm**	45: 1191.65 cm**-1
15: 348.18 cm**	46: 1231.81 cm**-1
16: 356.94 cm**	47: 1306.52 cm**-1
17: 384.91 cm**	48: 1347.67 cm**-1
18: 408.05 cm**	49: 1482.42 cm**-1
19: 450.13 cm**	50: 1529.32 cm**-1
20: 465.13 cm**	51: 1639.72 cm**-1
21: 487.91 cm**	52: 1661.98 cm**-1
22: 527.60 cm**	53: 2199.16 cm**-1
23: 533.85 cm**	54: 3202.56 cm**-1
24: 547.88 cm**	55: 3208.80 cm**-1
25: 565.01 cm**	56: 3214.83 cm**-1
26: 576.76 cm**	57: 3220.99 cm**-1
27: 617.83 cm**	58: 3226.38 cm**-1
28: 632.85 cm**	59: 3424.53 cm**-1
29: 709.76 cm**	
30: 724.66 cm**	

Endgültige Gibbs-Energie: -1205.65572045 E<sub>h</sub>

**Angriff SF<sub>5</sub>-Radikal (4-Methoxy) T****Koordinaten:**

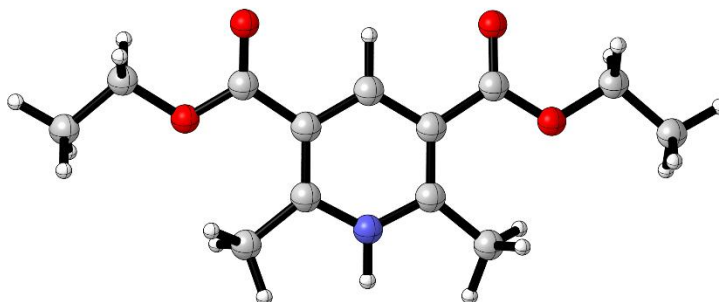
6	-8.572036000	0.649889000	-3.238070000
6	-7.496120000	1.099226000	-3.543049000
1	-6.551085000	1.482195000	-3.858993000
16	-7.063797000	1.600382000	-0.656861000
6	-9.927406000	-1.106562000	-2.184173000
6	-11.152077000	-1.607368000	-1.801657000
1	-11.230603000	-2.554534000	-1.284043000
6	-12.322826000	-0.893505000	-2.080383000
8	-13.474204000	-1.464238000	-1.671842000
6	-12.249967000	0.331215000	-2.743594000
1	-13.140700000	0.899113000	-2.968451000
6	-11.012600000	0.830312000	-3.121545000
1	-10.954656000	1.781407000	-3.634849000
6	-9.841472000	0.123476000	-2.851714000
9	-5.533864000	1.731308000	-1.137046000
9	-8.599316000	1.465078000	-0.203659000
9	-6.643082000	1.891490000	0.801471000
9	-6.855363000	0.024696000	-0.419595000
9	-7.281836000	3.169662000	-0.926078000

1	-9.023174000	-1.660643000	-1.966868000
6	-14.691305000	-0.784328000	-1.945418000
1	-15.481960000	-1.411498000	-1.544652000
1	-14.830359000	-0.656950000	-3.020608000
1	-14.709811000	0.190789000	-1.455152000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	31:	585.06 cm**-1
1:	0.00 cm**	32:	626.28 cm**-1
2:	0.00 cm**	33:	654.66 cm**-1
3:	0.00 cm**	34:	692.06 cm**-1
4:	0.00 cm**	35:	709.26 cm**-1
5:	0.00 cm**	36:	736.33 cm**-1
6:	-54.68 cm**	37:	749.95 cm**-1
7:	13.04 cm**	38:	767.97 cm**-1
8:	39.68 cm**	39:	771.15 cm**-1
9:	56.50 cm**	40:	845.04 cm**-1
10:	60.94 cm**	41:	846.60 cm**-1
11:	71.98 cm**	42:	859.46 cm**-1
12:	82.23 cm**	43:	869.80 cm**-1
13:	130.36 cm**	44:	990.14 cm**-1
14:	141.47 cm**	45:	1001.44 cm**-1
15:	245.17 cm**	46:	1031.05 cm**-1
16:	262.07 cm**	47:	1087.94 cm**-1
17:	275.79 cm**	48:	1137.47 cm**-1
18:	300.11 cm**	49:	1182.70 cm**-1
19:	355.39 cm**	50:	1194.50 cm**-1
20:	357.63 cm**	51:	1215.94 cm**-1
21:	390.99 cm**	52:	1240.48 cm**-1
22:	424.01 cm**	53:	1297.51 cm**-1
23:	455.69 cm**	54:	1331.91 cm**-1
24:	479.76 cm**	55:	1335.03 cm**-1
25:	492.95 cm**	56:	1458.76 cm**-1
26:	507.51 cm**	57:	1480.51 cm**-1
27:	529.24 cm**	58:	1493.80 cm**-1
28:	535.64 cm**	59:	1502.76 cm**-1
29:	555.26 cm**	60:	1554.68 cm**-1
30:	564.03 cm**	61:	1633.51 cm**-1

Endgültige Gibbs-Energie: ... -1320.15585644 E<sub>h</sub>

**Hantzsch-Ester-Radikal 108·(C-centered) U****Koordinaten:**

6	-5.317545000	1.027695000	0.063384000
6	-4.199479000	1.072724000	-0.843921000
6	-5.802009000	-0.190198000	0.470508000
1	-3.804811000	2.023518000	-1.161732000
6	-3.616168000	-0.126523000	-1.287646000
6	-4.112699000	-1.341325000	-0.894825000
7	-5.200838000	-1.316066000	-0.016814000
6	-5.859445000	2.322405000	0.501301000
6	-6.939826000	-0.461854000	1.408354000
6	-2.448657000	0.000012000	-2.206304000
6	-3.685038000	-2.715922000	-1.288509000
1	-6.779494000	0.033436000	2.363547000
1	-7.038294000	-1.533083000	1.575635000
1	-7.873705000	-0.080007000	0.998853000
1	-3.121155000	-3.193851000	-0.481747000
1	-3.065581000	-2.708191000	-2.178248000
1	-4.567807000	-3.330568000	-1.480277000
8	-5.370726000	3.386251000	0.173579000
8	-6.939591000	2.250171000	1.284402000

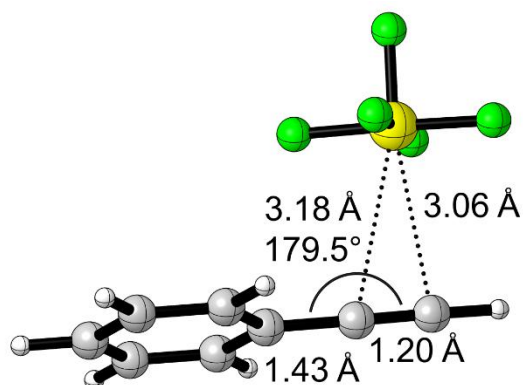
8	-2.336749000	0.884093000	-3.022569000
8	-1.518362000	-0.928743000	-2.009034000
6	-7.495174000	3.495731000	1.734919000
6	-0.366962000	-0.885564000	-2.874138000
6	-8.692047000	3.167091000	2.593326000
1	-7.770434000	4.091796000	0.864172000
1	-6.731898000	4.038700000	2.293463000
1	-9.438825000	2.618440000	2.019089000
1	-9.143859000	4.089740000	2.957072000
1	-8.395995000	2.563994000	3.451900000
6	0.513727000	-2.054100000	-2.508094000
1	0.138356000	0.069455000	-2.728179000
1	-0.709133000	-0.939955000	-3.907948000
1	0.835324000	-1.983856000	-1.469111000
1	1.397681000	-2.055005000	-3.145413000
1	-0.017298000	-2.995383000	-2.650272000
1	-5.576780000	-2.206669000	0.272202000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm** <sup>-1</sup>	55:	1139.66 cm** <sup>-1</sup>
1:	0.00 cm** <sup>-1</sup>	56:	1143.24 cm** <sup>-1</sup>
2:	0.00 cm** <sup>-1</sup>	57:	1144.79 cm** <sup>-1</sup>
3:	0.00 cm** <sup>-1</sup>	58:	1178.03 cm** <sup>-1</sup>
4:	0.00 cm** <sup>-1</sup>	59:	1180.32 cm** <sup>-1</sup>
5:	0.00 cm** <sup>-1</sup>	60:	1181.12 cm** <sup>-1</sup>
6:	22.33 cm** <sup>-1</sup>	61:	1199.95 cm** <sup>-1</sup>
7:	34.16 cm** <sup>-1</sup>	62:	1252.32 cm** <sup>-1</sup>
8:	63.36 cm** <sup>-1</sup>	63:	1288.23 cm** <sup>-1</sup>
9:	66.90 cm** <sup>-1</sup>	64:	1303.58 cm** <sup>-1</sup>
10:	81.14 cm** <sup>-1</sup>	65:	1304.25 cm** <sup>-1</sup>
11:	86.35 cm** <sup>-1</sup>	66:	1310.91 cm** <sup>-1</sup>
12:	91.99 cm** <sup>-1</sup>	67:	1351.99 cm** <sup>-1</sup>
13:	103.52 cm** <sup>-1</sup>	68:	1379.80 cm** <sup>-1</sup>
14:	119.07 cm** <sup>-1</sup>	69:	1396.47 cm** <sup>-1</sup>
15:	130.37 cm** <sup>-1</sup>	70:	1403.34 cm** <sup>-1</sup>
16:	156.74 cm** <sup>-1</sup>	71:	1403.93 cm** <sup>-1</sup>

17: 177.02 cm** <sup>-1</sup>	72: 1413.86 cm** <sup>-1</sup>
18: 183.43 cm** <sup>-1</sup>	73: 1427.24 cm** <sup>-1</sup>
19: 214.98 cm** <sup>-1</sup>	74: 1434.64 cm** <sup>-1</sup>
20: 259.04 cm** <sup>-1</sup>	75: 1455.90 cm** <sup>-1</sup>
21: 264.70 cm** <sup>-1</sup>	76: 1458.94 cm** <sup>-1</sup>
22: 291.94 cm** <sup>-1</sup>	77: 1464.90 cm** <sup>-1</sup>
23: 301.47 cm** <sup>-1</sup>	78: 1471.18 cm** <sup>-1</sup>
24: 315.24 cm** <sup>-1</sup>	79: 1472.99 cm** <sup>-1</sup>
25: 324.07 cm** <sup>-1</sup>	80: 1476.42 cm** <sup>-1</sup>
26: 342.42 cm** <sup>-1</sup>	81: 1481.70 cm** <sup>-1</sup>
27: 361.33 cm** <sup>-1</sup>	82: 1482.89 cm** <sup>-1</sup>
28: 380.60 cm** <sup>-1</sup>	83: 1488.09 cm** <sup>-1</sup>
29: 399.32 cm** <sup>-1</sup>	84: 1513.69 cm** <sup>-1</sup>
30: 417.45 cm** <sup>-1</sup>	85: 1515.24 cm** <sup>-1</sup>
31: 468.25 cm** <sup>-1</sup>	86: 1616.29 cm** <sup>-1</sup>
32: 499.01 cm** <sup>-1</sup>	87: 1648.80 cm** <sup>-1</sup>
33: 562.09 cm** <sup>-1</sup>	88: 1717.63 cm** <sup>-1</sup>
34: 600.05 cm** <sup>-1</sup>	89: 1771.65 cm** <sup>-1</sup>
35: 608.96 cm** <sup>-1</sup>	90: 3042.71 cm** <sup>-1</sup>
36: 623.90 cm** <sup>-1</sup>	91: 3065.20 cm** <sup>-1</sup>
37: 650.46 cm** <sup>-1</sup>	92: 3067.57 cm** <sup>-1</sup>
38: 675.63 cm** <sup>-1</sup>	93: 3081.34 cm** <sup>-1</sup>
39: 720.84 cm** <sup>-1</sup>	94: 3087.61 cm** <sup>-1</sup>
40: 786.94 cm** <sup>-1</sup>	95: 3090.71 cm** <sup>-1</sup>
41: 800.78 cm** <sup>-1</sup>	96: 3096.23 cm** <sup>-1</sup>
42: 818.36 cm** <sup>-1</sup>	97: 3126.97 cm** <sup>-1</sup>
43: 819.90 cm** <sup>-1</sup>	98: 3131.24 cm** <sup>-1</sup>
44: 858.82 cm** <sup>-1</sup>	99: 3147.93 cm** <sup>-1</sup>
45: 876.71 cm** <sup>-1</sup>	100: 3149.65 cm** <sup>-1</sup>
46: 901.88 cm** <sup>-1</sup>	101: 3149.95 cm** <sup>-1</sup>
47: 913.56 cm** <sup>-1</sup>	102: 3153.52 cm** <sup>-1</sup>
48: 920.80 cm** <sup>-1</sup>	103: 3156.80 cm** <sup>-1</sup>
49: 1014.05 cm** <sup>-1</sup>	104: 3165.29 cm** <sup>-1</sup>
50: 1042.47 cm** <sup>-1</sup>	105: 3195.16 cm** <sup>-1</sup>
51: 1049.38 cm** <sup>-1</sup>	106: 3267.36 cm** <sup>-1</sup>
52: 1050.67 cm** <sup>-1</sup>	107: 3619.83 cm** <sup>-1</sup>
53: 1064.06 cm** <sup>-1</sup>	
54: 1092.18 cm** <sup>-1</sup>	

Endgültige Gibbs-Energie -861.61345823 E<sub>h</sub>

**Pre-complexation Phenylacetylene-SF<sub>5</sub> V****Koordinaten:**

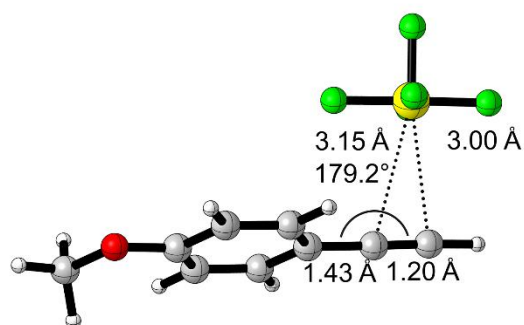
6	-8.505803000	0.550350000	-3.301641000
6	-7.427569000	0.960298000	-3.644468000
1	-6.474692000	1.316423000	-3.968258000
16	-7.094253000	1.672139000	-0.686106000
6	-9.899532000	-1.185748000	-2.274008000
6	-11.142024000	-1.645831000	-1.865919000
1	-11.226297000	-2.616692000	-1.395177000
6	-12.275177000	-0.864170000	-2.060858000
1	-13.243790000	-1.227150000	-1.741837000
6	-12.165777000	0.383415000	-2.664820000
1	-13.047042000	0.992972000	-2.816926000
6	-10.927552000	0.852227000	-3.075085000
1	-10.833363000	1.822495000	-3.545159000
6	-9.787182000	0.067387000	-2.882691000
9	-5.561715000	1.762385000	-1.153176000
9	-8.637165000	1.569700000	-0.260656000
9	-6.700590000	2.071690000	0.751042000
9	-6.898145000	0.118425000	-0.336512000

9 -7.304444000 3.212319000 -1.083884000  
 1 -9.012408000 -1.787885000 -2.125157000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	31:	737.36 cm**-1
1:	0.00 cm**	32:	772.52 cm**-1
2:	0.00 cm**	33:	778.51 cm**-1
3:	0.00 cm**	34:	779.20 cm**-1
4:	0.00 cm**	35:	792.85 cm**-1
5:	0.00 cm**	36:	877.95 cm**-1
6:	24.79 cm**	37:	881.13 cm**-1
7:	28.64 cm**	38:	966.52 cm**-1
8:	47.21 cm**	39:	1017.20 cm**-1
9:	50.25 cm**	40:	1019.10 cm**-1
10:	59.01 cm**	41:	1042.88 cm**-1
11:	92.73 cm**	42:	1056.90 cm**-1
12:	157.15 cm**	43:	1107.64 cm**-1
13:	163.29 cm**	44:	1171.21 cm**-1
14:	253.46 cm**	45:	1193.41 cm**-1
15:	355.05 cm**	46:	1230.15 cm**-1
16:	363.78 cm**	47:	1305.59 cm**-1
17:	382.34 cm**	48:	1348.94 cm**-1
18:	412.57 cm**	49:	1484.19 cm**-1
19:	460.46 cm**	50:	1531.29 cm**-1
20:	471.17 cm**	51:	1642.06 cm**-1
21:	528.87 cm**	52:	1667.57 cm**-1
22:	531.53 cm**	53:	2224.34 cm**-1
23:	536.49 cm**	54:	3201.35 cm**-1
24:	547.06 cm**	55:	3207.81 cm**-1
25:	564.68 cm**	56:	3213.86 cm**-1
26:	588.26 cm**	57:	3220.58 cm**-1
27:	633.65 cm**	58:	3225.78 cm**-1
28:	640.34 cm**	59:	3432.81 cm**-1
29:	713.50 cm**		
30:	721.13 cm**		

Endgültige Gibbs-Energie: -1205.65640082 E<sub>h</sub>

***Pre-complexation 4-OMe-Phenylacetylene-SF<sub>5</sub> W*****Koordinaten:**

6	-8.567969000	0.627551000	-3.291718000
6	-7.495805000	1.070244000	-3.617448000
1	-6.552329000	1.449635000	-3.941977000
16	-7.078755000	1.619601000	-0.696938000
6	-9.917219000	-1.115853000	-2.206652000
6	-11.139167000	-1.609775000	-1.806259000
1	-11.214660000	-2.552645000	-1.280464000
6	-12.310748000	-0.894509000	-2.077231000
8	-13.459437000	-1.458296000	-1.650891000
6	-12.241441000	0.324501000	-2.751040000
1	-13.132742000	0.893775000	-2.970289000
6	-11.006749000	0.816320000	-3.147398000
1	-10.951826000	1.763019000	-3.669128000
6	-9.834852000	0.108145000	-2.885365000
9	-5.551028000	1.744137000	-1.180725000
9	-8.614104000	1.488836000	-0.245585000
9	-6.658682000	1.927600000	0.757097000
9	-6.871445000	0.047232000	-0.444587000

9	-7.297067000	3.183803000	-0.986923000
1	-9.012440000	-1.671345000	-1.995213000
6	-14.677373000	-0.777697000	-1.918184000
1	-15.465628000	-1.399206000	-1.503770000
1	-14.827105000	-0.659594000	-2.993134000
1	-14.688517000	0.201966000	-1.436622000

**Schwingungsfrequenzen:**

0:	0.00 cm**	37:	750.22 cm**-1
1:	0.00 cm**	38:	770.85 cm**-1
2:	0.00 cm**	39:	774.35 cm**-1
3:	0.00 cm**	40:	845.28 cm**-1
4:	0.00 cm**	41:	846.59 cm**-1
5:	0.00 cm**	42:	867.22 cm**-1
6:	10.64 cm**	43:	869.96 cm**-1
7:	18.11 cm**	44:	990.09 cm**-1
8:	54.28 cm**	45:	1001.49 cm**-1
9:	56.74 cm**	46:	1030.98 cm**-1
10:	64.51 cm**	47:	1088.28 cm**-1
11:	70.46 cm**	48:	1137.22 cm**-1
12:	85.31 cm**	49:	1182.80 cm**-1
13:	132.75 cm**	50:	1194.51 cm**-1
14:	143.18 cm**	51:	1216.10 cm**-1
15:	246.90 cm**	52:	1240.11 cm**-1
16:	260.44 cm**	53:	1297.47 cm**-1
17:	275.62 cm**	54:	1331.81 cm**-1
18:	301.88 cm**	55:	1334.84 cm**-1
19:	355.74 cm**	56:	1458.99 cm**-1
20:	359.14 cm**	57:	1480.56 cm**-1
21:	391.35 cm**	58:	1493.73 cm**-1
22:	424.79 cm**	59:	1503.04 cm**-1
23:	457.19 cm**	60:	1554.66 cm**-1
24:	480.97 cm**	61:	1633.87 cm**-1
25:	503.97 cm**	62:	1668.67 cm**-1
26:	513.06 cm**	63:	2210.12 cm**-1
27:	529.48 cm**	64:	3058.10 cm**-1
28:	536.50 cm**	65:	3129.53 cm**-1
29:	555.37 cm**	66:	3183.37 cm**-1
30:	564.70 cm**	67:	3209.37 cm**-1
31:	586.70 cm**	68:	3215.00 cm**-1
32:	631.30 cm**	69:	3222.87 cm**-1
33:	654.72 cm**	70:	3242.38 cm**-1
34:	695.33 cm**	71:	3433.18 cm**-1
35:	709.02 cm**		
36:	738.07 cm**		

Endgültige Gibbs-Energie: -1320.15686810 E<sub>h</sub>

## Hochpräzise Einzelpunkt-Berechnung DLPNO-CCSD(T)

DLPNO-CCSD(T) cc-pVTZ cc-pVTZ/C RIJCOSX def2/J TIGHTSCF

Struktur	DLPNO -CCSD(T) / H
SF <sub>5</sub> -Vinylradikal A	-1204.119331453575
SF <sub>5</sub> -Methoxy-Vinylradikal B	-1318.473394571100
SF <sub>5</sub> -Vinylkation C	-1203.848230972428
SF <sub>5</sub> -Methoxy-Vinylkation D	-1318.227889950675
Hantzsch-Ester <b>108</b> E	-861.071068576775
Radikalkation von <b>108</b> F	-860.810136022466
Radikal <b>108</b> ·G	-860.429043292567
Hantzsch-Ester-Kation <b>108</b> (C-centered) H	-860.263541202723
Pyridin <b>119</b> I	-859.885665634188
SF <sub>5</sub> -Radikal J	-896.286116709276
Schwefelhexafluorid- SF <sub>6</sub> K	-996.070539007034
Phenylacetylen <b>100</b> L	-307.806459678027
4-Methoxy-Phenylacetylen <b>99</b> M	-422.159666070090
E-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>113</b> N	-1204.791690631542
E-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>109</b> P	-1319.145125065820
<b>108</b> – Pyridinium R	-860.263521376290
Angriff SF <sub>5</sub> -Radikal (Phenyl) S	-1204.097180230921
Angriff SF <sub>5</sub> -Radikal (4-Methoxy) T	-1318.452139130775
Hantzsch-Ester-Radikal <b>108</b> ·(C-centered) U	-860.437127792351
Pre-complexation Phenylacetylene-SF <sub>5</sub> V	-1204.098746234367
Pre-complexation 4-OMe-Phenylacetylene-SF <sub>5</sub> W	-1318.452289839184
Z-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>113</b> O	-1204.783699142855
Z-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>109</b> Q	-1319.137703695233

## Hochpräzise Einzelpunkt-Berechnung DLPNO-CCSD(T) -CPCM (MeOH) (HF Determinante)

DLPNO-CCSD(T) cc-pVTZ cc-pVTZ/C RIJCOSX def2/J TIGHTSCF CPCM (Methanol)

Struktur	DLPNO -CCSD(T) / H
SF <sub>5</sub> -Vinylradikal A	-1204.126350325561
SF <sub>5</sub> -Methoxy-Vinylradikal B	-1318.483010686323
SF <sub>5</sub> -Vinylkation C	-1203.930971331272
SF <sub>5</sub> -Methoxy-Vinylkation D	-1318.308553045043
Hantzsch-Ester <b>108</b> E	-861.091512864966
Radikalkation von <b>108</b> F	-860.895233534839
Radikal <b>108</b> ·G	-860.443481975244
Hantzsch-Ester-Kation <b>108</b> (C-centered) H	-860.349413086119
Pyridin <b>119</b> I	-859.900279483716
SF <sub>5</sub> -Radikal J	-896.288060900058
Schwefelhexafluorid- SF <sub>6</sub> K	-996.070989707339
Phenylacetylen <b>100</b> L	-307.812778195953
4-Methoxy-Phenylacetylen <b>99</b> M	-422.168553067227
E-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>113</b> N	-1204.800121692767
E-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>109</b> P	-1319.156033795359
<b>108</b> – Pyridinium R	-860.349410034200
Angriff SF <sub>5</sub> -Radikal (Phenyl) S	-1204.103937523852
Angriff SF <sub>5</sub> -Radikal (4-Methoxy) T	-1318.461156585367
Hantzsch-Ester-Radikal <b>108</b> ·(C-centered) U	-860.458182514201
Pre-complexation Phenylacetylene-SF <sub>5</sub> V	-1204.105214799637
Pre-complexation 4-OMe-Phenylacetylene-SF <sub>5</sub> W	-1318.461265933037
Z-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>113</b> O	
Z-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>109</b> Q	

## Hochpräzise Einzelpunkt-Berechnung DLPNO-CCSD(T) –CPCM (MeOH) (KS Determinante)

RKS/UKS DLPNO-CCSD(T) cc-pVTZ cc-pVTZ/C RIJCOSX def2/J TIGHTSCF  
CPCM (Methanol)

Struktur	DLPNO -CCSD(T) / H
SF <sub>5</sub> -Vinylradikal A	-1204.074130235280
SF <sub>5</sub> -Methoxy-Vinylradikal B	-1318.424452673600
SF <sub>5</sub> -Vinylkation C	-1203.879349951340
SF <sub>5</sub> -Methoxy-Vinylkation D	-1318.251359180710
Hantzsch-Ester <b>108</b> E	-861.030453848230
Radikalkation von <b>108</b> F	-860.833782873233
Radikal <b>108</b> ·G	-860.382554206605
Hantzsch-Ester-Kation <b>108</b> (C-centered) H	-860.287111733885
Pyridin <b>119</b> I	-859.837462267385
SF <sub>5</sub> -Radikal J	-896.264935190453
Schwefelhexafluorid- SF <sub>6</sub> K	-996.044268646526
Phenylacetylen <b>100</b> L	-307.782363677526
4-Methoxy-Phenylacetylen <b>99</b> M	-422.131578208275
E-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>113</b> N	-1204.748787361800
E-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>109</b> P	-1319.098525994580
<b>108</b> – Pyridinium R	-860.287090516691
Angriff SF <sub>5</sub> -Radikal (Phenyl) S	-1204.052417970690
Angriff SF <sub>5</sub> -Radikal (4-Methoxy) T	-1318.403908194380
Hantzsch-Ester-Radikal <b>108</b> ·(C-centered) U	-860.396842955770
Pre-complexation Phenylacetylene-SF <sub>5</sub> V	-1204.054427301370
Pre-complexation 4-OMe-Phenylacetylene-SF <sub>5</sub> W	-1318.404371869230
Z-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>113</b> O	-1204.74055104615
Z-SF <sub>5</sub> H-Addukt <b>109</b> Q	-1319.09046153158

## Thermodynamik

### Hartree-Fock-Determinante

RHF (or UHF) RI/CPCM/DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ//RI/CPCM/DFT/M062X/dhf-TZVP/D3(0)

Berechnungen des Z-Übergangszustandes (Ph)	$\Delta E$		$\Delta G$	
	Hartree / H	kcal/mol	Hartree / H	kcal/mol
(I) J + L -> A	-0.02551123	-16.0	-0.004039406	-2.5
(II) J + L -> V	-0.004375704	-2.7	0.0122556	7.7
(III) V -> A	-0.021135526	-13.3	-0.016295006	-10.2
(IV) V -> S	0.001277276	0.8	0.001611996	1.0
<b>Berechnungen des Z- Übergangszustandes (4-OMe-Ph)</b>				
(V) J + M-> B	-0.026396719	-16.6	-0.004067186	-2.6
(VI) J + M-> W	-0.004651966	-2.9	0.011790498	7.4
(VII) W -> B	-0.021744753	-13.6	-0.015857683	-10.0
(VIII) W -> T	0.000109348	0.1	0.001110328	0.7
<b>H-Transfer</b>				
(IX) A + E -> G + O	-0.01680413249	-10.5	-0.01711583249	-10.7
(X) A + E -> U + O	-0.031504671445	-19.8	-0.031562651445	-19.8
(XI) A + F -> O + R	-0.11901152157	-74.7	-0.11054878157	-69.4
(XII) A + G -> I + O	-0.12163253068	-76.3	-0.11280666068	-70.8

**Kohn-Sham-Determinante**

RKS (or UKS) RI/CPCM/DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ//RI/CPCM/DFT/M062X/dhf-TZVP/D3(0)

Berechnungen des Z-Übergangszustandes (Ph)	$\Delta E$		$\Delta G$	
	Hartree / H	kcal/mol	Hartree / H	kcal/mol
(I) J + L -> A	-0.026831367	-16.8	-0.005359544	-3.4
(II) J + L -> V	-0.007128433	-4.5	0.00950287	6.0
(III) V -> A	-0.019702934	-12.4	-0.014862414	-9.3
(IV) V -> S	0.002009331	1.3	0.002344051	1.5
<b>Berechnungen des Z-Übergangszustandes (4-OMe-Ph)</b>				
(V) J + M-> B	-0.027939275	-17.5	-0.005609742	-3.5
(VI) J + M-> W	-0.007858471	-4.9	0.008583993	5.4
(VII) W -> B	-0.020080804	-12.6	-0.014193734	-8.9
(VIII) W -> T	0.000463675	0.3	0.001464655	0.9
<b>H-Transfer</b>				
(IX) A + E -> G + O	-0.018521169245	-11.6	-0.018832869245	-11.8
(X) A + E -> U + O	-0.032809918410	-20.6	-0.032867898410	-20.6
(XI) A + F -> O + R	-0.119728454328	-75.1	-0.111265714328	-69.8
(XII) A + G -> I + O	-0.121328871650	-76.1	-0.112503001650	-70.6

# 13 Appendix

## 13.1 Publikationsliste

[1] „*N*-Arylphenothiazines and *N,N*-Diarylphenazines as Tailored Organophotoredox Catalysts for the Reductive Activation of Alkenes”  
M. Giraud, M. R. Mitha, **S. Klehenz**, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202400847.

[2] “*Redox-Convertible Groups to Expand the Substrate Scope for Pentafluorosulfanylation of Styrenes by Photocatalytic Activation of Sulfur Hexafluoride*”  
**S. Klehenz**, H. Kucher, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, e202500478.

[3] “*Photoredox catalytic Hydropentafluorosulfanylation of Alkynes by Sulfur Hexafluoride*”  
**S. Klehenz**, M. Flügge, S. Leidenheimer, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *JACS Au* **2026**, DOI: [10.1021/jacsau.5c01407](https://doi.org/10.1021/jacsau.5c01407).

## 13.2 Konferenz- und Posterbeiträge

*French, Swiss and German Conference on Photochemistry, Photophysics and Photosciences CP2P 2023*

15-17.05.2023, Mülhausen, Frankreich. (Posterpräsentation)

*Light Induced Transformations - International Conference on Photocatalysis LIT 2023*

04.-06.10.2023, Regensburg. (Posterpräsentation)

*29th Lecture Conference on Photochemistry LCP 2024*

16.-18.09.2024, Mainz. (Kurzvortrag & Posterpräsentation)

*21<sup>st</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry ESFC 2025*

03.-09.08.2025, Lissabon, Portugal. (Posterpräsentation)

## 13.3 Lehre

Wintersemester 2022/23	Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum (für Studierende der Chemie, Chemischen Biologie und M. Ed. Chemie)
Wintersemester 2022/23	Organische-chemisches Grundpraktikum (für Studierende der Biologie und Chemie B.Ed.)
Sommersemester 2023	Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum (für Studierende der Chemie, Chemischen Biologie und M. Ed. Chemie)
Wintersemester 2023/24	Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum (für Studierende der Chemie, Chemischen Biologie und M. Ed. Chemie)
Sommersemester 2024	Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum (für Studierende der Chemie, Chemischen Biologie und M. Ed. Chemie)
Wintersemester 2024/25	Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum (für Studierende der Chemie, Chemischen Biologie und M. Ed. Chemie)
Wintersemester 2024/25	Organisch-chemisches Grundpraktikum (für Studierende der Chemie, Chemischen Biologie und Lebensmittelchemie)
Sommersemester 2025	Organisch-chemisches Grundpraktikum (für Studierende der Chemie, Chemischen Biologie und Lebensmittelchemie)
Wintersemester 2025/26	Organische-chemisches Grundpraktikum (für Studierende der Biologie und Chemie B.Ed.)
	Betreuung eines Hilfwissenschaftlers
Sep. 2023-Aug. 2024	Betreuung eines Auszubildenden
Okt. 2023-Dez. 2023	Betreuung eines Vertiefpraktikums