



Synthese, Struktur und Eigenschaften neuartiger Mono- und Bichromophore auf Indolonbasis

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jan Schönhaber
aus Ludwigshafen am Rhein

Düsseldorf, Juli 2010

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
Koreferent: Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 08.09.2010

Die hier vorgelegte Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 12.07.2010

(Jan Schönhaber)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2006 bis Juli 2010 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Wissenschaftliche Publikationen:

„Insertion-Coupling-Cycloisomerization Domino Synthesis and Cation-Induced Halochromic Fluorescence of 2,4-Diarylpyrano[2,3-*b*]indoles” J. Schönhaber, W. Frank, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2010**, 12, 4122-4124.

„One-Pot-Synthesis of Solid State Fluorescent Inylidendiindolones” J.Schönhaber, D. M. D’Souza, W. Frank, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2010**, in Vorbereitung.

„Synthesis, Electronic and Electrooptical Properties of Emissive Solvochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes“ M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, in Vorbereitung.

“Regiospecific Three-Component Access to Fluorescent 2,4-Disubstituted Quinolines via One-Pot Coupling-Addition-Cyclocondensation-Sulfur Extrusion Sequence” S. Rotzoll, B. Willy, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3516-3524.

„Three-Component Synthesis of Cryofluorescent 2,4-Disubstituted 3H-1,5-Benzodiazepines - Conformational Control of Emission Properties” B. Willy, T. Dallos, F. Rominger, J. Schönhaber, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4796-4805.

„Hydroxy-cruciforms“ P. L. McGrier, K. M. Solntsev, J. Schönhaber, S. M. Brombosz, L.M. Tolbert, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2007**, 2127-2129.

"Phenothiazine Cruciforms: Synthesis and Metallochromic Properties" M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 6714-6725.

Wissenschaftliche Vorträge:

„Synthesis of Novel Classes of Chromophores by Palladium-Catalyzed Multi-Component Reactions” 8th Ferrocene Colloquium 2010, 17-19.2. 2010, Bochum.

"Novel Fluorescent Chromophores via One Pot Synthesis" Workshop des SFB 663, 6.-8.7. 2008, Papenburg.

"Domino Reactions for the Synthesis of Novel Fluorescent Chromophores and Bichromophores" KOPO 2007, 24.-26.10. 2007, Blaubeuren.

"DFT Investigations of the Suzuki-Miyaura Coupling" Norsk Katalysesymposium 2003, 20.-21.11. 2003, Bergen.

Posterpräsentationen:

"Synthesis of Novel 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indoles *via* an Insertion-Coupling-Isomerisation Sequence" Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, 6.11. 2009, Heidelberg.

"Novel Fluorescent Spirocyclic Bichromophores *via* One-Pot-Synthesis" KOPO 2009, 13.-16.09. 2009, Blaubeuren.

"Novel Solid-State Fluorescent Chromophores *via* One-Pot-Synthesis" 7th Ferrocene Colloquium 2009, 16.-18.2. 2009, Düsseldorf.

"Novel Solid-State Fluorescent Chromophores *via* One-Pot-Synthesis" Electronic Processes in π -Conjugated Materials, 7.-10.10. 2008, Würzburg.

"Theoretical Studies of the Coupling Isomerisation Reaction (CIR)" 2nd EuChems Chemistry Congress, 16.-20.9. 2008, Turin.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Abkürzungsverzeichnis	3
1 Zusammenfassung	5
2 Einleitung und Aufgabenstellung	11
3 Allgemeiner Teil	19
3.1 Literaturübersicht	19
3.1.1 Funktionelle π -Systeme und deren Anwendungsgebiete	19
3.1.2. Synthese von Indolonen und Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis	31
3.1.3 Literaturübersicht über Pyranoindole	46
3.2 Synthese neuartiger spirocyclischer Chromophore	48
3.2.1 Synthese der 2-Iodphenylalkinylamide und der Propargylallylether	48
3.2.2 Optimierung der Spirochromophorsynthese	50
3.2.3 Synthese und Charakterisierung von <i>N</i> -Dansyl-Spirochromophoren	52
3.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>N</i> -Dansyl-Spirochromophore	60
3.2.5 Synthese und Charakterisierung von Anthrylspirochromophoren	67
3.2.6 Photophysikalische Eigenschaften der Anthrylspirochromophore	71
3.2.7 Synthese und Charakterisierung von <i>N</i> -Boc-Spirochromophoren	74
3.2.8 Photophysikalische Eigenschaften der <i>N</i> -Boc-Spirochromophore	76
3.2.9 Synthese und Charakterisierung von <i>N</i> -H-Spirochromophoren.....	77
3.2.10 Photophysikalische Eigenschaften des <i>N</i> -H-Spirochromophors	79
3.2.11 Lineare Synthese eines spirocyclischen Bichromophors.....	80
3.2.12 Photophysikalische Eigenschaften der spirocyclischen Chromophore...	83
3.2.13 Fazit.....	84
3.3 Synthese neuartiger Inylidendihydroindolone.....	85
3.3.1 Optimierung der Inylidendihydroindolonsynthese	85
3.3.2 Synthese und Charakterisierung von <i>N</i> -Boc-Inylidendihydroindolonen ..	86
3.3.3 Photophysikalische Eigenschaften der <i>N</i> -Boc-Inylidendihydroindolone .	95
3.3.4 Synthese und Charakterisierung von <i>N</i> -H-Inylidendihydroindolonen	96

3.3.5	Photophysikalische Eigenschaften der <i>N</i> -H-Inylidendihydroindolone ...	100
3.3.6	Fazit.....	103
3.4	Synthese neuartiger 2,4-Diphenylpyrano[2,3-<i>b</i>]indole.....	104
3.4.1	Strukturaufklärung.....	104
3.4.2	Ein-Topf-Synthese neuartiger Pyrano[2,3- <i>b</i>]indole	108
3.4.3	Mechanistische Untersuchungen.....	111
3.4.4	Photophysikalische Eigenschaften der Pyrano[2,3- <i>b</i>]indole.....	113
3.4.5	Fazit.....	121
3.5	Theoretische Untersuchungen aktueller Problemstellungen.....	122
3.5.1	Theoretische Berechnungen zur Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion	122
3.5.2	Theoretische Berechnungen zu Phenothiazin-Merocyanin-Diaden	126
3.5.3	Theoretische Berechnungen zu 2,4-Diphenylbenzo-[1,4]diazepinen	134
3.5.4.	Theoretische Berechnungen zur Synthese von Chinolinen.....	136
4	Ausblick.....	139
5	Experimenteller Teil	141
5.1	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen	141
5.2	Synthese von <i>N</i> -(2-Iodphenyl)alkinylamiden	143
5.3	Synthese von Arylpropargylallylethern.....	152
5.4	Synthese von <i>N</i> -Dansyl-Spirochromophoren	159
5.5	Synthese von 1-Anthryl-Spirochromophoren	172
5.6	Synthese von <i>N</i> -Boc-Spirochromophoren	178
5.7	Entschützung von <i>N</i> -Boc Spirochromophoren.....	184
5.8	Synthese von <i>N</i> -Boc-Inylidendihydroindolonen:.....	189
5.9	Synthese von <i>N</i> -H-Inylidendihydroindolonen	199
5.10	Synthese von 2,4-Diphenylpyrano[2,3- <i>b</i>]indolen.....	207
5.11	Synthese von Methyl-diphenylpyrano[2,3- <i>b</i>]indolium-tetrafluoroboraten ..	219
6	Molekülverzeichnis.....	221
7	Literatur	225

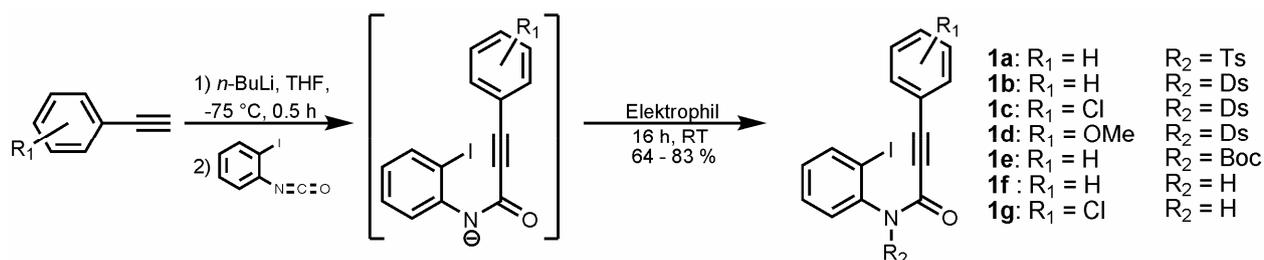
Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
abs.	absolut
ber.	berechnet
Boc	<i>t</i> -Butyl-oxycarbonyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CAN	Cerammoniumnitrat
CI	Configuration Interaction
δ	chemische Verschiebung
d	Tag, Dublett
DABCO	1,4-Diaza-bicyclo(2,2,2)octan
DBU	Diazabicycloundecan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
Ds	Dansyl
ε	Extinktionskoeffizient
eq.	Äquivalente
EI	Elektronenstoßionisation
Φ	Quantenausbeute
gef.	gefunden
h	Stunde
HB	Heizblock
Hex	<i>n</i> -Hexyl
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital („ <i>highest occupied molecular orbital</i> “)
HR	Hochauflösung, („ <i>high resolution</i> “)
Hz	Hertz
IR	Infrarot

J	Kopplungskonstante
kat.	katalytische Menge
Kat.	Katalysator
λ	Wellenlänge
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital („ <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> “)
m	mittel, Multiplett
M	molar
min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowellenreaktor
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NEt ₃	Triethylamin
NOESY	Nuclear <i>Overhauser</i> Enhancement Spectroscopy
Nr.	Nummer
PM3	Parametrisiertes Model 3
q	quartär
R	Rest (variabel)
RT	Raumtemperatur
s	stark, Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Zeit, Triplett
T	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
Vis	visible
w	schwach
ZINDO	Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap

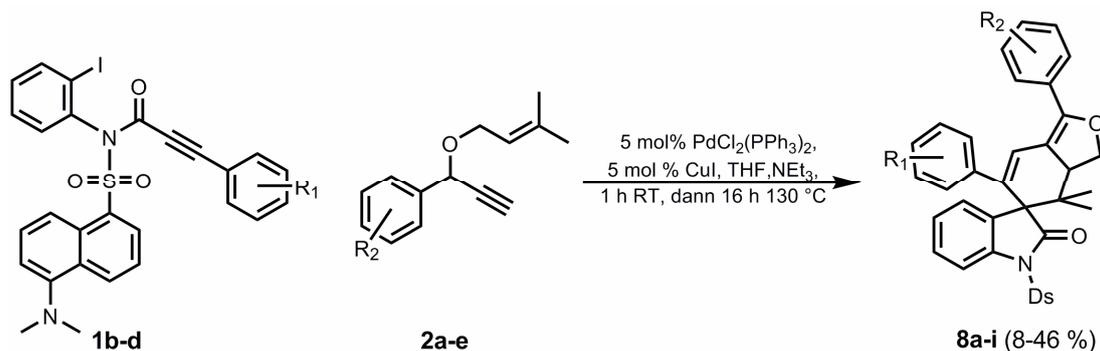
1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Chromophorsysteme mittels verschiedener Domino-Reaktionen synthetisiert und untersucht. Als Ausgangsverbindungen dienten verschiedene 2-Iodphenylalkinylamide **1a-g**, die durch eine Ein-Topf-Reaktion aus 2-Iodphenylisocyanat, einem Phenylacetylen und einem Elektrophil zugänglich sind (Schema 1).



Schema 1: Ein-Topf-Synthese der 2-Iodphenylalkinylamide **1**.

Diese Verbindungen konnten in einer zuvor optimierten Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion durch Reaktion mit Arylpropargylallyl-ethern **2** zu neuartigen spirocyclischen Chromophoren umgesetzt werden. Im Fall der Substrate **1b-d** wurden insgesamt neun divers substituierte spirocyclische Bichromophore **8a-i** synthetisiert, die sowohl einen zentralen 1,4-Diphenylbutadien- als auch einen Dansylchromophor beinhalten (Schema 2).

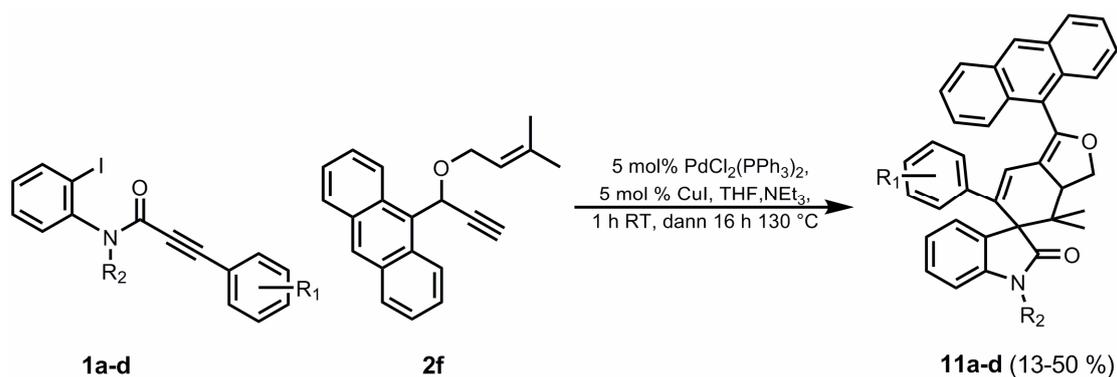


Schema 2: Synthese neuartiger *N*-Dansyl-Spirochromophore **8a-i**.

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima dieser Verbindungen liegen typischerweise im Bereich von 348-358 nm und die entsprechenden Extinktionskoeffizienten betragen 4800-30200 L mol⁻¹ cm⁻¹. Alle Verbindungen zeigen sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine charakteristische grüne Fluoreszenz. In den Fluoreszenzspektren wurden die Emissionsmaxima in einem Bereich von 467-517 nm beobachtet. Außerdem weisen die

Bichromophore große Stokes-Verschiebungen mit Werten von $6800\text{-}9100\text{ cm}^{-1}$ auf. Die Quantenausbeuten der *N*-Dansylverbindungen liegen bei maximal 6 %, während die literaturbekannten *N*-Tosyl-Verbindungen Werte von bis zu 61 % aufweisen. Nach eingehender theoretischer Untersuchung mittels DFT-Rechnungen und weiterführenden photophysikalischen Messungen in Kooperation mit Dipl.-Chem. *D. Pfiffi* und Dipl.-Chem. *D. Dörr* (AK Prof. *C. A. M. Seidel*), kann ein photoinduzierter Elektronentransfer als Ursache für die Löschung der Fluoreszenz in den Bichromophoren als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

Durch die Reaktion der 2-Iodphenylalkinylamide **1a-d** mit dem Anthrylpropargylallylether **2f** wurden neuartige spirocyclische Verbindungen **11a-d** synthetisiert, die einen Anthracensubstituenten an der 1-Position des zentralen Butadienchromophors tragen (Schema 3). Diese Verbindungen zeigen sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine gelbe Emission.

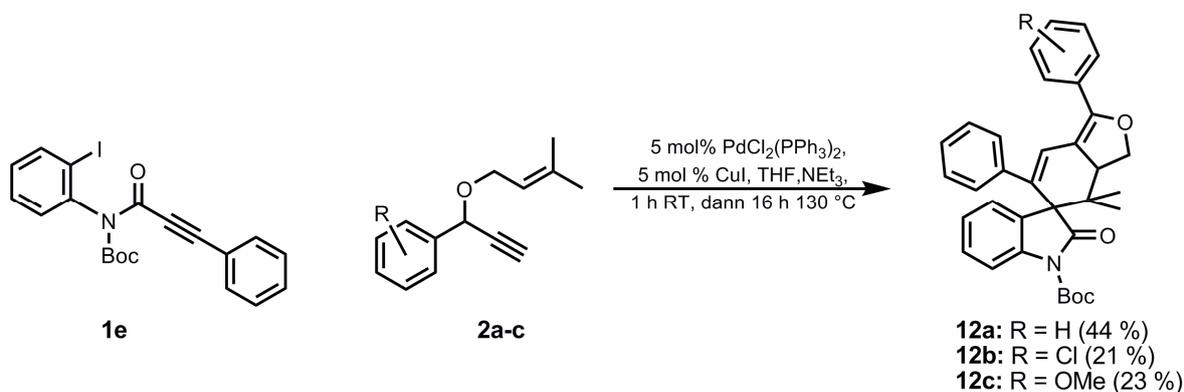


Schema 3: Synthese der Anthrylspiroverbindungen **11a-d**.

In den UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen ist neben der typischen Absorptionsbande des Butadiengerüsts auch die charakteristische Feinstruktur des Anthracensubstituenten zu beobachten, sodass der Anthracen- und der Butadienchromophor im Grundzustand als elektronisch entkoppelt angenommen werden können. Insgesamt lassen sich drei Maxima bei 325 nm, 365 nm und 385 nm detektieren. Die molaren Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich von $10800\text{-}22800\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ für die Bande höchster Energie und im Bereich von $6800\text{-}14700\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ für das längstwellige Absorptionsmaximum. Die längstwelligsten Emissionsmaxima der Anthrylverbindungen **11a-d** sind im Vergleich zu den Phenylverbindungen um 40 nm bathochrom verschoben und bei 560 nm lokalisiert. Die Stokes-Verschiebungen liegen allesamt im Bereich um 7000 cm^{-1} und sind somit im typischen Rahmen für spirocyclische Chromophore. Die Feinstruktur des Anthracens ist in den Emissionspektren nicht mehr vorhanden, sodass im angeregten Zustand auf eine

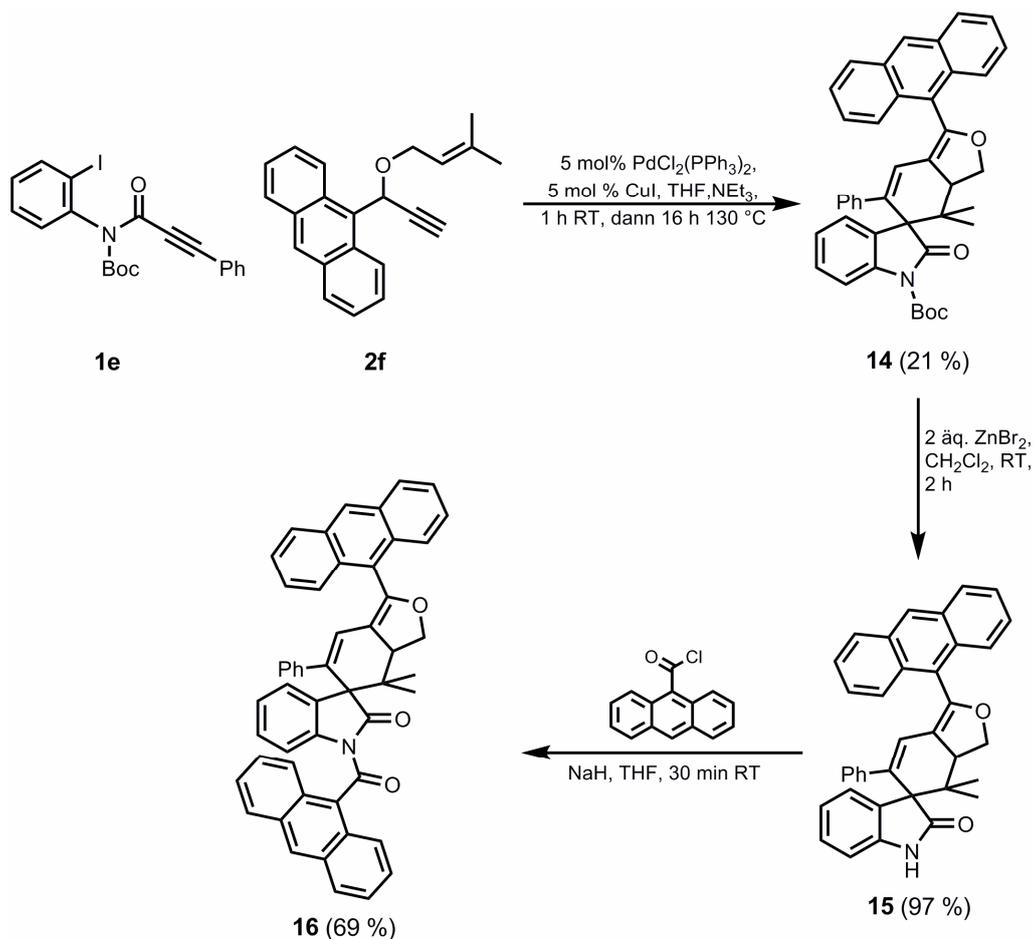
elektronische Kommunikation der einzelnen Chromophore geschlossen werden kann. Diese Beobachtung wurde außerdem durch die Strukturoptimierung des relaxierten S_1 -Zustands mittels einer TD-DFT-Rechnung bestätigt. Überraschenderweise sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der Anthrylverbindungen unabhängig vom Substituenten an der Amidfunktionalität mit Werten von 1.4-2.2 % klein, da der kovalent verknüpfte Anthrylsubstituent die Fluoreszenz des Butadienchromophors löscht.

In der Folge konnten spirocyclische Chromophore **12a-c** synthetisiert werden, die mit einer Boc-Schutzgruppe an der Amidfunktionalität versehen sind (Schema 4). Die photophysikalischen Daten der blau-grün fluoreszierenden Verbindungen sind charakteristisch für die Substanzklasse derartiger Spirocyclen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen bei allen Beispielen im Bereich von 30 %.



Schema 4: Synthese der Boc-geschützten Verbindungen **12a-c**.

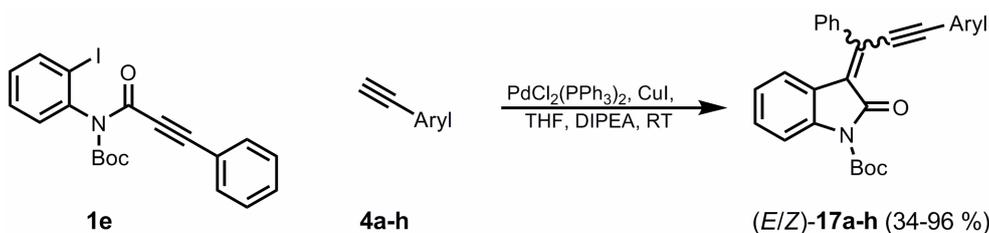
Die Abspaltung der Boc-Gruppe konnte mit wasserfreiem Zinkbromid realisiert werden. Erstmals konnte damit der spirocyclische Chromophor **13** mit einer freien Amidfunktionalität synthetisiert werden. Von Verbindung **13** wurden ebenfalls die photophysikalischen Daten erhoben. In dem UV/VIS-Spektrum detektiert man das Absorptionsmaximum bei 347 nm. Der Extinktionskoeffizient beträgt $19100\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ und ist im typischen Bereich für einen spirocyclischen Chromophor. Das Emissionsmaximum der Verbindung **13** liegt bei 484 nm und die daraus resultierende Stokes-Verschiebung beträgt 8100 cm^{-1} . Die gemessene Quantenausbeute ist mit einem Wert von 30 % in einem ähnlichen Bereich wie bei der *N*-Boc-geschützten Verbindung **12a**. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde in einer dreistufigen linearen Synthese der Bichromophor **16** synthetisiert (Schema 5).



Schema 5: Dreistufige Synthese des Bichomophors **16**.

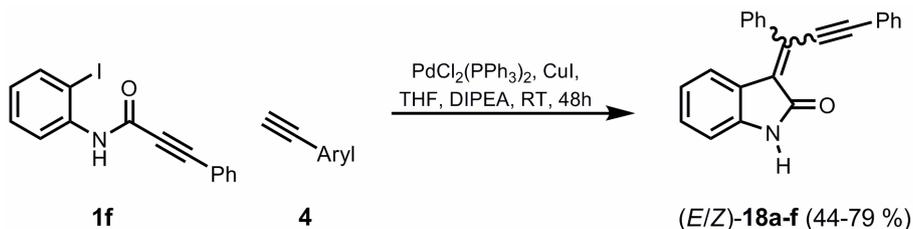
Die photophysikalischen Daten der Verbindungen **14**, **15** und **16** ähneln denen der Verbindungen **11a-d**. Die Einführung des zweiten Anthracensubstituenten in Verbindung **16** führte zudem zu einer weiteren Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeute von nun 0.1 %. Durch diese erfolgreiche Synthese konnte exemplarisch gezeigt werden, dass die spirocyclischen Chromophore auch nach der Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion divers an der Amidgruppe funktionalisiert werden können.

Mit dem 2-Iodphenylalkynylamid **1e** und verschiedenen terminalen Alkinen wurden in einer Insertions-*Sonogashira*-Sequenz insgesamt acht neuartige *N*-Boc-substituierte Inylidendihydroindolone **17a-h** hergestellt (Schema 6). Die Farbe der Festkörperfluoreszenz dieser Verbindungen konnte abhängig vom Substitutionsmuster an dem Phenylacetylen variiert werden. Stark elektronenziehende und schwach elektronenschiebende Substituenten bewirken eine intensive gelbe Fluoreszenz, wohingegen starke Elektronendonoren eine signifikante bathochrome Verschiebung bewirken.



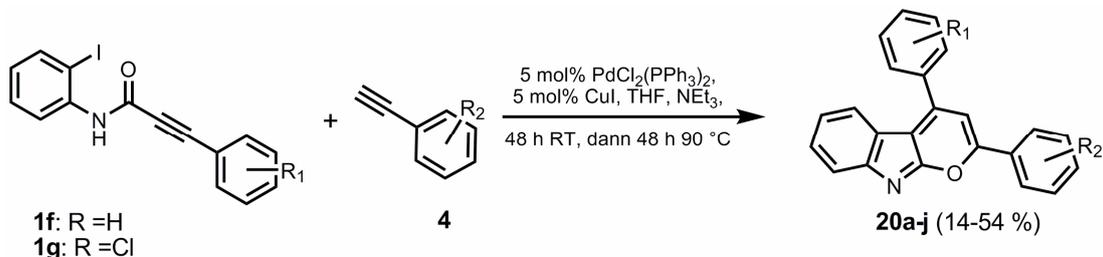
Schema 6: Synthese *N*-Boc-substituierter Inylidendihydroindolone.

Die Synthese von Inylidendihydroindolonen mit einer freien Amidgruppe **18a-f** konnte aus dem Amid **1f** unter den gleichen Bedingungen wie bei den Boc-Derivaten realisiert werden (Schema 7). Im Gegensatz zu den Verbindungen **17a-h** sind diese Verbindungen weder in Lösung noch im Festkörper fluoreszent. Sie bilden im Festkörper Wasserstoffbrückenbindungen aus und liegen als Dimere vor. Dies hat eine signifikante Verringerung der Molekülabstände im Kristall zur Folge, wodurch alternative Desaktivierungspfade eröffnet werden. Eine strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand und die damit verbundene Löschung der Fluoreszenz ist die Folge.



Schema 7: Synthese von Inylidendihydroindolonen mit freier Amidfunktionalität.

Die bisher unbekannte Substanzklasse der 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole **20a-j** konnte durch die Entwicklung einer neuartigen Insertions-*Sonogashira*-Cycloisomerisierung-Domino-Reaktion zugänglich gemacht werden (Schema 8). Die direkte Synthese dieser Verbindungen gelang aus den Amiden **1f-g** und einem terminalen Alkin **4** in Anwesenheit einer Aminbase und eines Kupfer- und eines Palladiumkatalysators.



Schema 8: Ein-Topf-Synthese neuartiger 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole **20a-j**.

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima dieser Verbindungen, die weder in Lösung noch im Festkörper fluoreszieren, sind in den UV/Vis-Spektren im Bereich von 390 nm lokalisiert. Die Protonierung bzw. Methylierung der 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole **20** bewirkt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und führt zu einer intensiven grünen Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 520 nm. Die höchsten Fluoreszenzquantenausbeuten werden bei donorsubstituierten Verbindungen **20e** und **20j** beobachtet und betragen 15 % bzw. 11 %. Für die protonierte Form **20d-H⁺** konnte in einem Titrationsexperiment ein pK_s -Wert von 4.55 bestimmt werden. Zudem eignen sich die Verbindungen als Liganden, die biologisch wichtige Metallkationen Zn^{2+} und Mg^{2+} komplexieren, was die gleichen Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften zur Konsequenz hat wie die Protonierung oder Methylierung. Dagegen führt die Zugabe von Ca^{2+} -Kationen nicht zu der Ausbildung der fluoreszenten Spezies, sodass eine Komplexbildung ausgeschlossen werden kann. Somit eignen sich die Pyranoindole um zwischen Mg^{2+} - und Zn^{2+} - bzw. Ca^{2+} -Kationen zu differenzieren. Die durch die Methylierung erhaltenen Salze zeigen zudem eine gelbe Fluoreszenz im Festkörper. Somit konnte erfolgreich der Zugang zu einer bislang literaturunbekannten Substanzklasse ermöglicht werden, die potentiell als Metallkationen- oder Protonensensor verwendet werden kann.

Im Rahmen der Dissertation von Dipl.-Chem. *Martina Hauck* wurden mit Dr. *Matthias Stolte* und Prof. *Hans-Georg Kuball* die Phenothiazin-Merocyanin-Diaden theoretisch untersucht. In einer TD-DFT-Rechnung konnte eine massive Änderung der Geometrie der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden im angeregten Zustand nachgewiesen werden.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Funktionelle organische Materialien, insbesondere funktionelle Farbstoffe, spielen heutzutage eine bedeutende Rolle bei der Entwicklung neuer Technologien. Solche Verbindungen kommen vor allem in organischen Solarzellen,¹ Leuchtdioden,² und Sensoren³ zur Anwendung und sind ebenfalls in der medizinischen Diagnostik und Therapie weit verbreitet.

Noch vor wenigen Jahren galt das organische Polymer Polyacetylen als uninteressant, da es den elektrischen Strom nicht leitet und als Isolator angesehen wurde.⁴ Dies änderte sich schlagartig als die Wissenschaftler *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* entdeckten, dass organische Polymere durch Dotierung mit Halogenen eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit erreichen können wie Silber. Zehn Jahre nach dieser Entdeckung berichteten *Tang* und *VanSlyke*, dass organische halbleitende Polymere durch Anlegen einer Spannung in der Lage sind Photonen zu emittieren.⁵ Die Entdeckung der so genannten Elektrolumineszenz war der Grundstein für die Entwicklung von organischen Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren⁶, die heute z. B. in neuartigen stromsparenden Displays eingesetzt werden. In der Folge wurden unzählige Oligomere und Polymere synthetisiert und auf potentielle Anwendungen hin untersucht.⁷ Die am häufigsten verwendeten Polymere sind Derivate von Poly-(*p*-phenylenen) (PPP)⁸, Poly-(*p*-phenylenvinylenen) (PPV)⁹, Poly-(*p*-phenylenethinylen) (PPE)¹⁰ und Polythiophenen¹¹ (Abbildung 1). Aufgrund ihrer wegweisenden Erkenntnisse wurden die Wissenschaftler *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* im Jahr 2000 mit dem Chemienobelpreis ausgezeichnet.

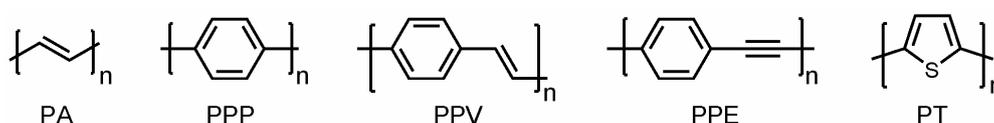


Abbildung 1: Häufig in OLEDs und OFETs verwendete organische Polymere.

Diese Entdeckungen eröffnen zudem neue Beleuchtungsmöglichkeiten. Großflächige flexible OLEDs können zur Illumination von Räumen oder Gebäuden genutzt werden und verbrauchen dabei lediglich einen Bruchteil des Stroms den herkömmliche Leuchtmittel konsumieren. Eine weitere bahnbrechende Innovation ist die Verwendung π -konjugierter organischer Moleküle und Polymere zur Nutzung der Sonnenenergie. Diese können zum einen in farbstoffsensibilisierten Solarzellen als Chromophore, oder in Plastiksolarzellen

als Donor- bzw. Akzeptorkomponenten verwendet werden. Der große Vorteil organischer Solarzellen gegenüber den siliziumbasierten anorganischen Zellen ist die kostengünstigere Herstellung und die einfachere Prozessierbarkeit. Mit den modernsten farbstoffsensibilisierten organischen Zellen sind heute Effizienzen von knapp über zehn Prozent erreichbar.

Auch in biochemischen Verfahren wie z. B. der Markierung von Proteinen kommen funktionelle Fluoreszenzfarbstoffe häufig zum Einsatz. Neben dem bekannten *green fluorescent protein* (GFP), mit dem sich Proteinbewegungen in lebenden Zellen in Echtzeit verfolgen lassen, existiert eine Vielzahl weiterer Chromophore, die sich für Untersuchungen in lebenden Zellen eignen. Das aus der Quallenart *Aequorea victoria* stammende GFP kann direkt in der Zelle exprimiert werden, indem dessen Erbinformation in einen DNA-Vektor des zu untersuchenden Proteins eingebracht wird. Mit diesem Verfahren kann aber üblicherweise nur der N- oder der C-Terminus eines bestimmten Proteins versehen werden.¹² Daher wurde von *Tsien* ein alternativer Farbstoff entwickelt, der selektiv an eine aus sechs Aminosäuren bestehende Domäne bindet, in der vier Cysteinbausteine an der *i*, *i*+1, *i*+4 und *i*+5 Position einer Helix enthalten sein müssen. Bei diesem Ansatz wird die einfache und reversible Ausbildung von Arsen-Schwefel-Bindungen genutzt. Der Fluorescein-Arsen-Helix-Binder (FLASH-EDT₂) ist zudem in der freien Form nicht fluoreszent, zeigt aber eine intensive grüne Fluoreszenz bei 528 nm ($\Phi = 0.49$) nach der Koordination an die Cysteinmoleküle (Abbildung 2).¹³

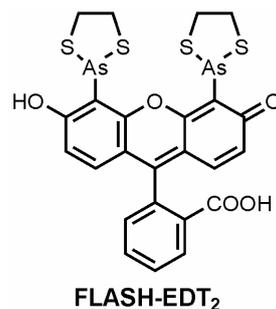


Abbildung 2: Fluoresceinbasierter Farbstoff zur Markierung von Tetracysteineinheiten.

In der Medizin werden Farbstoffe als Sensibilisatoren in der photodynamischen Therapie verwendet. Diese Verbindungen lagern sich selektiv im Tumorgewebe an und zerstören durch Lichteinstrahlung das erkrankte Gewebe. Dies geschieht, indem durch die Bestrahlung Singulett-Sauerstoff generiert wird, der den Zelltod des erkrankten Gewebes verursacht.¹⁴ Diese photosensibilisierende Wirkung von Farbstoffen ist bereits seit mehr als hundert Jahren bekannt. Als Sensibilisatoren werden häufig Porphyrinderivate wie z. B. das Monoaspartylchlorin e₆ (MACE) verwendet (Abbildung 3). Auch BODIPY-basierte

Sensibilisatoren, die sich selektiv in Tumorgewebe anlagern, sind bekannt und befinden sich in der Testphase.¹⁵

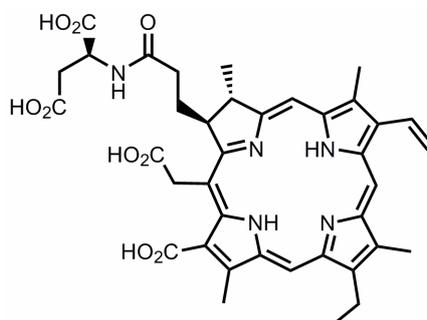


Abbildung 3: Zur photodynamischen Therapie verwendeter Sensibilisator MACE.

In Kombination mit Biomolekülen können funktionelle Farbstoffe auch zur Erzeugung von weißem Licht verwendet werden. *Wagenknecht* konnte dies durch den Einbau von Pyren und Nilrot in eine DNA-Helix realisieren (Abbildung 4).¹⁶ Diese Fluorophore wurden über Alkinbrücken mittels der *Sonogashira*-Reaktion an 5-Iod-2-Desoxyuridin gebunden. Nachdem die Nucleinsäuren in eine Einzelstrang-DNA eingefügt wurde, konnte bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm eine schwache Emission des Pyrens bei 440 nm und eine intensive Emissionsbande des Nilrots bei 665 nm detektiert werden. Die schwache Pyrenbande kann durch einen effektiven *Förster*-Energietransfer erklärt werden. Werden die beiden farbstoffmarkierten Nucleinsäuren in eine Doppelstrang-DNA eingebaut, wird die Effizienz des *Förster*-Energietransfers durch eine veränderte räumliche Anordnung der beiden Chromophore abgeschwächt, sodass die Intensitäten der Emission von Pyren und Nilrot gleich stark sind und weißes Licht emittiert wird.

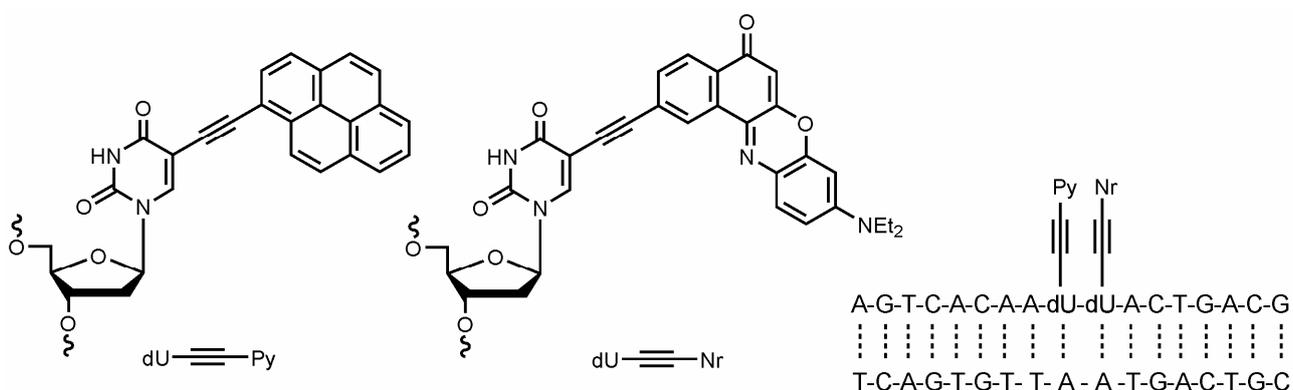
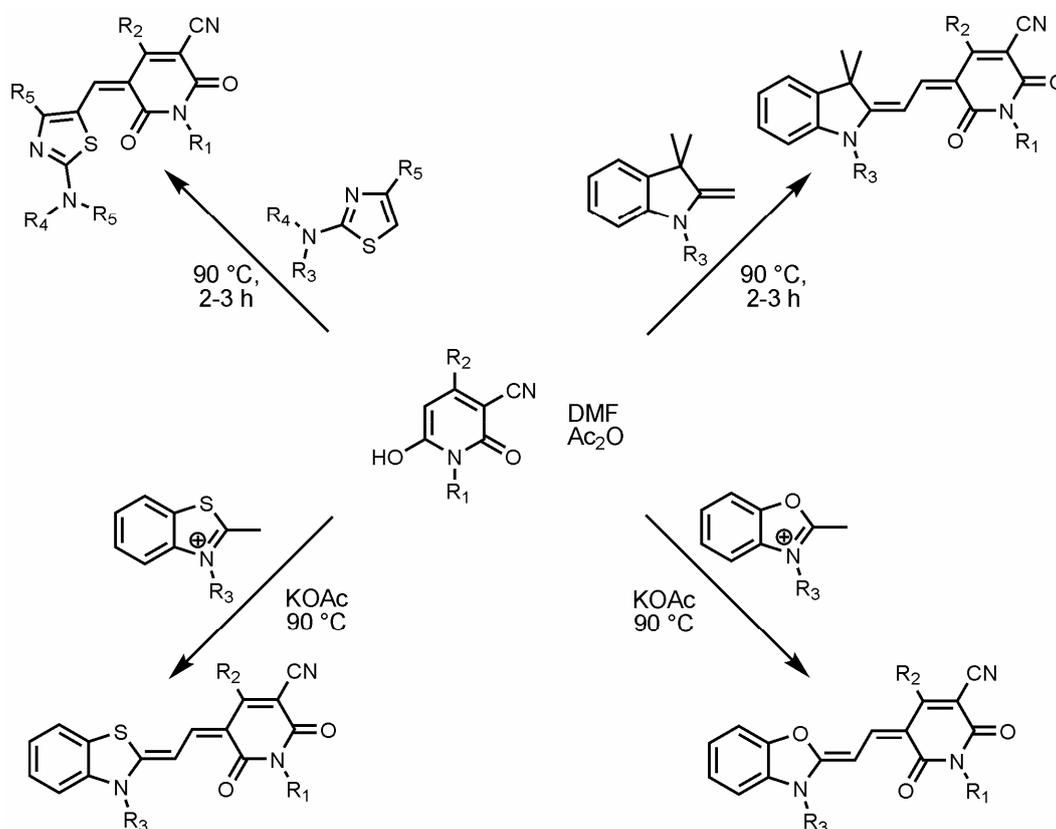


Abbildung 4: DNA-gebundene Farbstoffe, die bei Anregung bei 380 nm weißes Licht erzeugen.

Mit der ständig wachsenden Nachfrage nach neuartigen funktionellen organischen Materialien ist auch der Bedarf an effizienten Synthesestrategien gestiegen. Die optimale Synthese verläuft ideal in hohen Ausbeuten und hoher Selektivität und ist dabei zudem ökologisch verträglich. Ein Lösungsansatz ist die Entwicklung neuer Multikomponenten- oder Ein-Topf-Reaktionen, bei denen mehrere Bindungstransformationen konsekutiv ablaufen, ohne dass die Isolierung und Aufreinigung von Intermediaten vonnöten ist.¹⁷ Ein Beispiel für eine solche Synthese ist die Drei-Komponenten-Reaktion eines Hydroxypyridons, einer Donorbase und eines Formylierungsreagenz', durch die glasbildende und im Festkörper fluoreszierende Merocyaninfarbstoffe zugänglich sind (Schema 9).¹⁸



Schema 9: Ein-Topf-Drei-Komponenten-Synthese von Merocyaninfarbstoffen nach *Würthner*.

In dieser Reaktion findet zunächst eine Formylierung des Hydroxypyridons an der freien Ringposition statt. Im Anschluss wird das gebildete Formyliminium-Ion elektrophil durch die anwesende Donorbase angegriffen und die Merocyaninfarbstoffe werden meist quantitativ gebildet.¹⁹ Auf diese Weise konnte eine ganze Bibliothek funktioneller Farbstoffe in einer effizienten Mehrkomponentenreaktion generiert werden.

Eine Vielzahl funktioneller organischer Verbindungen konnten erfolgreich in der Arbeitsgruppe Müller synthetisiert werden. In einem auf der *Suzuki*-Reaktion basierendem Baukastenprinzip konnten lösliche, monodisperse und strukturell wohl definierte Oligophenothiazine erhalten werden (Abbildung 5). Die Verbindungen sind hochfluoreszent und weisen ein niedriges Oxidationspotential auf. Diese Eigenschaften ermöglichen die Anwendung von Oligophenothiazinen als potentielle Emitter- oder Lochtransportmaterialien in optoelektronischen Geräten.²⁰

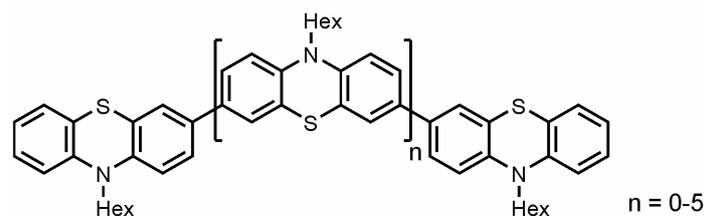
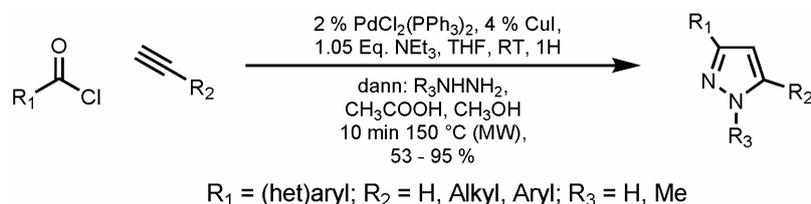


Abbildung 5: Oligophenothiazine nach Sailer und Müller.

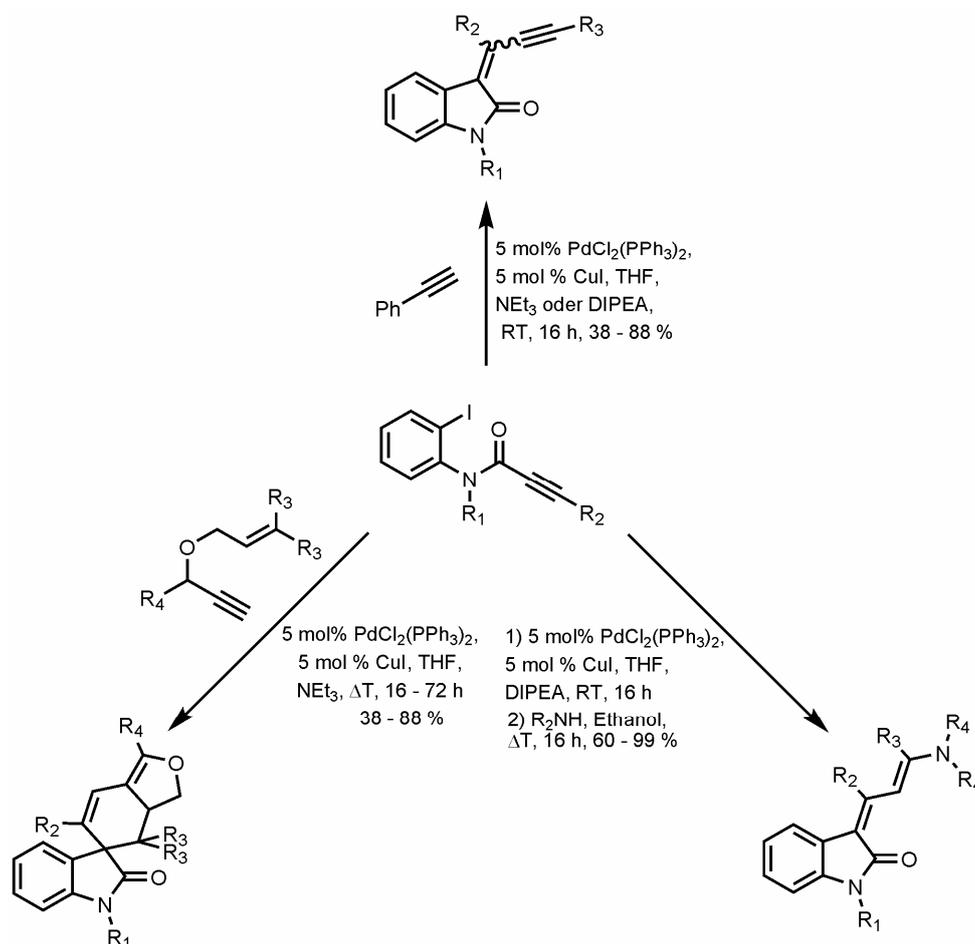
In einer weiteren Drei-Komponenten-Reaktion mit einem Säurechlorid, einem terminalen Alkin und einem Hydrazinderivat konnte Willy unter Kupfer- und Palladiumkatalyse Pyrazole in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisieren. Die im ultravioletten absorbierenden Verbindungen weisen eine intensive blaue Fluoreszenzbande auf. Die Quantenausbeuten erreichen maximale Werte von 74 % (Schema 10).²¹



Schema 10: Drei-Komponentensynthese von fluoreszierenden Pyrazolen nach Willy und Müller.

Ausgehend von 2-Iodphenylalkinylamiden konnten *D'Souza* und *Müller* drei unterschiedliche diversitätsorientierte Synthesen neuartiger Chromophore etablieren.¹⁸⁹ Bei der Reaktion eines 2-Iodphenylalkinylamids mit einem terminalen Alkin in einer Insertions-*Sonogashira*-Reaktion konnten neuartige Inylidendihydroindolone erhalten werden, die eine ausgeprägte gelbe Fluoreszenz im Festkörper aufweisen, aber in Lösung nicht fluoreszieren. In der weiterentwickelten Insertions-*Sonogashira*-Aminovinylierungs-Reaktion wurden 3-Aminopropenylidenindolone in guten Ausbeuten hergestellt. Diese Verbindungen sind wie die Inylidendihydroindolone nur im Festkörper und nicht in Lösung fluoreszent, zeigen aber durch die Verlängerung des konjugierten π -Systems eine orange bis rote Fluoreszenz. In der Insertions-*Sonogashira*-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels*-

Alder-Sequenz wurden aus 2-Iodphenylalkinylamiden und Arylpropargylallylethern unter Kuper- und Palladiumkatalyse spirocyclische Verbindungen erhalten, in denen ein zentraler 1,4-Diphenylbutadien-Chromophor eingebettet ist. Durch die Fixierung des Butadiensystems in dem Spirogerüst zeigen diese Verbindungen eine intensive blaugrüne Fluoreszenz sowohl in Lösung als auch im Festkörper (Schema 11).



Schema 11: Ein-Topf-Synthesen neuartiger Chromophore ausgehend von 2-Iodphenylalkinylamiden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, neuartige Chromophore auf Indolonbasis zu synthetisieren. Durch die weitere Funktionalisierung der spirocyclischen Chromophore sollten neuartige Bi- und Trichromophorsysteme entwickelt und bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Die experimentellen Befunde sollten zudem durch theoretische Berechnungen ergänzt werden.

Außerdem sollte auf dem Gebiet der festkörperfluoreszenten *N*-Boc-substituierten Inylidendiindolone der Einfluss verschiedener Substituenten am Phenylacetylen auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. In einer detaillierten experimentellen und theoretischen Studie sollte zudem der Reaktionsmechanismus

aufgeklärt werden. Des Weiteren sollten erstmals Inylidendihydroindolone synthetisiert werden, die eine freie Amidfunktionalität aufweisen. Diese Verbindungen sollten durch verschiedenartige Reaktionen am Amidstickstoff weitergehend funktionalisiert werden.

Ferner sollte in einer theoretischen Studie mittels DFT- und TD-DFT-Rechnungen der Fragestellung nachgegangen, warum die Phenothiazin-Merocyanin-Diaden, die im Rahmen der Dissertation vom Dr. *Martina Hauck* synthetisiert wurden, eine derartig große *Stokes-Verschiebung* aufweisen. In einer Kooperation mit der TU Kaiserslautern sollte ein umfassendes Bild der molekularen und elektronischen Struktur dieser Verbindungen erhalten werden.

Abschließend sollten verschiedene theoretische Untersuchungen zu aktuellen Fragestellungen zur Chemie des Arbeitskreises durchgeführt werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Literaturübersicht

3.1.1 Funktionelle π -Systeme und deren Anwendungsgebiete

Funktionelle π -Systeme kommen heutzutage in verschiedenen Gebieten zum Einsatz. Sie finden unter anderem Verwendung in organischen Leuchtdioden,² in organischen Solarzellen,¹ in organischen Feldeffekttransistoren,²² in verschiedenen Sensorapplikationen³ und in der medizinischen Diagnostik und Therapie.¹⁴

Speziell auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden ist in den vergangenen Jahren ein enormer wissenschaftlicher Fortschritt erzielt worden. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Glühbirnen sind solche Geräte energiesparend²³ und können kostengünstig in großen Mengen hergestellt werden.²⁴ Verschiedene Emittermaterialien wie z. B. halbleitende Polymeren, kleine organische Moleküle bis hin zu metallorganischen Komplexen wurden erfolgreich in organische Leuchtdioden eingebaut. Die erste polymere OLED (PLED) bestand aus einer 100 nm dicken Poly(para-phenylen)vinyl-Schicht²⁵ (PPV), die sich zwischen einer Indiumzinnoxid-Anode und einer Kathode aus Calcium und Aluminium befand.²⁶ Neben einer Vielzahl an synthetisierten und getesteten Emitterpolymeren haben sich vor allem Polyfluoren²⁷ (PFO) und Polyvinylcarbazol²⁸ (PVK) und Polythiophene bewährt²⁹

Ein weiterer Ansatz beschränkt sich auf die Verwendung von kleinen organischen Molekülen als Emittermaterialien. Die erste so genannte SMOLED wurde von *Tang* und *VanSlyke* publiziert. Dabei wurde 8-Hydroxychinolin-aluminium (Alq_3) als Emitter verwendet und diese Zelle hatte eine Effizienz von nur 1 % (Abbildung 6). Die Effizienz der SMOLEDs konnte durch die Dotierung eines geeigneten Emitters, wie z. B. 4,4'-N,N'-dicarbazolbiphenyl (CBP) mit Iridium- oder Platinkomplexen gesteigert werden. Solche Komplexe nutzen die Emission der Phosphoreszenz aus, sodass auch Ladungsträger, die zu Triplettzuständen rekombinieren, für die Lichtemission gewonnen werden.³⁰ Als besonders effizient erwiesen sich hierbei das Pt^{II}-Octaethylporphyrin (PtOEP) und *fac*-Tris(2-phenylpyridin)iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$).³¹

Eine besondere Art der organischen Leuchtdioden sind die weißlichtemittierenden organischen Leuchtdioden (WOLEDs). Dabei sind sowohl WOLEDs bekannt, welche kleine Moleküle als auch verschiedene Polymere als Emitter zur Weißlichterzeugung verwenden.⁴⁰ Mazzeo et al. konnten erfolgreich eine weißlichterzeugende Zelle mit dem Einzelmolekülemitter 3,5-Dimethyl-2,6-bis(dimesitylboryl)-dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophen herstellen (Abbildung 8).⁴¹ Die weiße Emission kommt durch die Überlagerung der blaugrünen Fluoreszenz des einzelnen Moleküls mit einer roten Emissionsbande, der im Festkörper gebildeten Dimere, zustande.

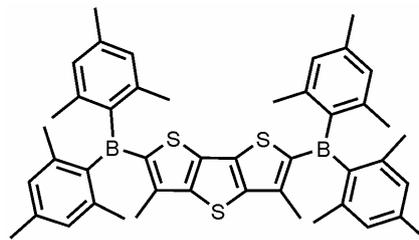


Abbildung 8: Weißlicht emittierendes Einzelmolekül nach Mazzeo *et al.*.

Die Emission von weißem Licht kann auch durch Energietransfer von einem Donormolekül auf eine Akzeptorverbindung erzielt werden. Dabei muss die Emissionsbande des Donors mit dem Absorptionsmaximum des Akzeptors überlagern, damit eine Wechselwirkung stattfinden kann. Zum Beispiel lässt sich weißes Licht durch einen Energietransfer durch Dotierung von 9,10-Di-(2-naphtyl)-anthracen (ADN) mit einer geringen Konzentration (0.01-0.05%) Rubren erzeugen (Abbildung 9).⁴²

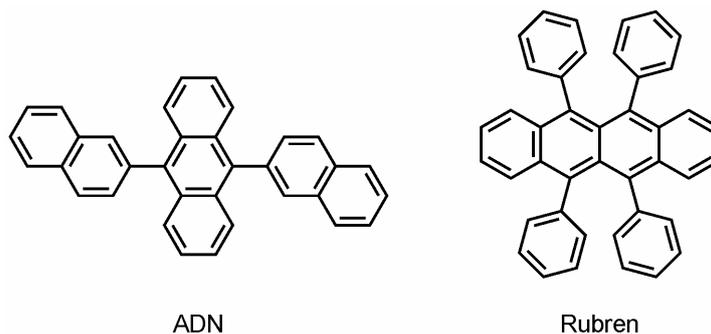


Abbildung 9: Emitter ADN (links) und der Dopant Rubren zur Erzeugung von weißem Licht.

Die Erkennung und Detektion von diversen Substraten auf molekularer Ebene wie z. B. Aminosäuren oder Ionen, stellt eine große Herausforderung für die moderne Chemie dar.⁴³ Dabei ist es aus synthetischer Sicht nicht ausreichend lediglich einen Rezeptor mit einer Affinität für ein bestimmtes Substrat zu entwickeln, sondern es bedarf einer zusätzlichen Untereinheit, die die erfolgreiche Koordination des Substrats signalisiert. Eine solche Anordnung, die beide Anforderungen erfüllt, wird als Sensor bezeichnet.⁴⁴ Fluoreszenz ist eine häufig genutzte Moleküleigenschaft, die sich sehr gut zur Detektion von gering konzentrierten Verbindungen eignet. Daher wurde im Lauf der Jahre eine Vielzahl von Fluoreszenzsensoren für verschiedene Metallkationen entwickelt. *De Silva* synthetisierte einen Sensor, der zum selektiven Nachweis von Kaliumionen verwendet werden kann. Der Rezeptor dieses Sensors besteht aus einem 18-Krone-6-Ether, bei dem ein Sauerstoffatom gegen ein Stickstoffatom ausgetauscht wurde. Zudem wurde Anthracen als Fluoreszenzfarbstoff eingebracht. In der ursprünglichen Form ist der Sensor nicht fluoreszent, da die Fluoreszenz des Anthracens durch einen intramolekularen Elektronentransfer gelöscht wird. Die Komplexierung des Metalls hat eine Reduktion des Oxidationspotentials der Aminogruppe zur Folge, wodurch der Elektronentransfer energetisch nicht mehr begünstigt ist und die Fluoreszenz des Anthracens wieder hergestellt wird (Abbildung 10).⁴⁵

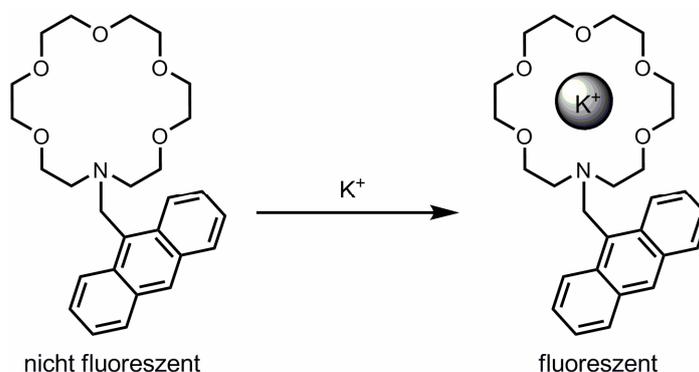


Abbildung 10: Selektiver K^+ -Sensor nach *de Silva*.

Yoon und Mitarbeitern publizierten ein ähnliches System, das erst in Gegenwart von Cu^{2+} - oder Pb^{2+} fluoresziert. Als Koordinationsstelle dient hierbei eine *N,N*-Bis-(2-Hydroxyethyl)-anilingruppe, die an einen BODIPY-Farbstoff gebunden ist. Analog zu *de Silvas* System wird die Fluoreszenz des BODIPY-Fluorophors durch einen photoinduzierten Elektronentransfer gelöscht und erst nach der Komplexierung des betreffenden Metalls angeschaltet (Abbildung 11).

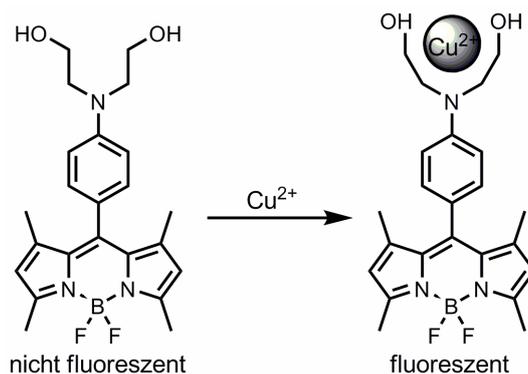


Abbildung 11: Cu^{II}-Sensor nach *Yoon et al.*

Inzwischen wurde eine Vielzahl von BODIPY-basierten Sensoren entwickelt, die zum selektiven Nachweis von Silber-, Natrium-, Quecksilber-, Zink- und Calciumkationen genutzt werden können. Sogar die Detektion von Fluoridionen und Stickstoffmonoxid konnte mit diesem Prinzip realisiert werden.⁴⁶

Diederich und Mitarbeiter konnten diverse donorsubstituierte Tetraethinylethene synthetisieren. Das Dehydro[12]annulen weist im UV/Vis-Spektrum eine intensive Charge-Transfer-Bande bei 518 nm auf, die durch einen effektiven intramolekularen Ladungstransfer der elektronenreichen Dimethylanilingroupen auf den elektronenarmen Kohlenstoffkern zustande kommt. Nach der Protonierung der Aminogruppen ist diese Bande nicht mehr vorhanden und das längstwellige Absorptionsmaximum liegt nun bei 380 nm.⁴⁷ Somit eignen sich die donorsubstituierten Tetraethinylethene als pH-Sensoren (Abbildung 12).

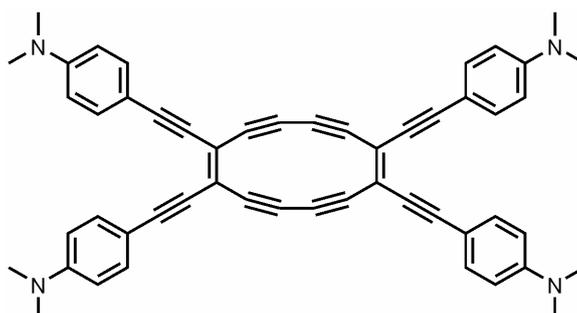
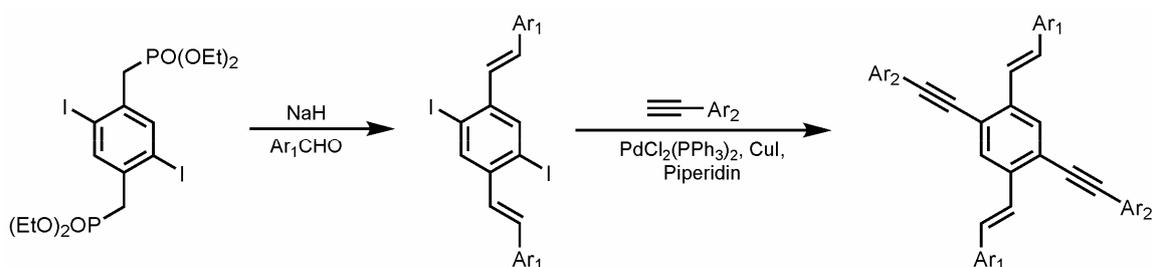


Abbildung 12: Donorsubstituiertes Dehydro[12]annulen nach *Diederich*.

Bei der Synthese von PPV/PPE-hybriden Polymeren stießen *Bunz* und Mitarbeiter auf die Klasse der kreuzförmigen 1,4-Distyryl-2,5-bis(ethinylaryl)benzole.⁴⁸ Diese Verbindungen können durch eine initiale *Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion*⁴⁹ aus einem Diphosphonat und zwei Äquivalenten eines aromatischen Aldehyds und einer anschließenden *Sonogashira-Reaktion* in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Schema 12).



Schema 12: Zweistufige Synthese von π -konjugierten Kruziformen nach *Bunz*.

Die systematische Variation der Substituenten an den beiden Molekülachsen und die darauffolgende Untersuchung der elektronischen Eigenschaften, kombiniert mit quantenmechanischen Rechnungen, geben einen detaillierten Einblick in die elektronische Struktur der Verbindungen.⁵⁰ Falls alle vier Enden der Molekülachsen ausschließlich mit Donor- oder Akzeptorsubstituenten versehen sind, findet man eine annähernde Gleichverteilung der π -Koeffizienten im Molekülgerüst, sowohl im HOMO als auch im LUMO. In diesem Fall spricht man von einer Klasse C (congruent) Kruziform. Falls eine Molekülachse mit Donor- und die andere Achse mit Akzeptorsubstituenten versehen sind, liegt stattdessen eine räumliche Trennung der beiden Grenzorbitale vor. Diese befinden sich auf unterschiedlichen Molekülachsen und man spricht von einer Klasse D (disjoint) Kruziform.⁵¹ In diesen Verbindungen kann das HOMO oder das LUMO gezielt durch Protonierung oder Koordination einer Lewisäure adressiert werden. Dadurch können die Absorptions- und Emissionseigenschaften dieser Verbindungen nahezu beliebig variiert werden. Bei der Zugabe von Säuren bzw. Metallkationen zu den unterschiedlichen Verbindungen **A**, **B** und **C** treten in den UV/Vis- und Emissionsspektren unterschiedliche Effekte auf (Abbildung 13).

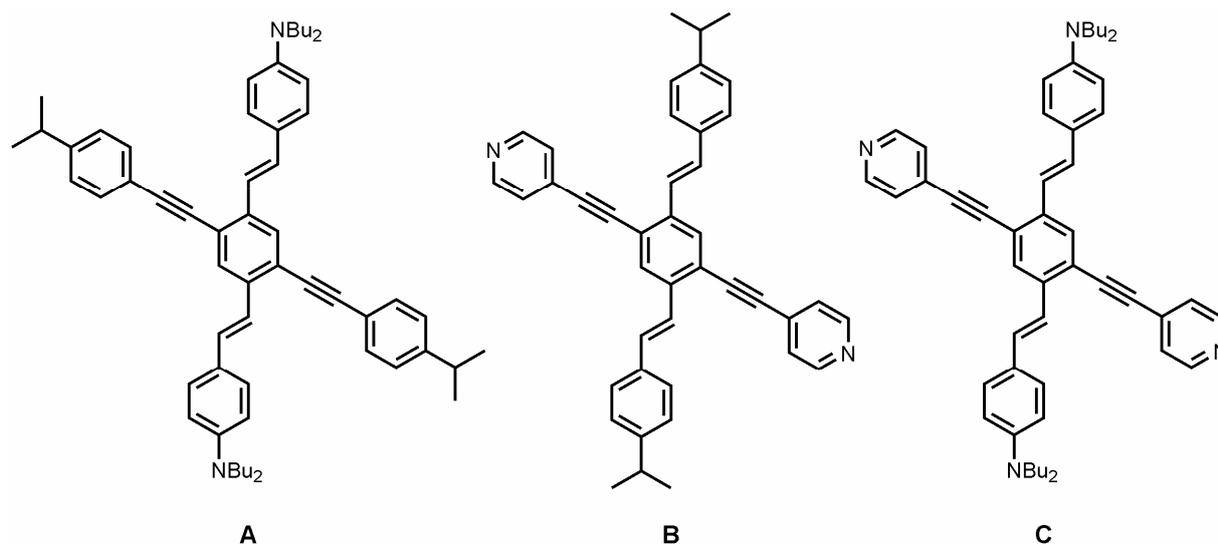


Abbildung 13: Unterschiedliche π -konjugierte Kruziforme.

Bei der Protonierung der Verbindung **A** mit Trifluoressigsäure beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung des Absorptions- und des Emissionsmaximums, die durch die protonierten Anilingruppen und einer damit verbundenen Absenkung des HOMO Zustands kommt. Die Protonierung der Pyridineinheiten in Verbindung **B** verursacht hingegen die energetische Absenkung des LUMO, die in einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden resultiert. Im Fall der Donor-Akzeptor-substituierten Verbindung **C** sind zwei chemisch verschiedene Stickstoffatome im Molekül vorhanden. Bei der Zugabe von einem Äquivalent Säure werden zunächst die basischeren Dibutylaminogruppen protoniert und die Emissionsbande wird, bedingt durch die Absenkung des HOMO, hypsochrom verschoben. Erfolgt im Anschluss die Zugabe eines zweiten Äquivalents Säure, so werden auch die weniger basischen Pyridinstickstoffatome protoniert. Dadurch kommt es zu einer Absenkung des LUMO und die Emissionsbande wird wiederum bathochrom verschoben. Abhängig vom pH -Wert der Lösung können für Verbindung **C** drei unterschiedliche Emissionsmaxima detektiert werden. Versetzt man die jeweiligen Verbindungen anstelle von Protonen mit Ca^{2+} -, Mg^{2+} - oder Zn^{2+} -Kationen, so können diese durch Koordination an den basischen Stickstoffatomen ebenfalls die Lage der Grenzorbitale beeinflussen und unterschiedliche Veränderungen der Absorptions- und Emissionsspektren hervorrufen. Wird die Styrylachse der Kruziforme mit elektronenreichen *n*-Hexylphenothiazinmolekülen substituiert und die Alkinachse entweder mit Donor- oder Akzeptorverbindungen versehen, dann rufen verschiedene Metallkationen unterschiedliche Veränderungen in den Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen hervor.⁵² Bei der Zugabe von Calciumionen zu Verbindung **D** sind die Absorptions- und Emissionsbanden nur geringfügig um wenige

Nanometer verschoben. Die Zugabe von Zinkkationen hat eine bathochrome Verschiebung sowohl des Absorptions- als auch des Emissionsmaximums zur Folge. Bei der Zugabe von Magnesiumionen werden die Banden in den UV/Vis- und Emissionsspektren hypsochrom verschoben. Die Verbindung **E** ähnelt auf den ersten Blick der Verbindung **C**. Die Zugabe von Calciumionen verursacht jedoch keine Änderung der elektronischen Eigenschaften. Werden der Verbindung **E** Magnesiumionen zugesetzt, beobachtet man eine ähnliche hypsochrome Verschiebung der jeweiligen Maxima wie im Fall von Verbindung **D**, die aber in diesem Fall weniger stark ausgeprägt ist. Die Zinkionen koordinieren hingegen nur an die Pyridineinheiten, wodurch eine Absenkung des LUMOs stattfindet. Der HOMO/LUMO Abstand ist daraufhin so gering, dass die Verbindung **E** strahlungslos relaxieren kann und die Fluoreszenz vollständig gelöscht wird. Somit ist die Verbindung **E** dazu geeignet, selektiv Magnesiumionen in Anwesenheit von Zink- und Calciumkationen nachzuweisen (Abbildung 14).

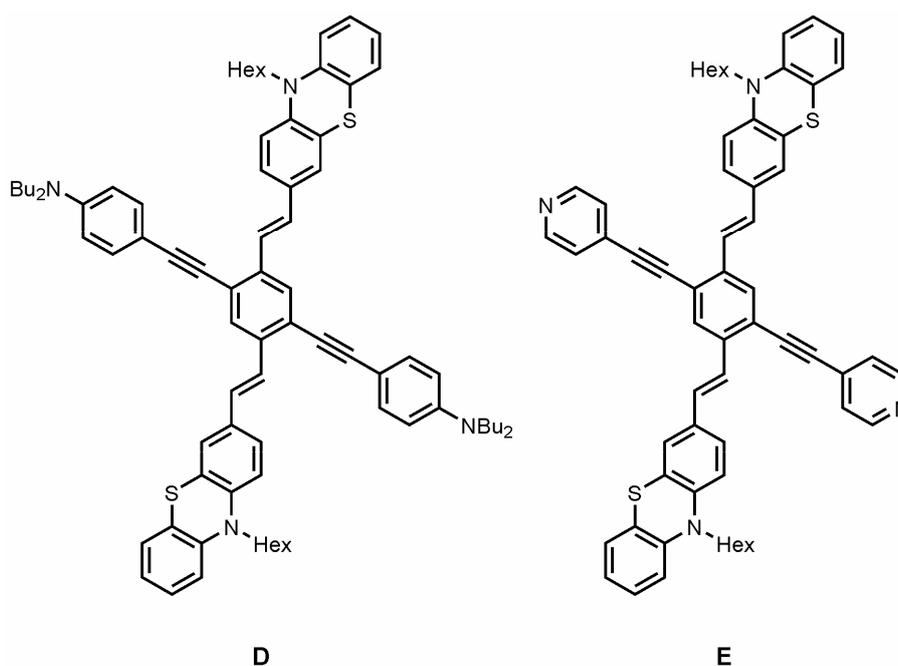


Abbildung 14: Phenothiazin-substituierte π -konjugierte Kruziforme nach *Bunz* und *Müller*.

Haley und Mitarbeiter synthetisierten Donor-Akzeptor-substituierte Tetrakis(arylethynyl)-benzole, die gegenüber verschiedenen Übergangsmetallen ähnliche Effekte in den UV/Vis- und Emissionsspektren aufweisen wie die Kruziforme von *Bunz*. Die stark fluoreszierenden Verbindungen weisen zusätzlich eine positive Fluoreszenz-solvatochromie auf, die auf einen intramolekularen Ladungstransfer zurückzuführen ist.⁵³

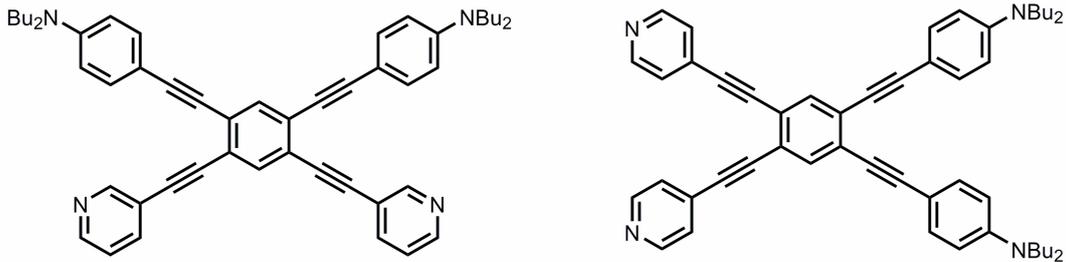


Abbildung 15: Donor-Akzeptor-substituierte Tetrakis(arylethynyl)-benzole nach Haley.

In Zeiten der weltweiten Verknappung der Rohstoffe bei gleichzeitig steigendem Energiebedarf hat die Entwicklung alternativer Energiequellen höchste Priorität. Die Entwicklung von organischen Solarzellen ist deshalb ein aktuelles Forschungsgebiet, bei dem funktionelle organische Materialien eine tragende Rolle spielen. Diese sind gegenüber den anorganischen siliziumbasierten Zellen einfacher herzustellen und prozessierbar. Inzwischen werden auch bei den organischen Solarzellen hohe Effizienzen erreicht.⁵⁴ Man unterscheidet zwei Arten von organischen Solarzellen. Zum einen wurden farbstoffsensibilisierte Solarzellen (*dye sensitized solar cells*, DSSCs) entwickelt, in denen sowohl metallhaltige Komplexe als auch oligomere oder polymere organische Moleküle zur Erzeugung von elektrischem Strom verwendet werden. Dieser Typ wurde erstmals von Grätzel im Jahr 1991 publiziert.⁵⁵ Zum anderen gibt es Plastiksolarzellen (*bulk heterojunction solar cells*, BHJs). In diesen Solarzellen werden sich durchdringende Donor- und Akzeptorschichten zur Stromerzeugung genutzt. Das Grundprinzip beider Solarzellentypen besteht in der Generierung eines ladungstrennten Zustands nach elektronischer Anregung eines Chromophors aus dem elektrische Energie gewonnen werden kann. Daher muss ein geeigneter Farbstoff mehrere Anforderungen erfüllen. Zum einen muss das HOMO des Farbstoffs bei einem geringeren Potential liegen als das Redoxpotential des Elektrolyten, sodass dieser rasch von dem Elektrolyten reduziert werden kann. Das LUMO des Farbstoffs sollte nach Möglichkeit nahe an der Ankergruppe z. B. einer Carboxylgruppe lokalisiert sein und energetisch über der Leitungsbandkante des Titandioxids liegen, um eine effiziente Elektroneninjektion zu erzielen. Der verwendete Farbstoff sollte möglichst panchromatische Absorptionseigenschaften besitzen, damit das gesamte Sonnenspektrum für die Energieerzeugung genutzt werden kann und zugleich einen hohen Extinktionskoeffizienten aufweisen. Des Weiteren sollte der Farbstoff nicht auf der Titandioxidoberfläche aggregieren, da dadurch eine strahlungslose Desaktivierung möglich ist. Neben unzähligen verschiedenen Metallkomplexen des Rutheniums⁵⁶ kommen heutzutage auch verstärkt metallfreie organische Farbstoffe in DSSCs zum Einsatz. Die dort verwendeten Farbstoffe sind üblicherweise als Donor-Akzeptorsysteme

konzipiert. Dadurch wird zum einen das Absorptionsspektrum des Farbstoffs durch einen intramolekularen Ladungstransfer über einen weiten Spektralbereich ausgedehnt und zum anderen wird eine gewisse räumliche Separation der Grenzorbitale erreicht. Die als Donorkomponenten verwendeten Strukturmodule reichen von einfachen Dimethylanilin- und Triphenylaminygruppen, über Phenothiazine⁵⁷ und Carbazole⁵⁸ bis hin zu stark elektronenreichen Difluorenylphenylaminen⁵⁹. Als Akzeptorkomponenten werden in der Regel Cyanacrylsäure- und Rhodaninessigsäuregruppen verwendet. Wird wie bei **TA-CA** eine solche Cyanacrylsäuregruppe direkt an ein Triphenylamin gebunden, kann mit einem solch einfachen System bereits eine Effizienz von 2.5 % erzielt werden.⁶⁰ Die modifizierte Form **TA-St-CA**, bei der das π -System durch den Einbau einer Styroleinheit verlängert wurde, erreicht eine beachtliche Effizienz von 9.1 %.⁶¹

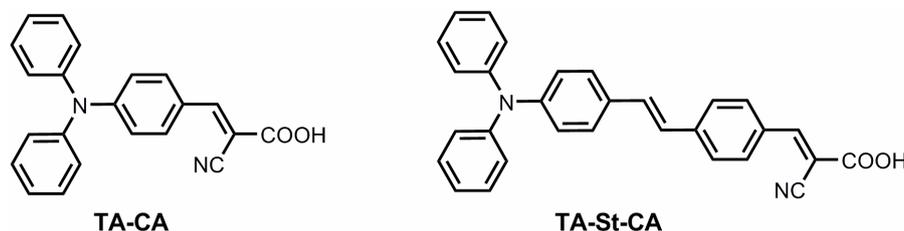


Abbildung 16: Einfache Farbstoffe mit Triphenylamin als Donor und Cyanacrylsäure als Akzeptor.

Den bisher erfolgreichsten Donor-Akzeptor-Farbstoff stellt ein elektronenreiches Indol in Kombination mit einem konjugierten Rhodaninessigsäuredimer als Akzeptor dar.⁶² An diesem Farbstoff wurde an einer Rhodanineinheit ein *n*-Octylrest angebracht, um die unerwünschte Aggregation auf der Titandioxidoberfläche zu unterdrücken. Mit diesen Bestandteilen erreicht die farbstoffsensibilisierte Solarzelle eine Effizienz η von 7.25 %.⁶³ Wird dem Elektrolyten Chenodesoxycholsäure (CDCA) zugesetzt, kann sogar eine Effizienz von 9.5 % erreicht werden (Abbildung 17).

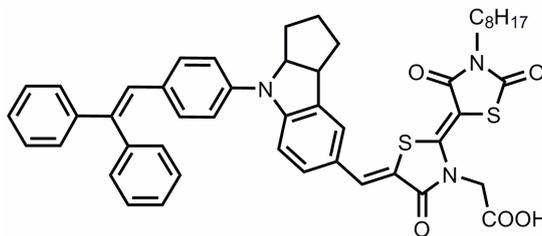


Abbildung 17: Indolbasierter Farbstoff als Bestandteil der metallfreien organischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit der derzeit höchsten Effizienz.

In den Plastiksolarzellen verwendet man Gemische, so genannte *blends*, aus konjugierten Polymeren, die als Donoren bzw. als Akzeptoren fungieren. Die erste Plastiksolarzelle ohne sich durchdringende Grenzschichten wurde im Jahr 1986 von *Tang* publiziert.⁶⁴

Diese Zelle enthielt Kupfer^{II}-Phtalocyanin (CuPC) als Donor- und ein Perylenbisimidderivat als Akzeptorkomponente. Die Effizienz betrug etwa 1 %. Im Jahr 1992 entdeckten *Heeger* und *Wudl* den ultraschnellen photoinduzierten Elektronentransfer von einem elektronisch angeregten MEH-PPV auf Fulleren C₆₀ als Akzeptor.⁶⁵ In der Folgezeit wurden C₆₀ und dessen lösliches Derivat PCBM häufig als Akzeptormaterialien verwendet.

Die organische Solarzelle mit dem Polymer MDMO-PPV als Donor und PCBM (Abbildung 18) als Akzeptorkomponente erreicht eine Effizienz von 2,5 %.⁶⁶ *Lee* und *Heeger* konnten regioreguläres Poly-(3-hexyl)-Thiophen (P3HT) als Donor und PCBM als Akzeptor in einer Zelle verwenden. Diese erreicht eine Effizienz von knapp über 5 % ($J_{SC} = 11.1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0.61 \text{ V}$, $FF = 0.66$) und stellt momentan die Plastiksolarzelle mit der höchsten Effizienz dar.⁶⁷ In den nächsten Jahren scheint es realistisch, dass neuartige Plastiksolarzellen eine Effizienz von 10 % erreichen können.⁶⁸

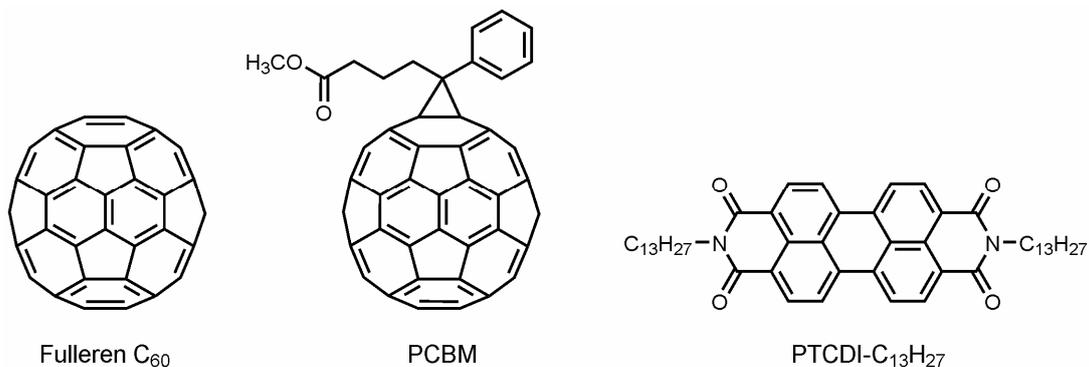


Abbildung 18: Häufig als Akzeptoren verwendete organische Materialien.

Eine Vielzahl spirocyclischer Verbindungen wurden in der Vergangenheit synthetisiert und finden bereits Anwendung in funktionellen Materialien. Das von *Salbeck* und Mitarbeitern synthetisierte 2,2',7,7'-Tetrakis(biphenyl-4-yl)-9,9-spirobifluoren (Spiro-6P) zeichnet sich gegenüber dem analogen *p*-Sexiphenyl durch eine bessere Löslichkeit und durch eine erhöhte thermische Stabilität aus.⁶⁹ Das Spiro-6P kann im Gegensatz zu *p*-Sexiphenyl, in Chloroform gelöst werden, sodass sich Dünnschichtfilme einfach herstellen lassen. Das zentrale Spiroatom bewirkt, dass die beiden *p*-Sexiphenylketten rechtwinklig zueinander orientiert sind und dadurch nur eine geringe Wechselwirkung der π -Systeme stattfindet. Dadurch bleiben im Spiro-6P die elektronischen und optischen Eigenschaften des *p*-Sexiphenyl bei gleichzeitig erhöhter Stabilität und Löslichkeit weitgehend erhalten. Dadurch ist das Spiro-6P ein häufig verwendeter Blauemitter in organischen Leuchtdioden (Abbildung 19).

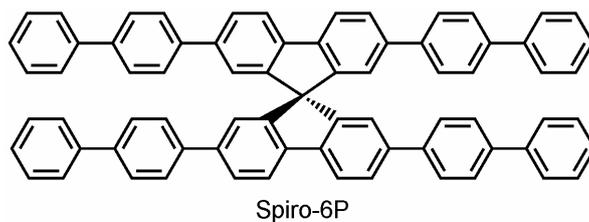


Abbildung 19: Spiro-6P nach Salbeck und Mitarbeitern

Ein weiteres Beispiel für eine funktionelle spirocyclische Verbindung stellt das farblose Spiropyran **F** dar, welches reversibel in die planare farbige Merocyaninstruktur **G** übergeführt werden kann. Der Einbau in ein Polymer hat zur Folge, dass sich dieses nach starker mechanischer Beanspruchung rot färbt, da der Spiropyranring geöffnet und in die farbige Merocyaninstruktur überführt wird. Durch die Bestrahlung mit Licht kehrt das System wieder in die ursprüngliche Spiropyranform zurück (Abbildung 20).⁷⁰

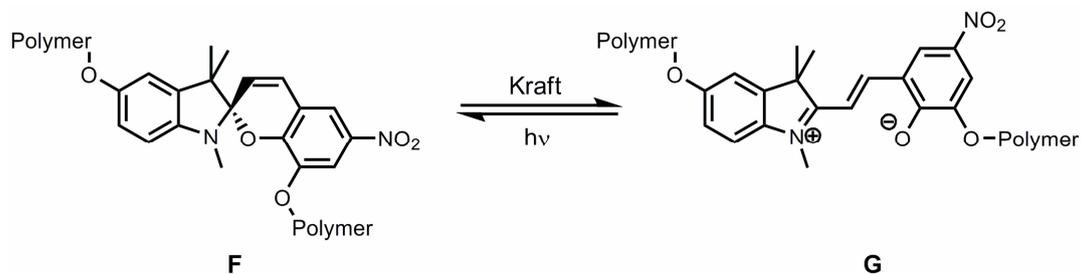


Abbildung 20: Mechanophor als Indikator für mechanische Beanspruchung von Polymeren.

Durch die Reaktion von Rhodamin-B-Hydrazid mit Aceton kann der Chromophor **FD1** in einer Ausbeute von 40 % erhalten werden. Dieser Chromophor, der bei Bestrahlung bei 510 nm nicht fluoresziert, kann in hoher Selektivität Eisen-III-Ionen von diversen Alkali- und Übergangsmetallkationen unterscheiden. Durch die Komplexierung des Eisenkations öffnet sich das Spirozentrum und die Spiroverbindung wird in einen gelb fluoreszierenden Farbstoff übergeführt. Dieser Chromophor kann sogar zur Eisendetektion in lebenden Zellen genutzt werden.⁷¹ Zudem eignet er sich zur frühzeitigen Erkennung von Rost in Stahl, wenn dieser in einem geringen Prozentsatz zu einem als Korrosionsschutz aufgetragenen Epoxidharz zugegeben wird (Abbildung 21).⁷²

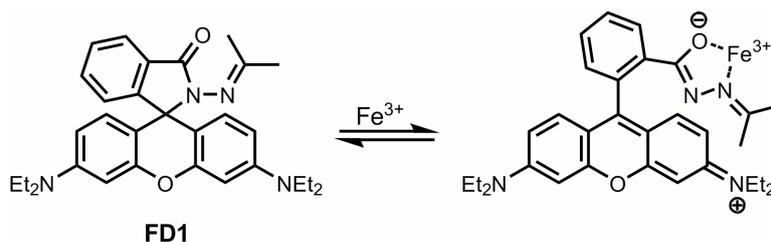


Abbildung 21: Selektiver Eisen^{III}-Sensor **FD1**.

3.1.2. Synthese von Indolonen und Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis

Indolone sind Bestandteil zahlreicher Naturstoffe und Pharmazeutika. Die Reaktivität des Indolons, dessen Bezeichnung nach IUPAC 1,3-Dihydro-2*H*-indol-2-on ist⁷³, verhält sich wie ein typisches fünfgliedriges Lactam. Die Deprotonierung am β -Kohlenstoffatom ($pK_a \sim 18$) verläuft allerdings deutlich schneller als bei einfachen Amiden. Im Zuge dessen sind basenkatalysierte Reaktionen mit Elektrophilen bekannt.⁷⁴ Zahlreiche indolonhaltige Naturstoffe weisen außerdem eine hohe biologische Aktivität auf.⁷⁵ Das 3-Amino-2-Indolon-Strukturmotiv kommt z.B. in dem potenten Gastrin/CCK-B Rezeptorantagonisten AG-041R⁷⁶ und in dem Vasopressin V1b Rezeptorantagonisten SSR-149415⁷⁷ vor. Indolone mit einer *exo*-ständigen Doppelbindung in 3-Position, wie in Verbindung SU5416 und in Hesperadin, wirken entzündungshemmend und werden zudem in der Krebstherapie verwendet. Die hohe Wirksamkeit dieser Verbindungen beruht auf der Inhibition von Kinasen durch eine kompetitive Wechselwirkung an der ATP-Bindungstelle.⁷⁸ Die spirocyclischen Verbindungen Spirotryprostatin B und Horsfilin sind hochwirksame Inhibitoren des Zellcyclus auf der Stufe der G₂/M-Phase und sind daher auch in der Krebstherapie von besonderem Interesse (Abbildung 22).⁷⁹

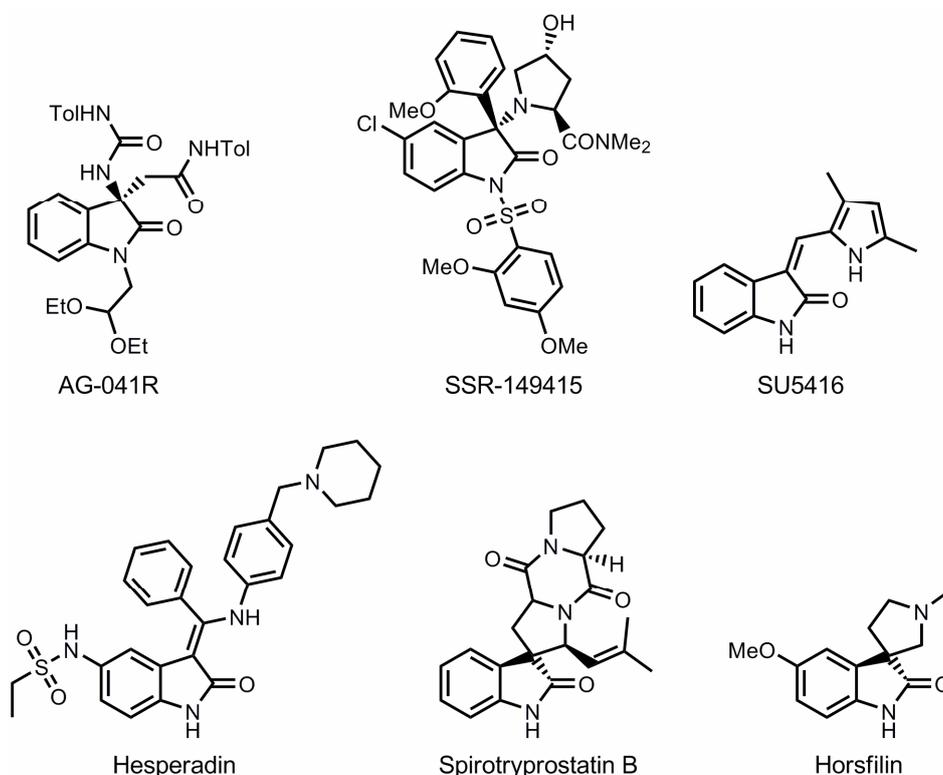
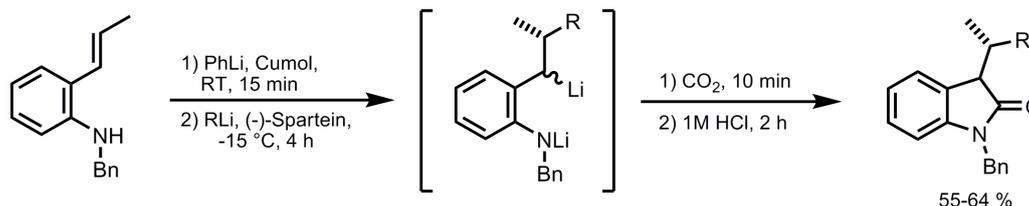


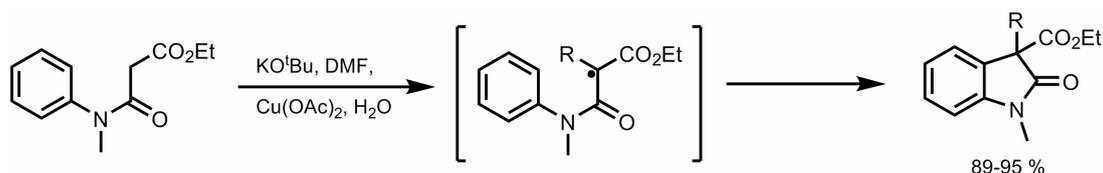
Abbildung 22: Biologisch aktive Indolone.

Im Lauf der Jahre wurden zahlreiche Strategien zur Synthese von Indolonen entwickelt.⁸⁰ In der *Brunner*-Reaktion wird der Indolonring z. B. durch das Erhitzen von *N*-Arylhydraziden mit Calciumhydrid bei 230 °C aufgebaut.⁸¹ Eine weitere konventionelle Synthese von Indolonen ist die intramolekulare *Friedel-Crafts*-Alkylierung von Chloracetylaminen unter Anwesenheit einer Lewisäure.⁸² Aufgrund der hohen biologischen Aktivität der Indolone ist die Entwicklung neuer Synthesestrategien ein aktuelles Forschungsgebiet in der organischen Chemie. Alleine in den letzten drei Jahren sind zu diesem Themengebiet mehr als hundert Publikationen erschienen. *O'Shea* beschrieb kürzlich eine asymmetrische Kaskadenreaktion von chiralen lithiierten Intermediaten, durch die Indolone mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom an der 3-Position zugänglich sind.⁸³ Der Schlüsselschritt dieser Reaktion ist die (-)-Sparteine vermittelte enantioselektive Carbolithiierung von (*E*)-2-Propenylaminen. Die dabei entstehenden chiralen Lithiumspezies können im Anschluss durch Zugabe von Kohlendioxid und Salzsäure zu den entsprechenden Indolonen reagieren. Bei moderaten Ausbeuten von 55-64 % werden Enantiomerenüberschüsse von 84 % erreicht (Schema 13).



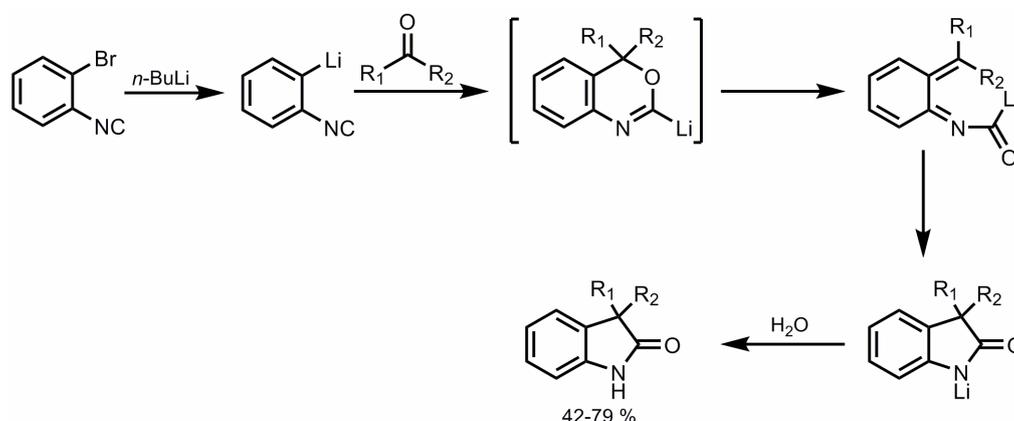
Schema 13: Indolonsynthese durch Lithiierung von (*E*)-2-Propenylaminen nach *O'Shea*.

Eine kupfervermittelte Indolonsynthese aus einfachen akzeptorsubstituierten Alkylaniliden geht auf *Taylor* zurück.⁸⁴ In einem radikalischen Reaktionsmechanismus wird das Anilid zunächst deprotoniert, ehe ein SET auf Kupfer^{II} stattfindet. Das so entstandene Radikal bewirkt in einer anschließenden homolytischen-aromatischen Substitution die Bildung des Indolonrings. Optional kann der Reaktion nach beendeter Cyclisierung Trifluoressigsäure zugesetzt werden, worauf eine Decarboxylierung erfolgt.⁸⁵ Auf diese Art und Weise konnte Zugang zu ein- und zweifachsubstituierten Indolonderivaten erhalten werden (Schema 14).



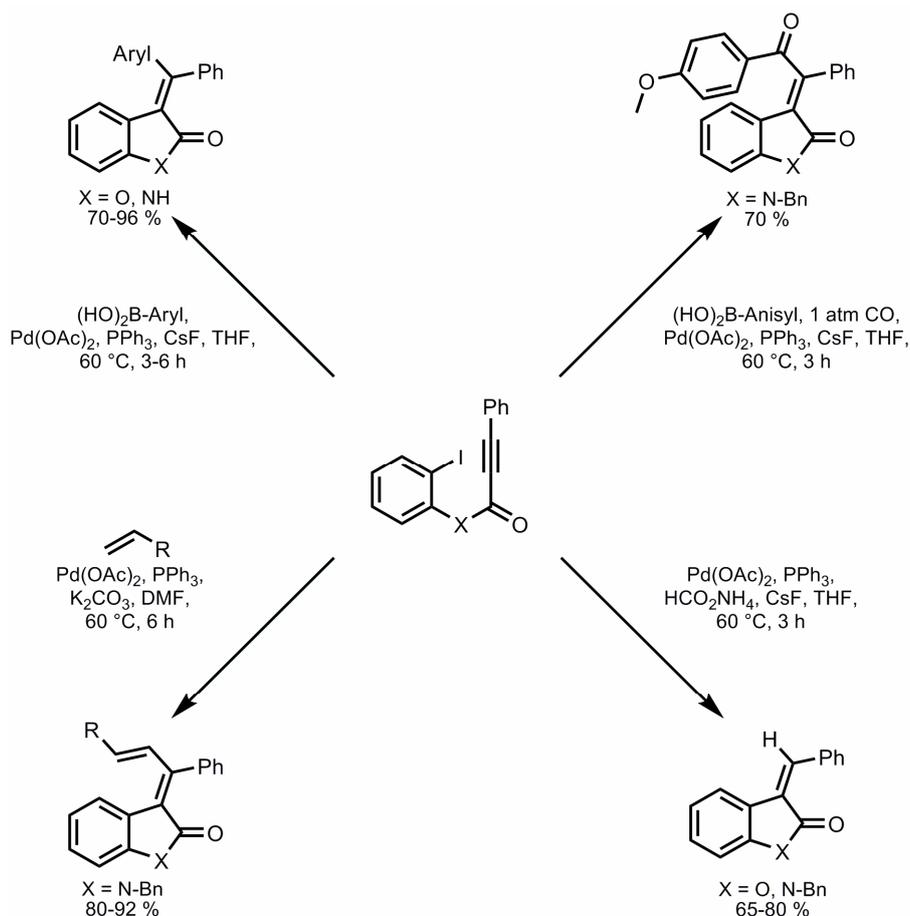
Schema 14: Kupfervermittelte radikalische Cyclisierung nach *Taylor*.

Bei der Reaktion von 2-Lithiumphenylisonitrilen mit Carbonylverbindungen beobachteten *de Meijere* und Mitarbeiter, abhängig von dem Substitutionsmuster, die Bildung von Indolonen.⁸⁶ Die 2-Lithiumphenylisonitrilen werden durch einen Brom-Lithium-Austausch ausgehend von 2-Bromphenylisocyanid und *n*-Butyllithium generiert. Im Anschluss erfolgt ein nucleophiler Angriff an die Carbonylgruppe des Aldehyds bzw. Ketons, worauf 2-Lithium-4*H*-3,1-benzoxazine gebildet werden. Anschließend findet eine pericyclische Ringöffnung und eine intramolekulare 1,4-Addition statt, bei der das lithiierte Indolon entsteht. Bemerkenswerterweise wurde die Indolonbildung lediglich bei der Verwendung von Pyridincarbaldehyd und Benzophenon beobachtet. In einer Konkurrenzreaktion entstehen neben den Indolonen auch Isobenzofuranimine (Schema 15).



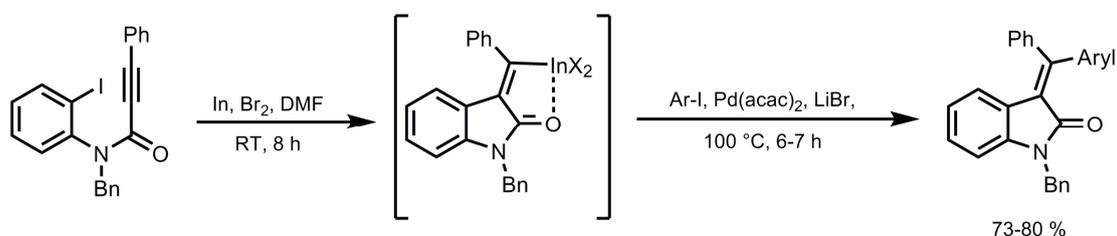
Schema 15: Synthese von Indolonen aus 2-Bromphenylisocyaniden nach *de Meijere*.

Die Synthese von Indolonderivaten, die eine tetrasubstituierte *exo*-cyclische Doppelbindung aufweisen, gelingt vor allem mittels Übergangsmetallkatalysierten Domino-cyclisierungen von 2-Iodphenylalkinylamiden, 2-Alkinylarylisocyanaten und 2-Alkinylanilinen. *Player*⁸⁷ und *Takemoto*⁸⁸ beschrieben unabhängig voneinander verschiedene Carbopalladierungs-Domino-Reaktionen bei denen derartige Strukturmodule ausgehend von 2-Iodphenylalkinylamiden erhalten wurden. Zunächst findet eine oxidative Addition des Palladiums in die Kohlenstoff-Iod-Bindung des 2-Iodphenylpropiolates bzw. des 2-Iodphenylalkinylamids statt. Im Anschluss erfolgt die *syn*-Insertion des Alkins und die Bildung einer 3-Indolonylidien-Palladium^{II}-Spezies. Diese ist in der Lage einen weiteren Schritt wie z. B. eine *Suzuki*- oder eine *Heck*-Reaktion mit hoher Diastereoselektivität zu katalysieren (Schema 16).



Schema 16: Verschiedene Carbopalladierungs-Dominoreaktionen nach *Player* und *Takemoto*.

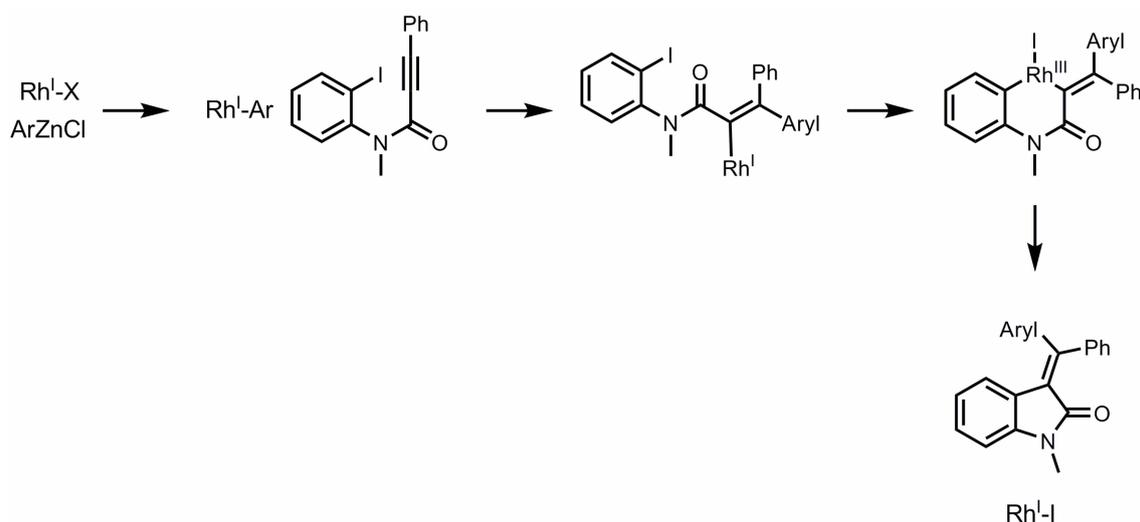
Die entgegengesetzten Diastereomere können durch eine Variation des Katalysators erhalten werden. Wie ebenfalls von *Takemoto* beschrieben, kann der Indolonring in einer durch Indium vermittelten radikalischen Cyclisierung aufgebaut werden, wobei ein Vinylindium-Intermediat entsteht.⁸⁹ Dieses kann entweder hydrolysiert werden oder in einem darauffolgenden palladiumkatalysierten Reaktionschritt zum tetrasubstituierten Alkylidenindolon umgesetzt werden (Schema 17).



Schema 17: Indium- und palladiumvermittelte Indolonsynthese nach *Takemoto*.

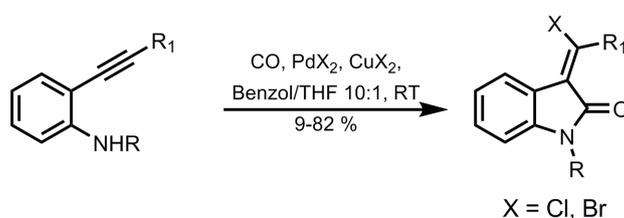
Ahnliche Systeme wurden aus den gleichen Substraten unter Rhodiumkatalyse von *Hayashi* synthetisiert.⁹⁰ Diese Reaktion unterscheidet sich vor allem mechanistisch von der analogen palladiumkatalysierten Reaktion. Zunächst wird durch die Transmetallierung

einer Arylgruppe von Zink auf Rhodium eine Aryl-Rhodium^I-Spezies gebildet. Im Anschluss erfolgt die Bildung eines Alkenylrhodium^I-Intermediates durch die Insertion der Dreifachbindung in die Kohlenstoff-Rhodium-Bindung. Danach findet eine intramolekulare oxidative Addition des Iodphenyls statt und eine Bis(organo)rhodium^{III}-Spezies wird gebildet. In einer abschließenden reduktiven Eliminierung wird der Rhodium^I-Katalysator regeneriert und das Alkylidenindolon freigesetzt (Schema 18).



Schema 18: Mechanismus der rhodiumkatalysierten Indolonsynthese nach *Hayashi*.

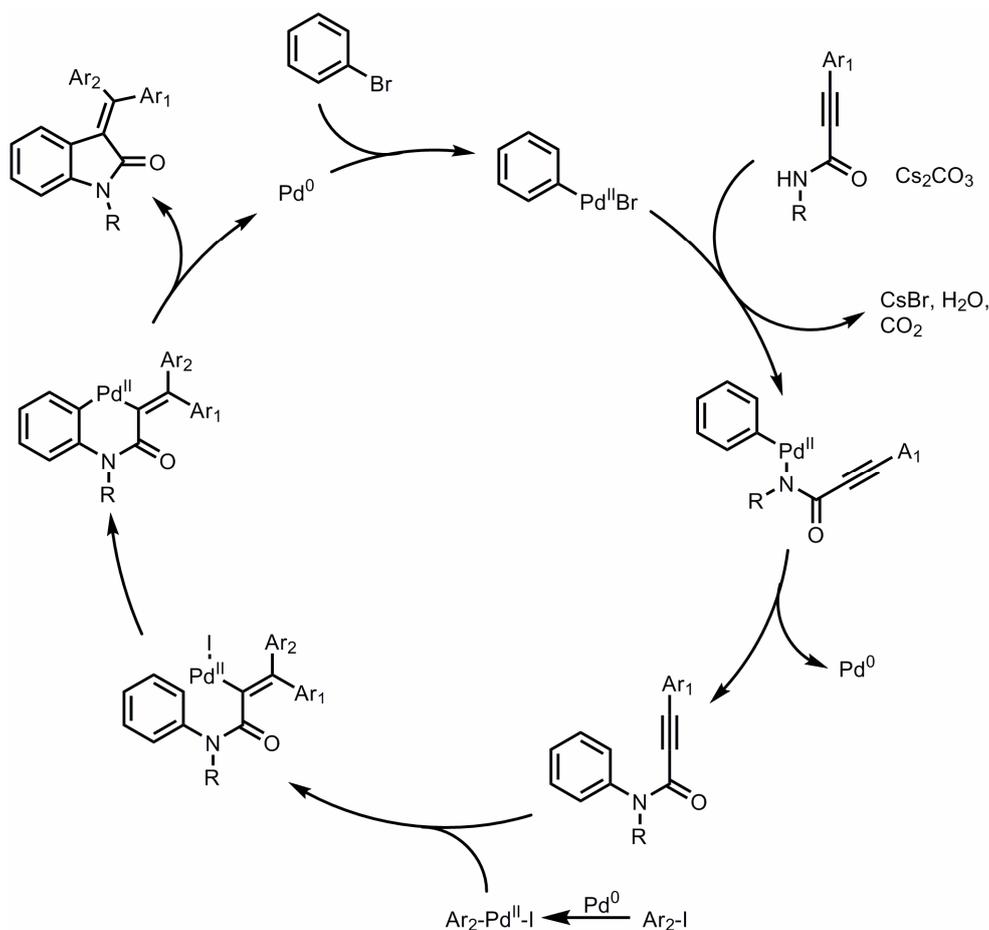
Kürzlich berichtete *Tang* eine palladiumkatalysierte carbonylierende Annelierungsreaktion bei der *o*-Alkinylaniline zu Haloalkylidenindolonen umgesetzt werden.⁹¹ Der Autor schlägt einen Mechanismus vor, bei dem der Palladium^{II}-Katalysator zunächst an der Dreifachbindung vorkoordiniert, bevor es zu einer Halopalladierung kommt. Im Anschluss erfolgt dann die Insertion von Kohlenmonoxid, ehe in einer abschließenden reduktiven Eliminierung Palladium⁰ und das Haloalkylidenindolon generiert werden. Das Palladium⁰ kann durch vorhandenes Kupfer(II)chlorid bzw. -bromid zu Palladium^{II} regeneriert werden (Schema 19).



Schema 19: Synthese von Haloalkylidenindolonen nach *Tang*.

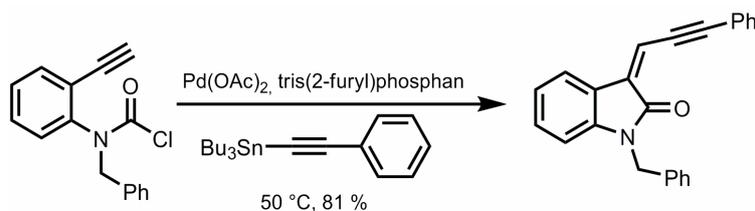
Zhu und Mitarbeiter berichteten eine palladiumkatalysierte Carbopalladierungs-C-H-Aktivierungs-Dominoreaktion bei der Alkylidenindolone direkt aus *N*-Phenylpropiolamiden

synthetisiert werden können.⁹² Nach der oxidativen Addition des Palladiums in die Kohlenstoff-Iod-Bindung des Aryliodids findet die Insertion der Dreifachbindung statt und eine Vinylpalladium^{II}-Spezies wird gebildet. Anschließend erfolgt die C-H-Aktivierung und die C-C-Bindungsknüpfung unter Abspaltung von Iodwasserstoff. Nach der reduktiven Eliminierung wird der Palladiumkatalysator regeneriert und das Alkylidenindolon freigesetzt. In einer Weiterentwicklung gelang es *Zhu*, einen *N*-Arylierungsschritt vorzuschalten, in dem die als Substrate verwendeten *N*-Phenylpropiolamide direkt aus einem Aryliodid und einem Propiolamid synthetisiert werden können (Schema 20).⁹³



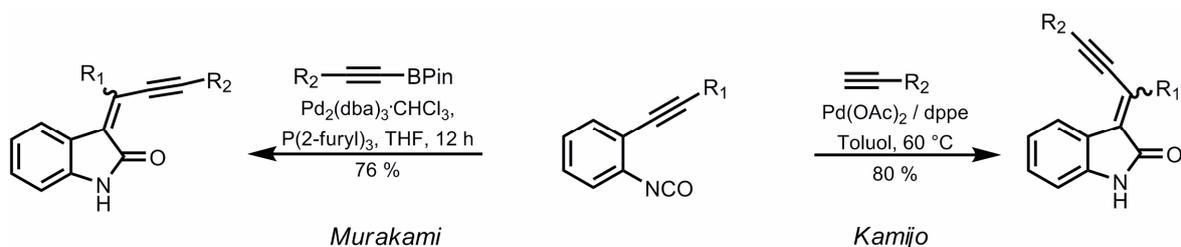
Schema 20: *N*-Arylierungs-Carbopalladierungs-C-H-Aktivierungs-Dominoreaktion nach *Zhu*.

Die erste Synthese von Inylidendihydroindolonen stammt von *Grigg et al.*⁹⁴ Im Jahr 2000 konnten sie Carbamoylchloride, welche ausgehend von 2-Iodanilin in vier Stufen leicht zugänglich sind, in einer *Stille* Reaktion mit Tributylphenylethynylzinn in sehr guten Ausbeuten kuppeln (Schema 21).



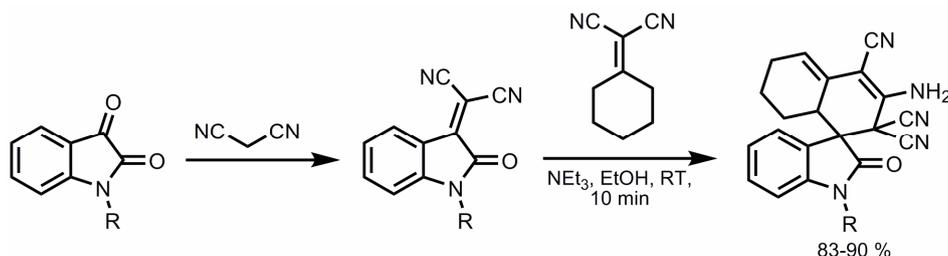
Schema 21: Synthese von Inylidendihydroindolonen nach *Grigg*.

Im Jahr 2005 konnten *Kamijo* und *Yamamoto* Inylidendihydroindolone aus 2-alkinyl-substituierten Phenylisocyanaten und terminalen Alkinen synthetisieren. Der Schlüsselschritt der Synthese ist ein intramolekularer nucleophiler Angriff einer Vinylpalladiumspezies an das Phenylisocyanat (Schema 22).⁹⁵ Eine stereoselektive Variation dieser Synthesestrategie wurde 2008 von *Murakami* berichtet. Hier wird das Isocyanatedukt mit einem Palladiumkatalysator und einer Boronsäure umgesetzt. Durch die Komplexbildung der Boronsäure durch das Sauerstoffatom des Isocyanats werden (*Z/E*)-Verhältnisse von bis zu 92:8 erreicht.⁹⁶



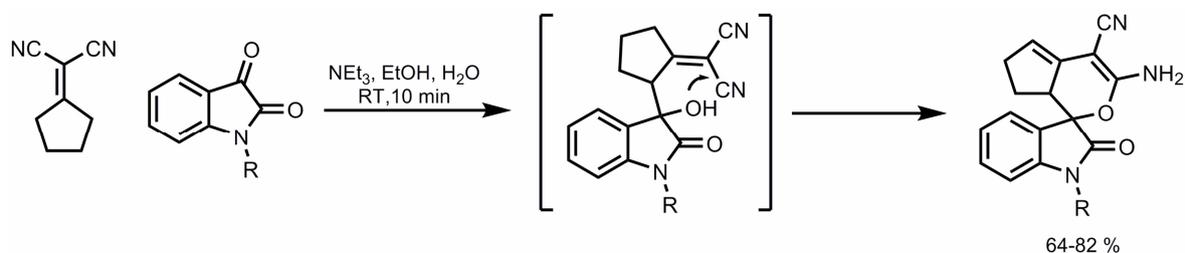
Schema 22: Synthese von Inylidendihydroindolonen nach *Kamijo* und *Murakami*.

Die Synthese spirocyclischer Indolone erfolgt überwiegend durch die Funktionalisierung von Isatin. Ein häufig genutzter Ansatz ist hierbei eine Aldolreaktion zwischen einer α -Cyano- β -Keto-Verbindung und Isatin. Dabei entsteht zunächst ein Isatylidenmalononitril, welches in einer anschließenden *Michael*-Reaktion gefolgt von einer intramolekularen Cyclisierung zu den spirocyclischen Indolonen reagiert. Mit dieser Synthesestrategie gelang es *Perumal* eine Vielzahl spirocyclischer Indolone in hohen Ausbeuten zu synthetisieren (Schema 23).⁹⁷



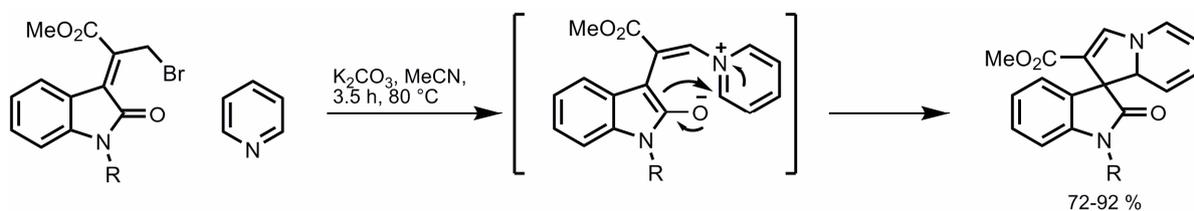
Schema 23: Synthese eines spirocyclischen Indolons durch die Funktionalisierung von Isatin nach *Perumal*.

Durch die Verwendung von cyclischen Vinylmalononitrilen gelang es der gleichen Arbeitsgruppe eine Ein-Topf-Synthese zu entwickeln, in der Spiro[indolin-3,2'-pyran]-2-one zugänglich sind. In dem ersten Reaktionsschritt erfolgt die Deprotonierung des Vinylmalononitrils. Das hierbei generierte Nucleophil greift dann das Isatin an und es erfolgt die Bildung eines Aldols. Dieses reagiert im Anschluss in einer intramolekularen Cyclisierung und einer nachfolgenden Isomerisierung zu den Spiro[indolin-3,2'-pyran]-2-onen. Die gewünschten Verbindungen werden bei dieser Synthese in Ausbeuten von 65-82 % erhalten (Schema 24).⁹⁸ *Red'kin* berichtete eine Synthese, bei der Isatine mit Malononitril und einem 1,3-Diketon unter Basenkatalyse zu ähnlichen Verbindungen umgesetzt wurden.⁹⁹ Das gleiche Reaktionsprinzip wurde von *Meshram* adaptiert, wobei dieser die Reaktion in PEG-400 durchführte, was zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeuten führte.¹⁰⁰



Schema 24: Ein-Topf-Synthese eines Spiro[indolin-3,2'-pyran]-2-ons nach *Perumal*.

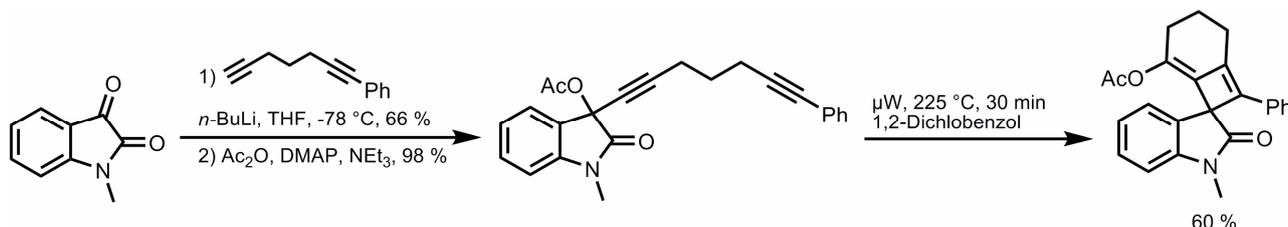
Die Synthese von 3-Spirodihydroindolizinindolonen wurde erstmals von *Shanmugam* beschrieben. Als Substrate dienen hierbei Bromethylnylidenindolone, die aus Isatin in einer *Morita-Baylis-Hillmann-Reaktion*¹⁰¹ synthetisiert werden. Diese werden zunächst unter basischen Reaktionsbedingungen mit Pyridin zu einem Vinyl-Pyridinium-Ylid umgesetzt, das formal ein Carbanion und ein Iminiumion enthält. Danach erfolgt in einer 1,5-Elektrocyclisierungsreaktion die Bildung der 3-Spirodihydroindolizinindolone in hohen Ausbeuten von 72-92 % (Schema 25).¹⁰²



Schema 25: Synthese von 3-Spirodihydroindolizinindolonen nach *Shanmugam*.

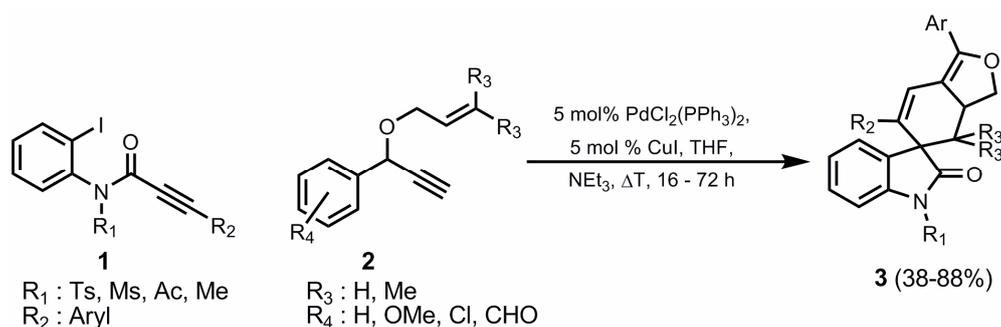
Kürzlich berichtete *Brummond* eine Synthese, bei der funktionalisierte Spiro[cyclobut[2]en-1,3'-indol]-2'-one in einer Tandem-[3,3]-sigmatropen Umlagerungs-[2+2]-Cycloadditions-Reaktion zugänglich sind.¹⁰³ Die bei dieser Reaktion als Substrate verwendeten

Propargylacetate werden zuvor durch die Addition eines Lithiumacetyllids an Isatin mit nachfolgender Acetylierung des Propargylalkohols synthetisiert. Die Propargylacetate werden danach bei 225 °C unter Mikrowellenbestrahlung zu den spirocyclischen Indolonen umgesetzt. Der erste Schritt ist dabei eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung bei der die Bildung eines Allenylacteats erfolgt. Diese reagiert dann in einer anschließenden [2+2]-Cycloaddition zu dem gewünschten Spiro[cyclobut[2]en-1,3'-indol]-2'-on (Schema 26).



Schema 26: Synthese von Spiro[cyclobut[2]en-1,3'-indol]-2'-onen nach *Brummond*.

Die 2-Iodphenylalkinylamide **1** eignen sich aufgrund der Alkinfunktionalität und der im Molekül vorhandenen Kohlenstoff-Iod Bindung hervorragend als Ausgangsmaterialien zur Entwicklung neuer Multikomponenten-Reaktionen. Wie bereits beschrieben konnten sie von *Takemoto* mehrfach erfolgreich in palladium- und kupferkatalysierten Domino-Reaktionen eingesetzt werden.⁸⁸ So liefert die Reaktion eines 2-Iodphenylalkinylamids **1** und eines Arylpropargylallylethers **2** unter den Bedingungen der *Sonogashira*-Reaktion¹⁰⁴ nach *D'Souza* und *Müller*, neuartige spirocyclische Verbindungen **3**, welche eine (*E,Z*)-1,4-Diphenylbutadieneinheit als zentralen Chromophor beinhalten (Schema 27).¹⁰⁵ Diese Sequenz, bei der insgesamt vier neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden, wird als Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion bezeichnet. Die erhaltenen spirocyclischen Verbindungen zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Die Absorptionsmaxima liegen je nach Substitutionsmuster der beiden Phenylringe an der Butadieneinheit im Bereich von 350 nm und die entsprechenden Fluoreszenzmaxima bei Werten um 500 nm. Die daraus resultierenden *Stokes*-Verschiebungen liegen im Bereich von 9300 cm⁻¹, was auf eine starke Änderung der Geometrie im angeregten Zustand schließen lässt.



Schema 27: Synthese der Spiroverbindungen nach *D'Souza*.

Die von *D'Souza* gemessenen Quantenausbeuten sind für (*E,Z*)-1,4-Diphenylbutadiene ungewöhnlich hoch und reichen von 17 % bis 61 %. Die Systeme mit einem Donorsubstituenten an der 4-Position und einem Akzeptorsubstituenten an der 1-Position des Butadiens weisen die höchsten Quantenausbeuten auf. Untersuchungen von *Yee et al.* ergaben, dass lediglich (*E,E*)-1,4-Diphenylbutadiene mit hohen Quantenausbeuten von Werten um 42 % fluoreszieren.¹⁰⁶ Die Fluoreszenzquantenausbeuten der analogen (*E,Z*)- und (*Z,Z*)-Diphenylbutadiene sind mit Werten von kleiner 0.1 % signifikant geringer als die der (*E,E*)-1,4-Diphenylbutadiene. Der Grund für die niedrigen Quantenausbeuten der (*E,Z*)- und (*Z,Z*)-Verbindungen ist, dass diese einfacher als die (*E,E*)-Verbindungen durch interne Konversion in den Grundzustand zurückkehren können. Durch den Einbau eines (*E,Z*)-1,4-Diphenylbutadiens in das rigide Spirogerüst und der damit verbundenen Fixierung des Butadienchromophors ist dieser Desaktivierungspfad abgeschaltet, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit der Lichtemission in dem spirocyclischen System stark erhöht (Abbildung 23).

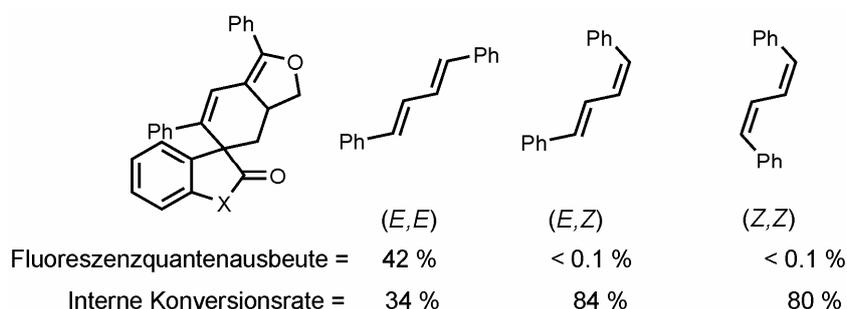
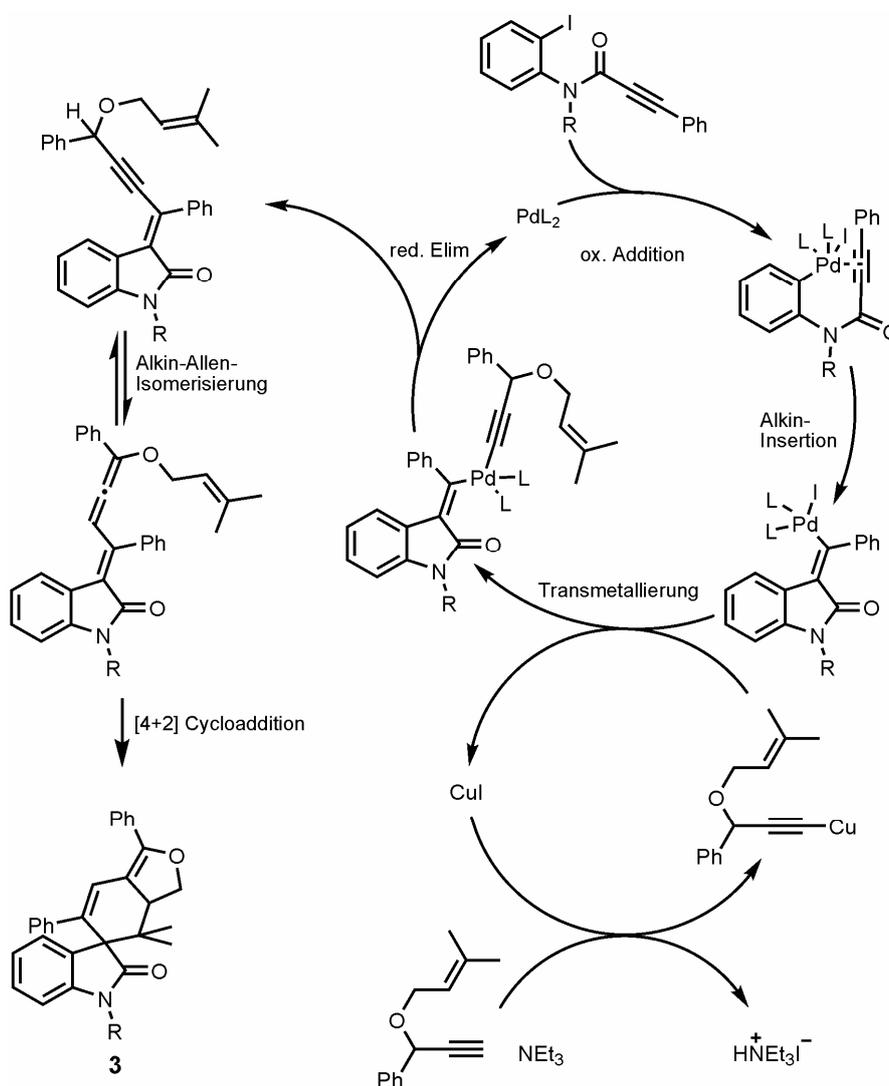


Abbildung 23: Fluoreszenzquantenausbeuten von 1,4-Diphenylbutadienen.

Der Katalysezyklus der Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion beginnt mit einer oxidativen Addition des Palladium⁰-Katalysators in die Kohlenstoff-Iod-Bindung des 2-Iodphenylalkynylamids **1**. Nach Koordination der Dreifachbindung an das Palladium erfolgt eine *syn*-Insertion des Palladiums, wobei eine

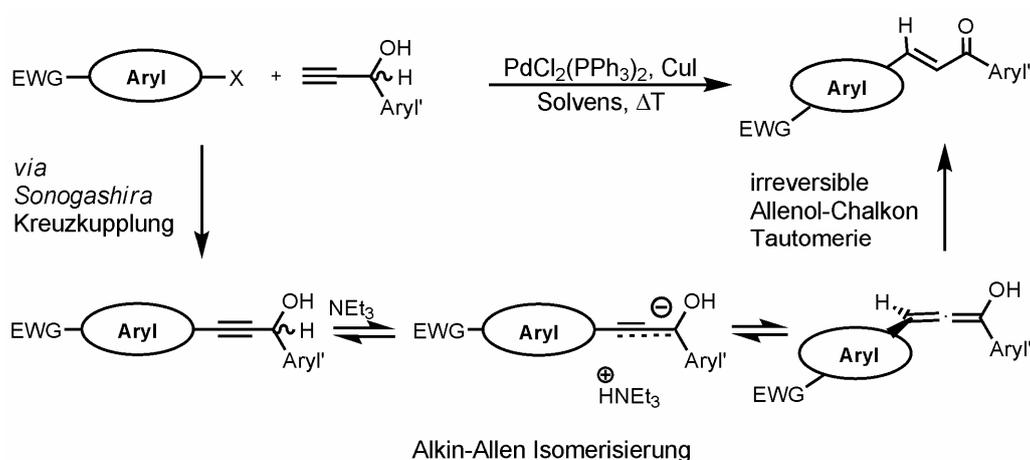
reaktive Vinyl-Palladium^{II}-Spezies gebildet wird. Danach erfolgt die Transmetallierung des Arylpropargylallylethers auf das Palladium. Nach der sich anschließenden reduktiven Eliminierung wird eine 1-Allyloxypent-1-en-3-in-Spezies freigesetzt und der Palladium⁰-Katalysator wird regeneriert. Durch die basenvermittelte Isomerisierungs-Reaktion, bei der es zu einer 1,3-Verschiebung des propargylischen Protons kommt, erfolgt die Bildung eines reaktiven Vinylallens. Da bei dieser Reaktion anstelle eines Propargylalkohols ein Allylpropargylether verwendet wird, ist die Allenol-Chalkon-Tautomerie unterdrückt. Stattdessen kann das reaktive Vinylallen in einer abschließenden [4+2]-Cycloaddition zum entsprechenden Spirochromophor umgesetzt werden (Schema 28).



Schema 28: Postulierter Katalysezyklus nach *D'Souza*.

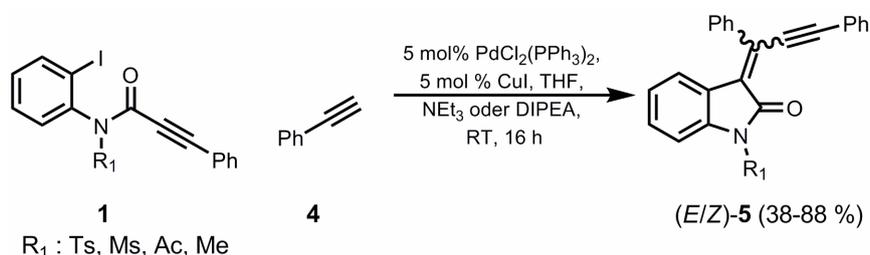
Der Schlüsselschritt in der Sequenz von *D'Souza* ist die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion, die von *Ansorge* und *Müller* entdeckt und entwickelt wurde.¹⁰⁷ Dabei wird ein Arylpropargylalkohol mit einem Arylhalogenid unter Anwesenheit einer Aminbase und eines Kupfer- und eines Palladiumkatalysators zur Reaktion gebracht. Die Reaktion bleibt nicht auf der Stufe des Alkinols stehen, sondern die entsprechenden Chalkone werden in guten bis sehr guten Ausbeuten gebildet (Schema 29). Eine detaillierte Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde sowohl durch Experimente in deuterierten Lösungsmitteln als auch durch Versuche mit deuterierten Verbindungen kombiniert mit kinetischen Messungen durchgeführt.

In einer initialen *Sonogashira*-Reaktion¹⁰⁴ wird zunächst das Alkinol gebildet. Dieses kann dann durch die im Überschuss vorhandene Aminbase an der aciden Propargylposition deprotoniert werden und es erfolgt eine Alkin-Allen-Isomerisierung, die über ein Kontaktionenpaar verläuft. Das auf diese Weise gebildete Allenol tautomerisiert im Anschluss irreversibel zum entsprechenden Chalkon.¹⁰⁸ Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die basenvermittelte Isomerisierung des primär gebildeten Alkinols zu dem Allenol. Die Entwicklung dieser Reaktion ist von besonderer Bedeutung, denn die so zugänglichen Chalkone weisen eine entzündungshemmende Wirkung¹⁰⁹ auf und sind außerdem als wichtige Synthesebausteine in der Heterocyclensynthese einsetzbar.¹¹⁰ So lassen sich Chalkone durch konsekutive Reaktionen mit verschiedenen binucleophilen Verbindungen zu Pyrazolen,¹⁰⁷ Pyrimidinen,¹¹¹ Benzoheteroazepinen,¹¹² Pyridinen¹¹³ sowie Pyrrolen¹¹⁴ und Furanen¹¹⁵ effizient im Ein-Topf-Verfahren umsetzen.



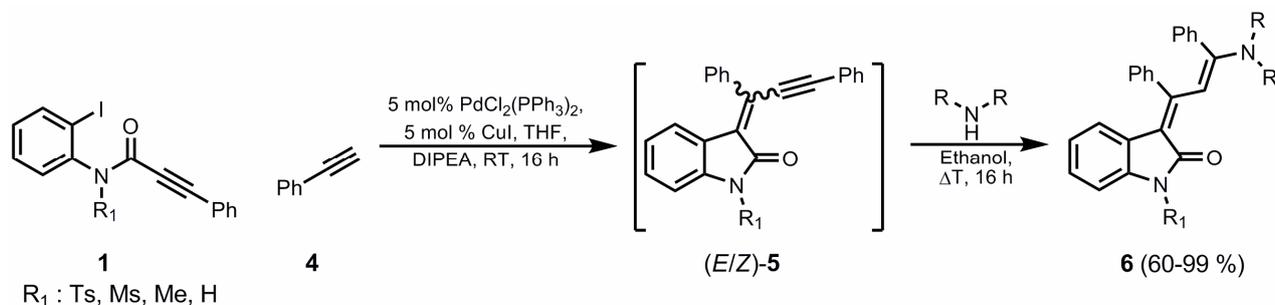
Schema 29: Mechanismus der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion nach *Ansorge* und *Müller*.

Des Weiteren konnten *D'Souza* und *Müller* zeigen, dass sich 2-Iodphenylalkinylamide **1** mit Phenylacetylenen unter den Bedingungen der *Sonogashira*-Reaktion bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu Inylidendihydroindolonen **5** umsetzen lassen (Schema 30). Die hierbei gebildeten Verbindungen zeichnen sich durch eine intensive Fluoreszenz im Festkörper aus, zeigen jedoch keinerlei Fluoreszenz in Lösung. Jedoch fallen die Inylidendihydroindolone **5** entgegen den Erwartungen als (*E/Z*)-Gemische an. Dies ist ungewöhnlich, da Palladiumkomplexe in vielen Insertionen ausschließlich *syn*-spezifische Additions- und Eliminierungsschritte eingehen. Daher wurde eine basenkatalysierte Isomerisierung im Anschluss an die Insertions-*Sonogashira*-Sequenz als Ursache für die Bildung des Diastereomergemisches angenommen.



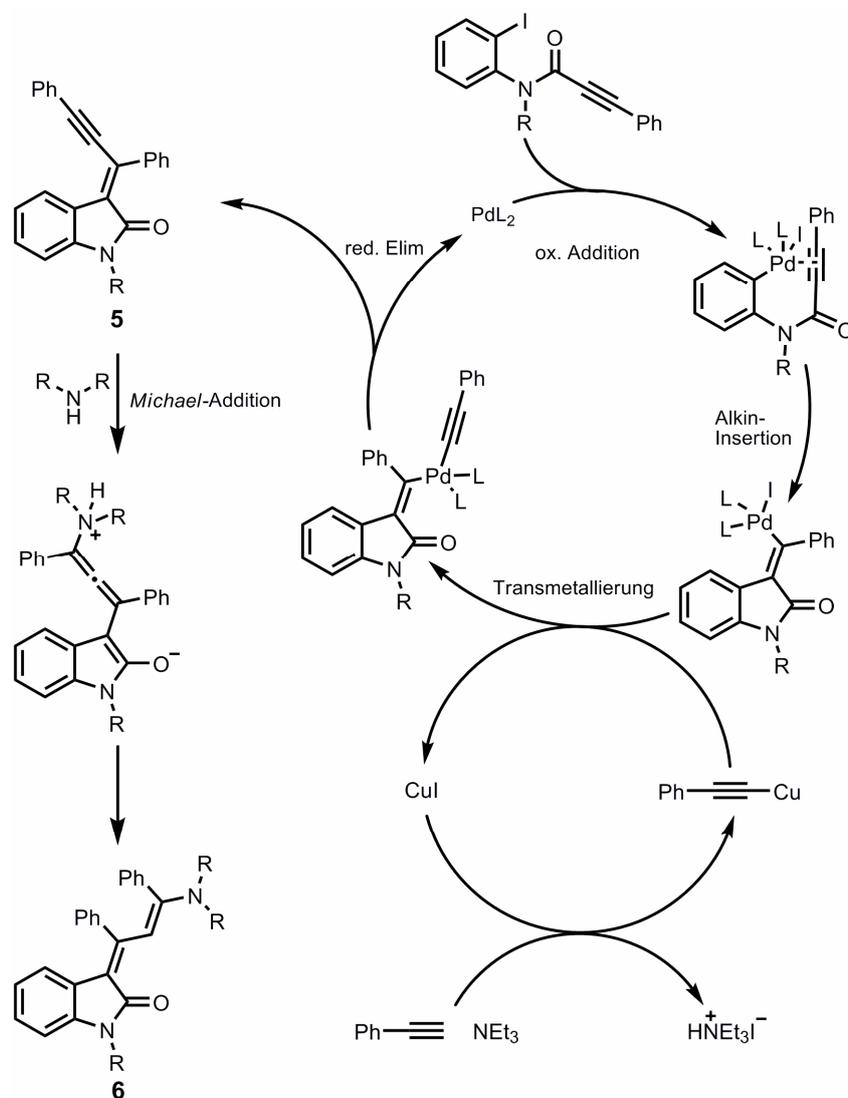
Schema 30: Synthese der Inylidendihydroindolone (*E/Z*)-**5** in einer Insertions-*Sonogashira*-Sequenz.

Eine Erweiterung der Synthese zu einer Insertions-*Sonogashira*-Aminovinylierungssequenz konnte erreicht werden, indem nach der Bildung der Inylidendihydroindolone eine sekundäre Aminbase und etwas Ethanol zu dem Reaktionsgemisch zugegeben wurde, worauf sich eine *Michael*-Addition an das vinyloge System anschließt. Dadurch kommt es zur Bildung von 3-Aminopropenylidenindolonen **6** in hohen Ausbeuten (Schema 31). Ähnlich wie die Inylidendihydroindolone **5** weisen die 3-Aminopropenylidenindolone **6** eine intensive rote Fluoreszenz im Festkörper auf, zeigen jedoch keine Fluoreszenz in Lösung.



Schema 31: Synthese der 3-Aminopropenylidenindolone **6** in einer Insertions-*Sonogashira*-Aminovinylierungssequenz nach *D'Souza*.

Ähnlich dem Mechanismus der Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion beginnt der Katalysezyklus mit einer oxidativen Addition des Palladium⁰-Katalysators in die Kohlenstoff-Iod-Bindung des 2-Iodphenylalkinylamids **1**. Nach der darauffolgenden Koordination der Dreifachbindung an das Palladium erfolgt eine selektive *syn*-Insertion des Palladiums, wobei eine reaktive Vinyl-Palladium^{II}-Spezies gebildet wird. Danach erfolgt die Transmetallierung des Phenylacetylens vom Kupferkatalysator auf das Palladium. Nach der sich anschließenden reduktiven Eliminierung wird das Inylidendihydroindolon **5** freigesetzt und der Katalysator regeneriert. Wird die Reaktion durch die Zugabe von einem sekundären Amin weitergeführt, schließt sich eine *Michael*-Addition an das vinyloge System an. Nach einer abschließenden Tautomerisierung erfolgt die Bildung des 3-Aminopropenylidenindolons **6** (Schema 32).



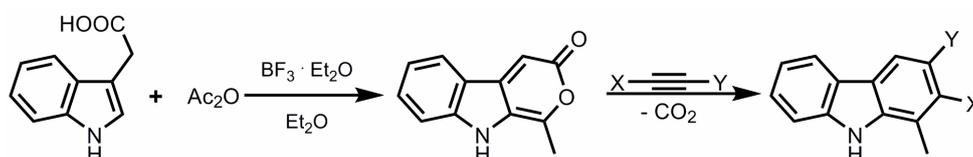
Schema 32: Postulierter Katalysezyklus der Insertions-*Sonogahira*- und der Insertions-*Sonogahira*-Aminovinylationssequenz nach *D'Souza*.

Ausgehend von *D'Souzas* Arbeiten wurde eine modulare Synthesestrategie entwickelt, die es ermöglicht Inylidendihydroindolone in guten Ausbeuten herzustellen und diese im Anschluss einer weiterführenden Funktionalisierung zu unterziehen. Dies ist von besonderer Bedeutung, da die Inylidendihydroindolone eine besonders intensive Festkörperfluoreszenz aufweisen und somit leicht zu Bi- oder Multichromophorsystemen weiterentwickelt werden können.

3.1.3 Literaturübersicht über Pyranoindole

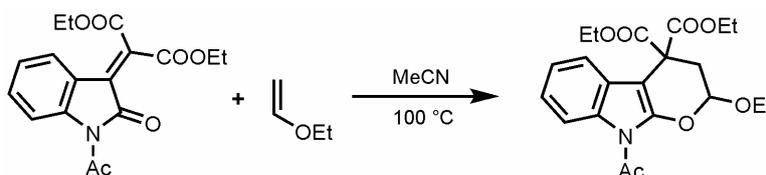
Indol ist der am häufigsten in der Natur vorkommende Heterocyclus und wurde erstmals durch die Reaktion des Indigofarbstoffs mit Oleum synthetisiert. Neben den vielen klassischen Indolsynthesen wie der *Fischer-Indolsynthese*¹¹⁶, der *Bischler-Möhlau-Indolsynthese*¹¹⁷ und der *Batcho-Leimgruber-Synthese*¹¹⁸ gab es in den vergangenen Jahren etliche neuartige Synthesestrategien, von denen viele auf Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen basieren.¹¹⁹ Besonders häufig sind hierbei Synthesen, welche Alkine als zentrale Synthesebausteine verwenden. Auch in der pharmazeutischen Industrie zählt Indol zu den weit verbreiteten Heterocyclen.¹²⁰

Über Pyranoindole finden sich in der Literatur nur wenige Einträge. *Moody* verwendete Pyrano[3,4-*b*]indolone¹²¹ als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Carbazolen.¹²² Ausgehend von Indol-3-essigsäure konnte das Pyrano[3,4-*b*]indolon durch die Reaktion mit Essigsäureanhydrid erhalten werden. Im Anschluss wurde dieses in einer *Diels-Alder*-Reaktion unter CO₂-Abspaltung zu dem entsprechenden Carbazol umgesetzt.



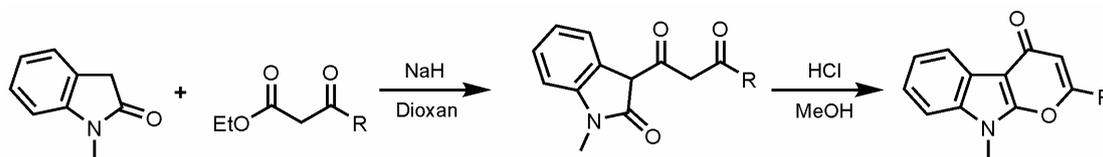
Schema 33: Synthese eines Carbazols durch eine *Diels-Alder*-Reaktion von einem Pyrano[3,4-*b*]indolon mit einem Alkin nach *Moody*.

Righetti und Mitarbeitern gelang die Synthese divers substituierter Dihydropyrano[2,3-*b*]indole. Ausgehend von Diethyl-2-(1-acetyl-2-oxoindolin-3-yliden)malonat und Ethylvinylether ließen sich die Dihydropyranoindole in guten Ausbeuten synthetisieren (Schema 34).¹²³



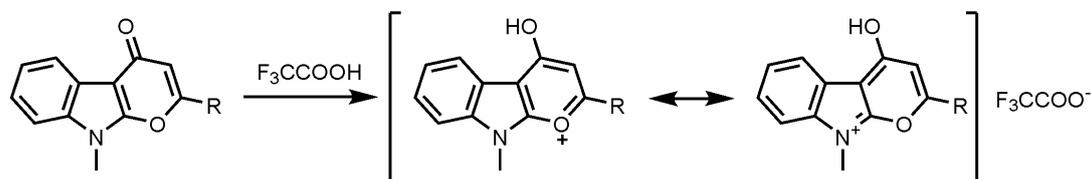
Schema 34: Synthese eines Dihydropyrano[2,3-*b*]indols nach *Righetti*.

Eiden und *Dobinsky* konnten aus Oxindol und Acetessigester in Anwesenheit von Natriumhydrid die entsprechenden 3-(Acylacetyl)oxindole synthetisieren. Unter sauren Bedingungen konnten diese Verbindungen in die entsprechenden Pyrano[2,3-*b*]indol-4-one überführt werden (Schema 35).¹²⁴



Schema 35: Synthese eines Pyrano[2,3-*b*]indol-4-ons nach *Eiden* und *Dobinsky*.

Ferner konnten *Eiden* und *Dobinsky* zeigen, dass die Pyrano[2,3-*b*]indol-4-one bei Protonierung durch Trifluoressigsäure als Pyrylium- bzw. als Indoleniumsalz vorliegen (Schema 36). Die UV-Spektren der entsprechenden Salze zeigten eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 44 nm gegenüber der unprotonierten Form. Durch Umsetzung mit Dimethylsulfat und Perchlorsäure konnte das entsprechende Salz isoliert werden.

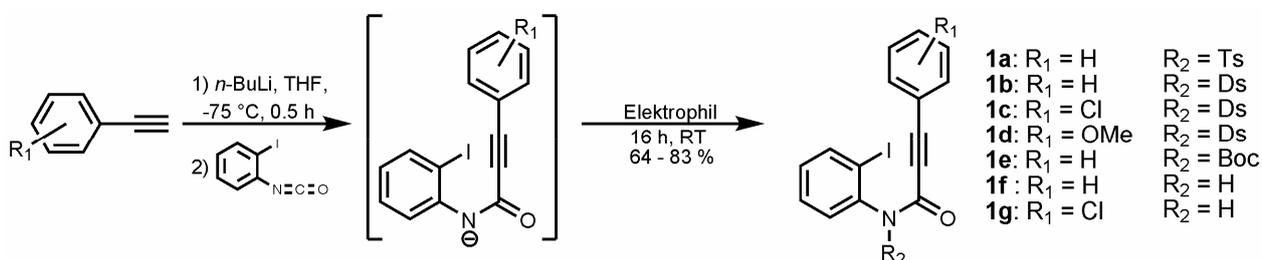


Schema 36: Protonierungsexperiment eines Pyrano[2,3-*b*]indol-4-ons mit Trifluoressigsäure.

3.2 Synthese neuartiger spirocyclischer Chromophore

3.2.1 Synthese der 2-Iodphenylalkinylamide und der Propargylallylether

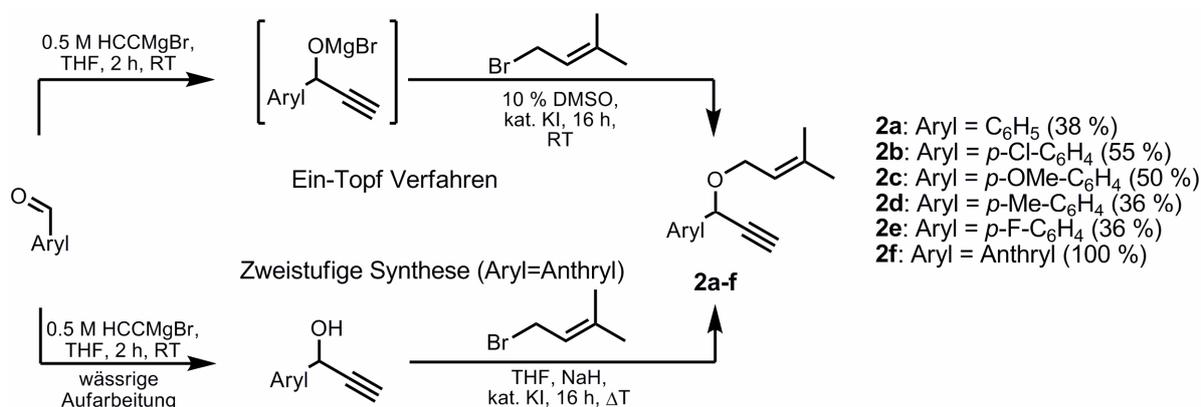
Wie von *D'Souza* gezeigt worden war, eignen sich die 2-Iodphenylalkinylamide **1** als wertvolle Ausgangssubstanzen in der Entwicklung von Multikomponenten-Reaktionen. Diese Verbindungen lassen sich leicht in einer Ein-Topf-Reaktion aus einem Phenylacetylen und 2-Iodphenylisocyanat, welches durch einen *Curtius-Abbau*¹²⁵ von 2-Iodbenzoylchlorid erhalten wurde, synthetisieren. Dabei wird das terminale Alkin zunächst bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Butyllithium deprotoniert und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt, ehe das 2-Iodphenylisocyanat zugegeben wurde. Die Addition des 2-Iodphenylisocyanats bewirkt die Ausbildung eines reaktiven Amidanions, welches sich durch die Zugabe eines Elektrophils, wie zum Beispiel Tosylchlorid oder Wasser, abfangen lässt (Schema 37). Die Verwendung von 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäurechlorid (Dansylchlorid) als elektrophiles Reagens führt zu der Bildung der *N*-Dansyl-2-Iodphenylalkinylamide **1b-d** in guten Ausbeuten. Der Vorteil der Einführung der Dansylgruppe besteht darin, dass sie durch das kommerziell erhältliche Sulfonylchlorid ähnlich leicht einzuführen ist wie z. B. die Tosylgruppe. Im Gegensatz zu dieser ist der Dansylrest ein eigenständiger Chromophor mit einem Absorptionsmaximum um 340 nm und einem Emissionsmaximum um 490 nm. Erstmals konnte durch die Verwendung von Di-*tert*-butyldicarbonat als Elektrophil, eine Boc-Schutzgruppe an den Amidstickstoff eingeführt werden. Diese Schutzgruppe zeichnet sich dadurch aus, dass sie basenstabil ist und unter den Reaktionsbedingungen der Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion nicht abgespalten wird.¹²⁶



Schema 37: Ein-Topf-Synthese der 2-Iodphenylalkinylamide ausgehend von einem Phenylacetylen, 2-Iodphenylisocyanat und einem Elektrophil.

Des Weiteren werden zur Synthese der spirocyclischen Chromophore diverse Arylpropargylallylether **2** benötigt. Diese lassen sich entweder in einer Ein-Topf-Reaktion oder in einem zweistufigen Prozess aus dem entsprechenden Benzaldehyd synthetisieren.

In dem Ein-Topf-Verfahren zur Synthese der Verbindungen **2a-e** wird der Aldehyd mit einer 0.5 M Ethynylmagnesiumbromid-Lösung zum Propargylalkoholat umgesetzt. Die Ethersynthese erfolgt im Anschluss nach der Zugabe von 10 % DMSO, einem Überschuss Prenylbromid und einer katalytischen Menge Kaliumiodid. Bei dem zweistufigen Prozess wird der Propargylalkohol, der analog zum Ein-Topf-Verfahren hergestellt wird, zunächst isoliert. Anschließend wird dieser in einer zweiten Reaktion analog der Bedingungen von *Toste* und *Trost*¹²⁷, mit Natriumhydrid deprotoniert und durch die Zugabe eines Überschusses an Prenylbromid und einer katalytischen Menge Kaliumiodids zum Arylpropargylallylether **2f** umgesetzt (Schema 38).

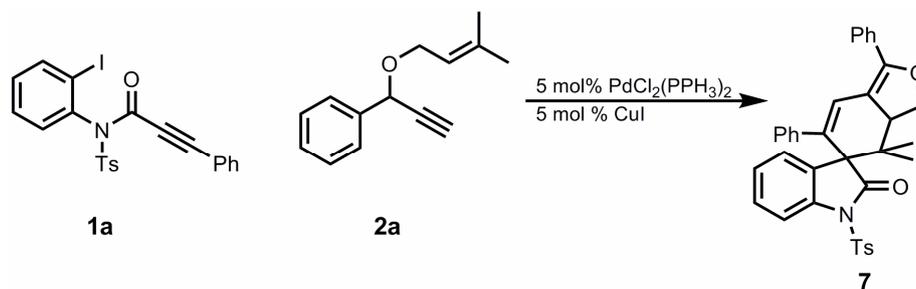


Schema 38: Synthese der Arylpropargylallylether **2** ausgehend von einem Benzaldehydderivat.

Dabei wurde neben den literaturbekannten Verbindungen **2a-e** erstmals der neuartige 9-Anthrylpropargylallylether **2f** synthetisiert. Die Verwendung dieses speziellen Arylpropargylallylethers ermöglicht unter anderem die Einführung eines fluoreszenten Substituenten an die spirocyclischen Chromophorsysteme.

3.2.2 Optimierung der Spirochromophorsynthese

Die Synthese der spirocyclischen Chromophore kann unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die Bandbreite an tolerierten Lösungsmitteln reicht von unpolaren Solventien wie Toluol bis hin zu polaren Solventien wie Butyronitril oder THF. Des Weiteren hat sich der Isomerisierungs-Cycloadditionsschritt während der Reaktion als sehr temperatursensitiv herausgestellt. Bevor mit der Synthese neuartiger Bichromophore begonnen wurde, wurden deshalb in einer detaillierten Studie anhand eines bekannten Beispiels die optimalen Reaktionsparameter ermittelt. Bei den einzelnen Optimierungsexperimenten wurden stets das 2-Iodphenylalkinylamid **1a**, der Arylpropargylallylether **2a**, 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂, 5 mol% Kupferiodid und absolute entgaste Lösungsmittel verwendet (Schema 39). Die Konzentration der Reaktanden in den Reaktionsgefäßen lag in allen Fällen bei 0.125 mM. Zudem wurden die Ansätze unter Inertgasbedingungen durchgeführt und die Arylpropargylallylether, falls nötig, zuvor chromatographisch gereinigt, da sich diese bei längerer Lagerung zersetzten. Die einzelnen Ansätze wurden zunächst eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt um den initialen Insertions-*Sonogashira*-Schritt zu vervollständigen. Anschließend wurde die Mischung entweder im Heizblock (HB) oder unter Mikrowellenbestrahlung (MW) erhitzt. Die Ausbeuten wurden mittels einer HPLC-Eichgeraden für das Modellsystem bestimmt (Tabelle 1). Bei der Betrachtung der einzelnen Einträge fällt auf, dass eine langsame Erwärmung des Reaktionsgemisches deutlich höhere Ausbeuten zur Folge hat als die schlagartige Erwärmung in einem bereits vorgeheizten Heizblock. Bei einer Reaktionsführung in THF bei 130 °C beträgt die beobachtete Ausbeutendifferenz immerhin 28 %. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die höchsten Ausbeuten bei Temperaturen um 130 °C erzielt werden. Niedrigere Temperaturen führen dazu, dass das primär gebildete Kupplungsprodukt nicht vollständig abreagiert, was in geringen Ausbeuten resultiert. Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel erzielt. Die beobachteten Ausbeuten in einer Mischung aus THF und Triethylamin sind signifikant höher als in der Butyronitril/Triethylamin-Mischung. Versuche die Reaktion durch Mikrowellenbestrahlung zu beschleunigen, führten nicht zum Erfolg. Die Ausbeuten lagen stets im Bereich von 35 %, was etwa der Hälfte der Literatursausbeute entspricht. Zudem wurde eine Zersetzung des primär gebildeten Kupplungsprodukts unter der Mikrowellenbestrahlung beobachtet, sodass die Verlängerung der Reaktionszeit nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute führt.



Schema 39: Modellsystem zur Optimierung der Spirochromophorsynthese.

Zusammenfassend lassen sich die optimalen Reaktionsbedingungen der Synthese der spirocyclischen Chromophore folgendermaßen beschreiben: Die Reaktion, welche in einem THF/Triethylamin Gemisch durchgeführt wird, wird zunächst eine Stunde lang bei Raumtemperatur vorgerührt. Dann wird das Reaktionsrohr in einem Heizblock langsam auf 130 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 16 Stunden lang gerührt. Die so erhaltene Ausbeute von 78 % korreliert zudem sehr gut mit dem Literaturwert von 84 %. In einem abschließenden Versuch wurde die Reaktion mit den optimierten Bedingungen erneut durchgeführt und das Produkt im Anschluss isoliert. Dabei wurde eine Ausbeute von 73 % erhalten.

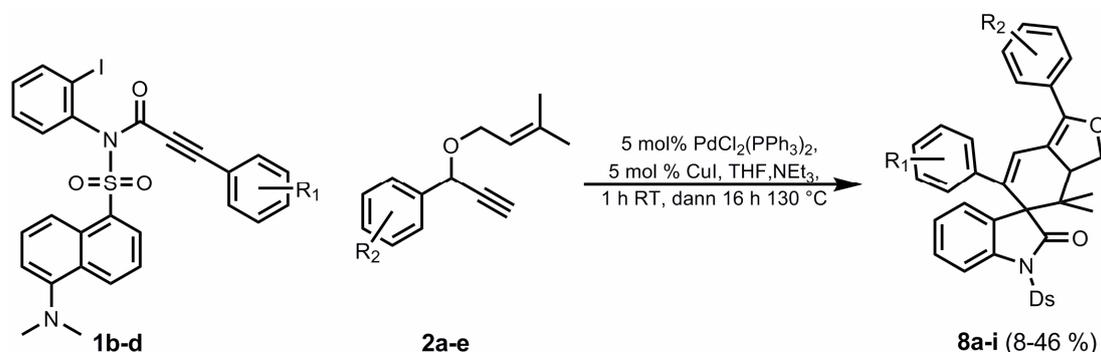
Tabelle 1: Optimierung Reaktionsbedingungen in der Synthese der spirocyclischen Chromophore.

Nr.	LM	Base	t	ΔT	t (ΔT)	% ^{c)}		
			(RT)					
1	THF	NEt ₃	1:1	1h	70 °C ^{a)}	HB	16 h	32 %
2	THF	NEt ₃	1:1	1h	80 °C ^{a)}	HB	16 h	40 %
3	THF	NEt ₃	1:1	1h	90 °C ^{a)}	HB	16 h	41 %
4	THF	NEt ₃	1:1	1h	100 °C ^{a)}	HB	16 h	44 %
5	THF	NEt ₃	1:1	1h	110 °C ^{a)}	HB	16 h	48 %
6	THF	NEt ₃	1:1	1h	120 °C ^{a)}	HB	16 h	59 %
7	THF	NEt ₃	1:1	1h	130 °C ^{a)}	HB	16 h	78 %
8	THF	NEt ₃	1:1	1h	130 °C ^{b)}	HB	16 h	50 %
9	THF	NEt ₃	1:1	1h	150 °C ^{b)}	HB	16 h	68 %
10	THF	NEt ₃	1:1	1h	130 °C ^{b)}	MW	15 min	35 %
11	THF	NEt ₃	1:1	1h	130 °C ^{b)}	MW	30 min	33 %
12	PrCN	NEt ₃	1:1	1h	130 °C ^{a)}	HB	16 h	67 %
13	PrCN	NEt ₃	1:1	1h	150 °C ^{b)}	HB	16 h	61 %
14	PrCN	NEt ₃	1:1	2h	130 °C ^{a)}	HB	72 h	44 %

a) schrittweise aufgeheizt; b) im bereits vorgeheizten Heizblock; c) HPLC-Ausbeuten

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von *N*-Dansyl-Spirochromophoren

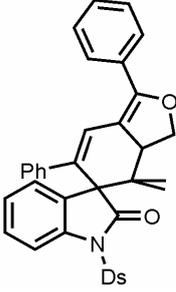
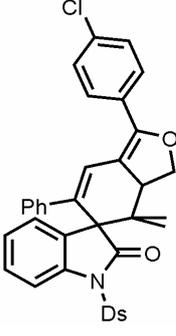
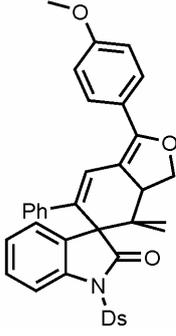
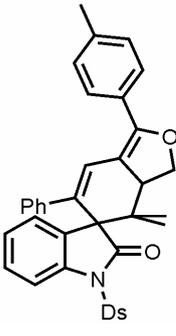
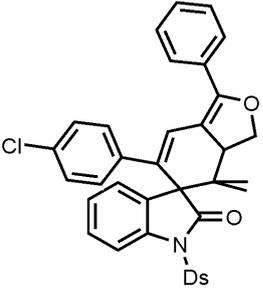
Die Synthese der *N*-Dansyl-substituierten spirocyclischen Chromophore wurde in einer Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion unter den optimierten Bedingungen durchgeführt (Schema 40). Dazu wurden jeweils 6 ml abs. THF und 6 ml abs. Triethylamin in einem ausgeheizten Reaktionsrohr vorgelegt und die entsprechenden 2-Iodphenylalkinylamide **1b-d** darin gelöst. Nach der Zugabe des Kupfer- und Palladiumkatalysators wurde fünf Minuten lang ein Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um die Lösungsmittel vollständig von vorhandenen Sauerstoffresten zu befreien. Im Anschluss erfolgte die Addition der jeweiligen Arylpropargylallylether **2a-e**. Nachdem die Reaktion eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die Reaktion 16 Stunden lang bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung konnten die neuartigen Bichromophore **8a-i** in moderaten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 2). Im Gegensatz zu den *N*-Tosylchromophoren von *D'Souza*, welche in einer kompakten Bande von der Kieselgelsäule eluiert werden können, adsorbieren die Dansylverbindungen stark an das polare Kiesegel, was zu einer schlechten Trennleistung führt. Durch die Zugabe von 2-5 Vol% Triethylamin zur mobilen Phase kann jedoch eine deutliche Verbesserung der Separation erzielt werden.

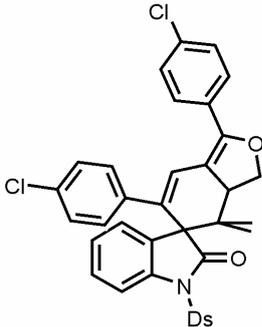
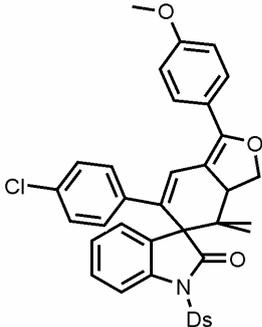
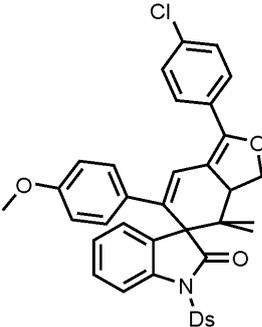
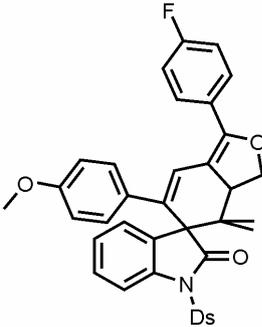


Schema 40: Synthese der *N*-Dansyl-Spirochromophore **8a-i**.

Gegebenenfalls wurden geringe Verunreinigungen in den Bichromophoren im Anschluss an die Säulenchromatographie durch Umkristallisation aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch entfernt. Die isolierten Ausbeuten der *N*-Dansyl-Spirochromophore sind signifikant geringer als z. B. bei den *N*-Tosyl- oder den *N*-Mesylchromophoren von *D'Souza*. Eine Veränderung der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und der Lösungsmittel führte nicht zu einer Erhöhung der isolierten Ausbeuten.

Tabelle 2: Die synthetisierten *N*-Dansyl-Spirochromophore.

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
1	1b	2a		8a 15 %
2	1b	2b		8b 24 %
3	1b	2c		8c 28 %
4	1b	2d		8d 8 %
5	1c	2a		8e 30 %

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
6	1c	2b		8f 37 %
7	1c	2c		8g 46 %
8	1d	2b		8h 24 %
9	1d	2e		8i^{a)} 38 %

a) Reaktion wurde 40 h lang erhitzt.

Die Strukturen der synthetisierten Verbindungen wurden alle mittels ein- und zweidimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. Eine typische Interpretation der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der *N*-Dansylverbindungen wird im Folgenden am Beispiel von Verbindung **8f** exemplarisch diskutiert (Abbildung 24). Charakteristische Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **8f** sind zum einen die Resonanzen der zwei geminalen diastereotopen Methylgruppen H^1 und $\text{H}^{1'}$ bei

δ 0.64 und δ 1.09 mit einem Integral von jeweils drei Protonen und das Signal der Dimethylaminofunktionalität vom Dansylrest H^{21} bei δ 2.90 mit einem Integral von sechs Protonen (Abbildung 25). Ebenfalls gut zu identifizieren ist die Resonanz des Protons H^6 , welches direkt an die Diphenylbutadieneinheit gebunden ist. Die chemische Verschiebung dieses Singulett mit einem Integral von eins liegt bei δ 6.86.

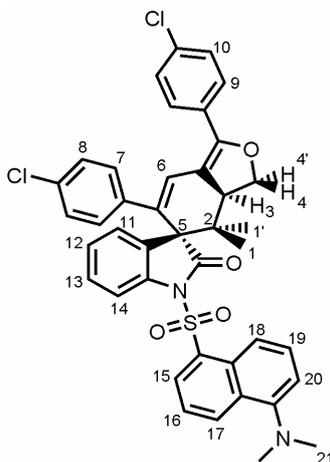


Abbildung 24: Lokantensatz des spirocyclischen Bichromophors **8f**.

Durch die Aufnahme eines HMQC-Spektrums kann das Signal bei δ 3.85 als die Resonanz des Methinprotons H^3 eindeutig identifiziert werden, welches als Dublett vom Dublett aufgespalten ist. Die 3J -Kopplungskonstanten betragen 12.0 Hz und 10.0 Hz. Das HMQC-Spektrum zeigt zudem, dass die beiden Signale bei δ 4.16 und δ 4.47 an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind. Somit handelt es sich bei diesen Resonanzen zweifelsfrei um die diastereotopen Protonen H^4 und $H^{4'}$. Das Signal bei δ 4.16 ist als Dublett vom Dublett mit einer 3J -Kopplung von 12.4 Hz und einer 2J -Kopplung von 8.8 Hz aufgespalten. Unter Berücksichtigung der *Karplus*-Kurve, ergibt sich aus den Kopplungskonstanten, dass es sich hier um die Resonanz des Protons $H^{4'}$ handeln muss. Somit erscheint das Signal des Protons H^4 als ein Dublett vom Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 4.47 ($^3J = 9.0$ Hz). Des Weiteren kann im Fall von Verbindung **8f** eine Differenzierung der Protonensignale der beiden 4-Chlorphenylringe vorgenommen werden. Die beiden Dubletts bei δ 6.16 und δ 6.32, die beide eine 3J -Kopplung von 8.5 Hz aufweisen, können den Protonen des *p*-Chlorphenylrings an der 1-Position des Butadiens zugeordnet werden. Mittels Inkrementrechnung lässt sich das Signal bei δ 6.16 den Protonen H^9 und das Signal bei δ 6.32 den Protonen H^{10} zuordnen. Somit sind die Resonanzen der Protonen des zweiten *p*-Chlorphenylrings H^7 und H^8 in dem 1H -NMR-Spektrum bei δ 7.34 und δ 7.55 lokalisiert. Unter der Zuhilfenahme eines

H-H-COSY Experiments lassen sich auch die Signale der Indolonprotonen und der Dansylprotonen zuordnen. Inkrementrechnungen ergeben eine starke Hochfeldverschiebung des Signals des Protons in direkter Nachbarschaft zu der Dimethylaminogruppe des Dansylrings. Diesem Proton H²⁰ kann somit das Dublett bei einer Verschiebung von δ 7.18 zugeordnet werden. Ausgehend von diesem Proton kann das Triplet bei δ 7.41 dem Proton H¹⁹ und das Dublett bei δ 8.15 dem Proton H¹⁸ zugewiesen werden. Die elektronenziehende Sulfonamidgruppe führt laut Inkrementrechnung zu einer signifikanten Tieffeldverschiebung des benachbarten Protons H¹⁵ und erscheint als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.55. Daraus lässt sich folgern, dass die Resonanz des Protons H¹⁶ als Triplet bei einer Verschiebung von δ 7.47 und die des Protons H¹⁷ als Dublett bei δ 8.46 zu finden ist. Die anderen Signale können im Anschluss an die Zuordnung der Dansylprotonen leicht den Protonen an dem Indolonring zugewiesen werden. Ausgehend von dem Dublett bei δ 8.25, welches aufgrund der starken Tieffeldverschiebung als die Resonanz des Protons H¹⁴ identifiziert werden kann, lassen sich die weiteren Signale bei δ 7.51 als die Resonanz von H¹³ und das Multiplett bei δ 7.24 als das überlagerte Signal der Protonen H¹² und H¹¹ zweifelsfrei zuordnen.

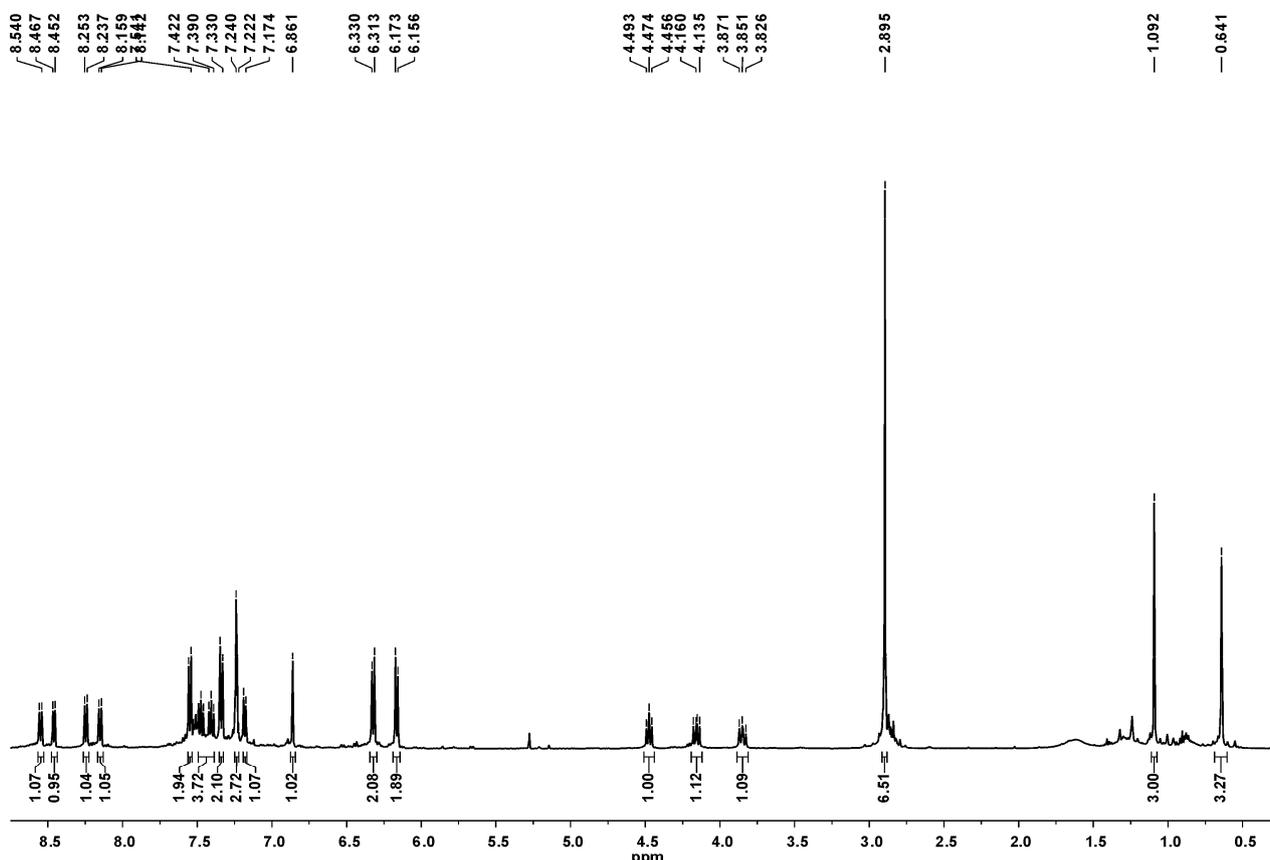


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von Verbindung **8f** aufgenommen in CDCl₃ bei 293 K.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen eine Reihe charakteristischer Signale, welche die Struktur der dansylsubstituierten spirocyclischen Bichromophore bestätigen (Abbildung 26). Unter Zuhilfenahme eines $^{135}\text{DEPT}$ - und eines HMQC-Experiments kann die Zuordnung der einzelnen Kohlenstoffsignale unter Berücksichtigung der Protonenspektren leicht durchgeführt werden. Die Signale der beiden Methylgruppen C^1 und $\text{C}^{1'}$ finden sich bei Verbindung **8f** bei δ 16.9 und δ 22.1 und das benachbarte quartäre Atom C^2 bei δ 40.6. Des Weiteren ist die Resonanz der Dansylmethylgruppen C^{21} bei δ 45.6 ppm zu finden. Das Signal des Kohlenstoffatoms C^5 kann bei einer chemischen Verschiebung von δ 62.3 detektiert werden. Zudem lässt sich das Signal bei δ 70.6 der CH_2 -Gruppe C^4 zuordnen. Anhand der zweidimensionalen Korrelationsspektren kann das Signal des Methinkohlenstoffs C^3 als das bei δ 47.9 identifiziert werden. Im aromatischen Bereich ist die Zuordnung durch die Vielzahl von Signalen erschwert. Aus dem HMQC-Experiment können die Signale der Kohlenstoffatome C^9 und C^{10} bei δ 127.3 bzw. bei δ 128.1 und die Resonanzen der Kohlenstoffatome C^7 und C^8 bei δ 129.1 bzw. δ 128.7 detektiert werden.

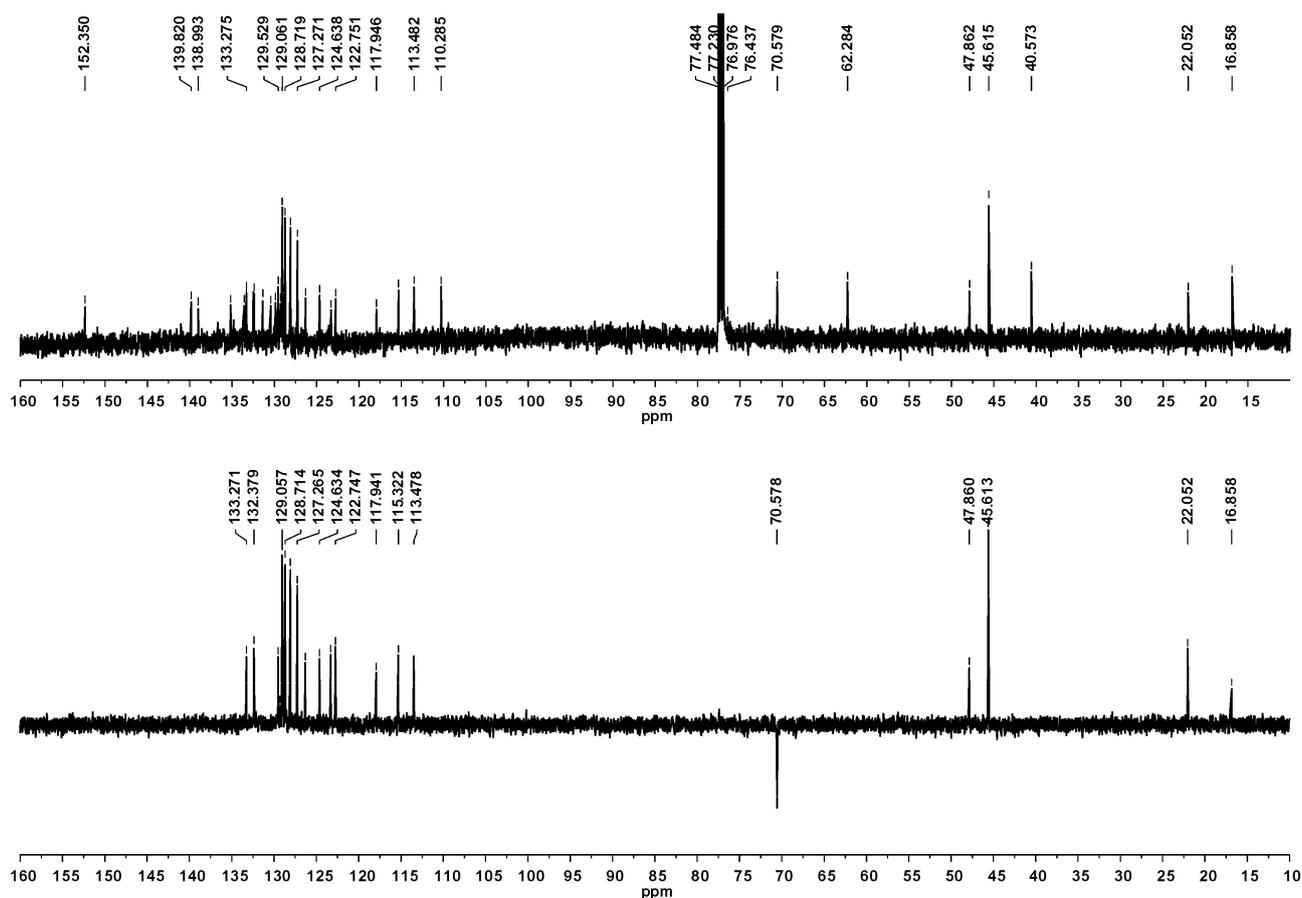


Abbildung 26: ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz, oben) und $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrum (126 MHz, unten) von Verbindung **8f** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

Außerdem kann die Resonanz bei δ 122.8 dem Kohlenstoff C⁶ zugeordnet werden. Die aromatischen Signale der Dansylgruppe lassen sich folgendermaßen interpretieren: Das Signal von Atom C¹⁵ erscheint bei einer Verschiebung von δ 132.4, das von C¹⁶ bei δ 123.3 und die Resonanz von Atom C¹⁷ bei δ 133.3. Zudem ergibt sich aus dem HMQC-Spektrum für das Signal des Kohlenstoffs C¹⁸ eine chemische Verschiebung von δ 118.0, Die Resonanzen von dem Atom C¹⁹ erscheint bei δ 129.5 und die von C²⁰ bei δ 115.3. Letztendlich gelingt zudem die Zuordnung der aromatischen Indolonkohlenstoffatome. Die Resonanz des Atoms C¹⁴ erscheint bei einer Verschiebung von δ 113.5 ppm, die des Atoms C¹³ bei δ 129.6, die des Kohlenstoffs C¹² bei δ 124.7 und die des Atoms C¹¹ bei δ 126.3. Die charakteristischen Signale aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **8a-i** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Charakteristische Verschiebungen der Protonen- und Kohlenstoffsignale in den NMR-Spektren der Verbindungen **8a-i** angegeben in ppm.

	H ¹ / C ¹	H ^{1'} / C ^{1'}	C ²	H ³ / C ³	H ⁴ / C ⁴	H ^{4'} / C ^{4'}	C ⁵	H ⁶ / C ⁶
8a	0.60	1.09	44.9	3.87	4.15	4.47	60.6	6.96
	22.2	16.8		48.0	70.6	70.6		122.6
8b	0.62	1.11	40.5	3.88	4.15	4.48	62.1	6.92
	21.8	16.6		47.7	70.3	70.3		122.3
8c	0.59	1.08	40.3	3.84	4.13	4.44	62.3	6.94
	22.1	16.8		47.9	70.4	70.4		123.2
8d	0.36	1.18	39.3	1.57	3.23	3.53	55.0	6.54
	17.5	24.4		39.7	73.9	73.9		124.4
8e	0.65	1.10	40.6	3.86	4.17	4.48	62.3	6.93
	22.1	16.9		47.8	70.6	70.6		123.7
8f	0.64	1.09	40.6	3.85	4.12	4.47	62.3	6.86
	22.1	16.9		47.9	70.6	70.6		123.1
8g	0.64	1.08	40.3	3.83	4.12	4.45	62.1	6.90
	22.1	16.8		47.6	70.4	70.4		123.5
8h	0.58	1.08	40.5	3.84	4.13	4.44	62.4	6.86
	22.1	16.8		48.0	70.4	70.4		124.6
8i	0.56	1.08	40.5	3.83	4.12	4.44	62.4	6.83
	22.1	16.8		48.0	70.4	70.4		123.3

Von Verbindung **8c** konnte ein Einkristall erhalten werden, der sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignete (Abbildung 27). Die Messung bestätigte die durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vermutete Struktur zweifelsfrei. Der Phenylring an der 1-Position des Butadiens ist im Festkörper um 41.0° und der Phenylring an der 4-Position um 37.7° gegen die Butadieneinheit verdreht. Die Bindungslängen beider Butadiendoppelbindungen betragen 1.34 \AA und die Längen der benachbarten Einfachbindungen liegen in dafür typischen Bereichen von $1.43\text{-}1.48 \text{ \AA}$. Des Weiteren stehen der Indolonring und der Cyclohexenring am Spirozentrum mit einem Winkel von 87.2° quasi orthogonal zueinander. Interessant ist auch, dass der Phenylring an der 4-Position des Butadiens fast planar, mit einem Abstand von 3.70 \AA , über der Dansylgruppe steht, was eine stabilisierende Wechselwirkung zur Folge hat. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Dansylverbindung **8c** sind mit denen der Tosylverbindung von *D'Souza* nahezu identisch. Auch bei der Tosylverbindung steht der Phenylring an der 4-Position mit einem Abstand von ca. 4.0 \AA über der Tosylgruppe.

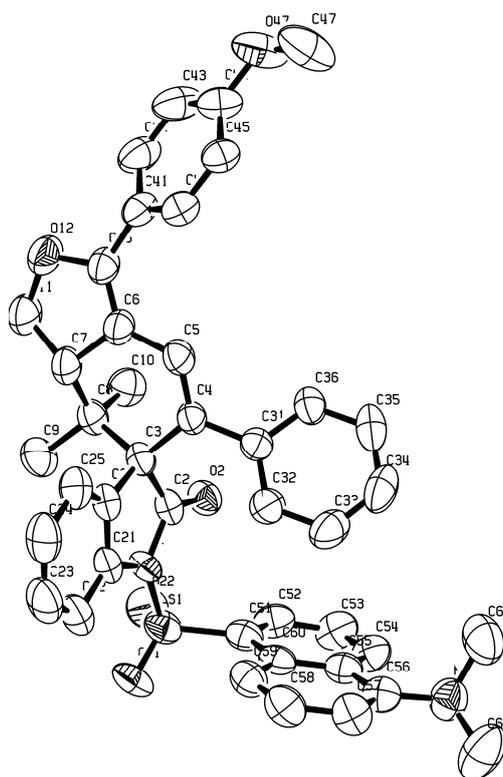


Abbildung 27: ORTEP-Plot der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8c**.

3.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der *N*-Dansyl-Spirochromophore

Die photophysikalischen Eigenschaften der spirocyclischen Bichromophore **8a-i** wurden eingehend durch Absorptions- als auch durch Emissionsspektroskopie untersucht (Tabelle 4). Zudem wurden die Quantenausbeuten in einer indirekten Messung¹²⁸ relativ zu der Standardverbindung Chininsulfat¹²⁹ ($\Phi = 0.54$) bestimmt. Die Messungen ergaben, dass die Absorptionsmaxima der Verbindungen typischerweise in einem Bereich von 348-358 nm liegen. Die entsprechenden Extinktionskoeffizienten betragen 4800-30200 L mol⁻¹ cm⁻¹. Die Fluoreszenzspektren aller Verbindungen weisen jeweils ein Emissionsmaximum bei ca. 515 nm und eine Schulter bei ca. 470 nm auf. Dies kann durch das Vorhandensein unterschiedlicher Konformere erklärt werden (Abbildung 28). Die großen Stokes-Verschiebungen erreichen mit 6800-9100 cm⁻¹ ähnliche Werte wie in den Verbindungen von *D'Souza*. Die ungewöhnliche Größe der Stokes-Verschiebungen für (*E/Z*)-1,4-Diphenylbutadiene lässt auf eine signifikante Geometrieänderung im angeregten Zustand schließen.

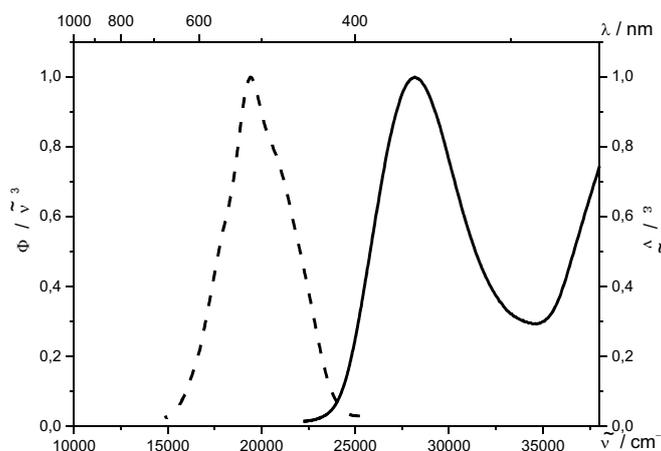


Abbildung 28: Absorptions- (—) und Fluoreszenzspektrum (---) von Verbindung **8b** aufgenommen in CH₂Cl₂ bei 298 K.

Verglichen mit den Werten der Verbindungen von *D'Souza* sind die bestimmten Quantenausbeuten klein und liegen im Bereich von 1-6 %. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen und um einen systematischen Fehler auszuschließen, wurde die Quantenausbeute von Verbindung **8b** gegen eine Reihe verschiedener Standards bestimmt. Hierbei kamen 9,10-Diphenylanthracen¹³⁰, Dansylglycin¹³¹ und der *D'Souza* Chromophor **9** zum Einsatz. Die Messungen ergaben, dass die gemessenen Quantenausbeuten für Verbindung **8b** in allen Fällen um 3 % liegen. Zur Kontrolle wurden die Quantenausbeuten der Standardverbindungen gegeneinander berechnet. Diese

Ergebnisse lagen sehr nahe an den entsprechenden Literaturwerten und somit in dem üblichen Fehlerbereich dieser Messmethode.

Tabelle 4: Photophysikalische Daten spirocyclischer Bichromophore **8a-i** aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K.

Nr.	Verb.	Absorption λ_{\max} (ϵ) [nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)] ^{a)}	Emission λ_{\max} [nm] ^{a)}	Stokes-Versch. $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^{a)}	Φ [%] ^{d)}
1	8a	348 (9500)	483 ^{b)} 514 ^{c)}	8100	2.3
2	8b	353 (18800)	487 ^{b)} 512 ^{c)}	7800	3.9
3	8c	355 (26300)	480 ^{b)} 516 ^{c)}	7350	1.0
4	8d	355 (4800)	467 ^{b)} 517 ^{c)}	6800	1.7
5	8e	353 (30200)	484 ^{b)} 511 ^{c)}	7700	3.3
6	8f	356 (15200)	486 ^{b)} 510 ^{c)}	7500	6.0
7	8g	357 (20600)	487 ^{b)} 515 ^{c)}	7500	1.2
8	8h	358 (24900)	478 ^{b)} 511 ^{c)}	7050	1.8
9	8i	352 (26100)	475 ^{b)} 517 ^{c)}	9100	1.1

^{a)} Aufgenommen in CH₂Cl₂ bei 298K; ^{b)} Schulter; ^{c)} Maximum; Bestimmt gegen Chinin in 0.1 M H₂SO₄ als Standard ($\Phi = 0.54$).

Die Bestimmung der Quantenausbeuten ergab, dass die Dansylverbindung **8b** circa zehnmal weniger Photonen in Form eines Lichtquants aussendet als die entsprechende Tosylverbindung **9**. Somit fungiert die eingebrachte Dansylgruppe in Verbindung **8b** nicht wie geplant als effektiver zweiter Chromophor, sondern sie löscht die Fluoreszenz der (*E/Z*)-1,4-Diphenylbutadienheit äußerst effizient. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurde zu einer 1 mM Lösung von Verbindung **9** die gleiche Menge einer 1 mM Lösung von Verbindung **10** zugegeben und im Anschluss von dieser Mischung die Quantenausbeute bestimmt (Abbildung 29). Beide Fluorophore fluoreszieren mit ihrer

literaturbekanntem Effizienz und das erhaltene UV-Spektrum der Mischung setzt sich additiv aus den Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten zusammen. Die beiden Chromophore sind durch die sie umgebende Solvatationshülle zu weit voneinander entfernt, sodass keine Wechselwirkung möglich ist. Aus der erhaltenen Röntgenstruktur kann das Volumen der Molekülsphäre abgeschätzt und daraus der mittlere Abstand zweier Chromophore in der Lösung berechnet werden. Dieser beträgt in Lösung etwa $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ und ist somit zu groß, um eine Wechselwirkung der beiden Chromophore zu ermöglichen.¹³² Deshalb kann keine Löschung der Fluoreszenz des Spirocyclus **9** durch das Dansylglycin **10** aufgrund eines Energie- oder Elektronentransfers detektiert werden. Der Abstand der beiden Chromophore in der Verbindung **5b** beträgt lediglich sieben Ångström und somit kann sowohl ein Energietransfer nach dem *Dexter*-Mechanismus als auch ein photoinduzierter Elektronentransfer erfolgen.

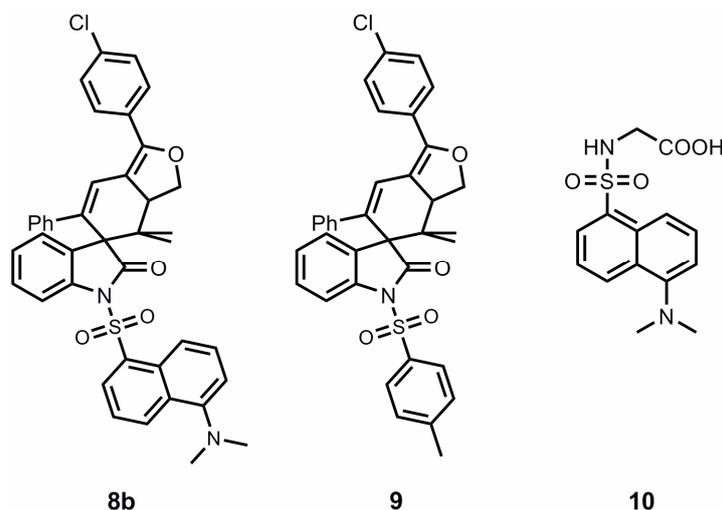


Abbildung 29: Die Chromophore **8b**, **9** und Dansylglycin **10**.

Um herauszufinden nach welchem Mechanismus die Fluoreszenzlöschung in Verbindung **8b** erfolgt, wurde zunächst die Struktur der Verbindung in einer DFT-Rechnung mit dem B3LYP-Funktional und dem LANL2DZ-Basissatz optimiert und im Anschluss wurden die Grenzorbitale der Verbindung dargestellt (Abbildung 30). Im höchstbesetzten Molekülorbital (HOMO) ist die Elektronendichte vollständig auf der Diphenylbutadieneinheit lokalisiert, während im niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) der Ort der höchsten Elektronendichte an der Sulfonamidgruppe zu finden ist. Diese Elektronenverteilung spricht für eine Fluoreszenzlöschung, welche durch einen Elektronentransfer verursacht werden könnte. Weitere Untersuchungen wurden in Kooperation mit Dipl.-Chem. *Dennis Dörr* und Dipl.-Chem. *Daniela Pfiffi* (AK Prof. Dr. *Claus A. M. Seidel*) durchgeführt. Durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC, *Time Correlated Single Photon Counting*) wurden die Fluoreszenzlebensdauern der

Verbindungen **8b** und **9** bestimmt. Die Fluoreszenzlebensdauer der Verbindung **8b** beträgt etwa 300 ps und ist damit um einen Faktor zehn geringer als die von Verbindung **9**, deren Lebensdauer 3.6 ns beträgt.¹⁰⁵

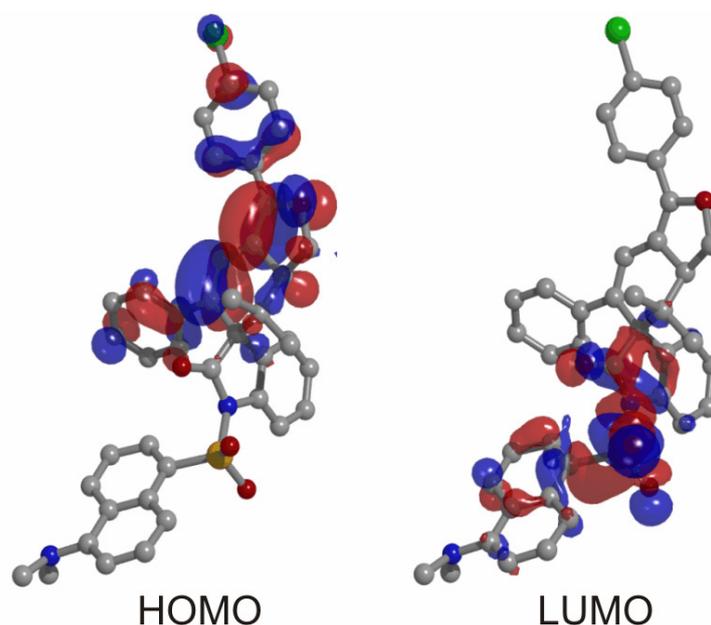


Abbildung 30: Die berechneten Grenzorbitale von Verbindung **8b** (B3LYP / LANL2DZ)

Unter der Annahme, dass die Fluoreszenzabnahme einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt, lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz nach der Formel

$$k_{\Phi} = \frac{\ln 2}{\tau}$$

errechnen. Daraus ergibt sich für Verbindung **8b** eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\Phi} = 2.31 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ und für die Verbindung **9** ein Wert von $k_{\Phi} = 0.19 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Dieses Ergebnis bedeutet, dass in Verbindung **8b** der angeregte Zustand deutlich schneller depopuliert wird als in Verbindung **9**. Bekanntermaßen kann die Fluoreszenzquantenausbeute einer Verbindung durch den Quotienten aus der Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz und der Summe aller Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Prozesse wie interne Konversion, Inter-System-Crossing oder Elektronentransfer berechnet werden:

$$\Phi = \frac{k_{\Phi}}{k_{\Phi} + k_{IC} + k_{ISC} + k_{ET}}$$

Setzt man bei Verbindung **9** die bestimmte Quantenausbeute und die berechnete Geschwindigkeitskonstante k_{Φ} der Fluoreszenz in die Formel ein, so kann unter der Annahme, dass bei der *N*-Tosylverbindung k_{ET} null ist, der Wert der Summe $k_{IC} + k_{ISC}$

berechnet werden. Dieser Wert beträgt, wenn man eine Quantenausbeute von 50 % für Verbindung **9** zugrunde legt, ebenfalls $k_{IC} + k_{ISC} = 0.19 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Nimmt man außerdem an, dass diese Summe durch den Einbau der strukturell ähnlichen Dansylgruppe anstelle der Tosylgruppe nicht verändert wird, lässt sich mit der Quantenausbeute und der berechneten Abklingrate der Fluoreszenz k_{Φ} von Verbindung **8b** die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers k_{ET} berechnen. Verglichen mit den Werten für k_{Φ} von Verbindung **8b** und der Summe $k_{IC} + k_{ISC}$ von Verbindung **9** ist der berechnete Wert für $k_{ET} = 74.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ deutlich größer als die anderen Geschwindigkeitskonstanten. Somit kann von einer Fluoreszenzlöschung, bedingt durch einen photoinduzierten Elektronentransfer,¹³³ ausgegangen werden. Bei dieser Art der Fluoreszenzlöschung gibt es zwei denkbare Mechanismen der Fluoreszenzlöschung (Abbildung 31). Der angeregte Fluorophor kann sowohl nach einem oxidativen als auch nach einem reduktiven Mechanismus depopuliert werden.¹³⁴ Bei dem photoinduzierten Elektronentransfer bildet sich aus dem Elektronendonator und dem Elektronenakzeptor ein ladungstrennter Zustand, der durch Rekombination ohne die Emission eines Photons wieder in den Grundzustand zurückkehren kann.

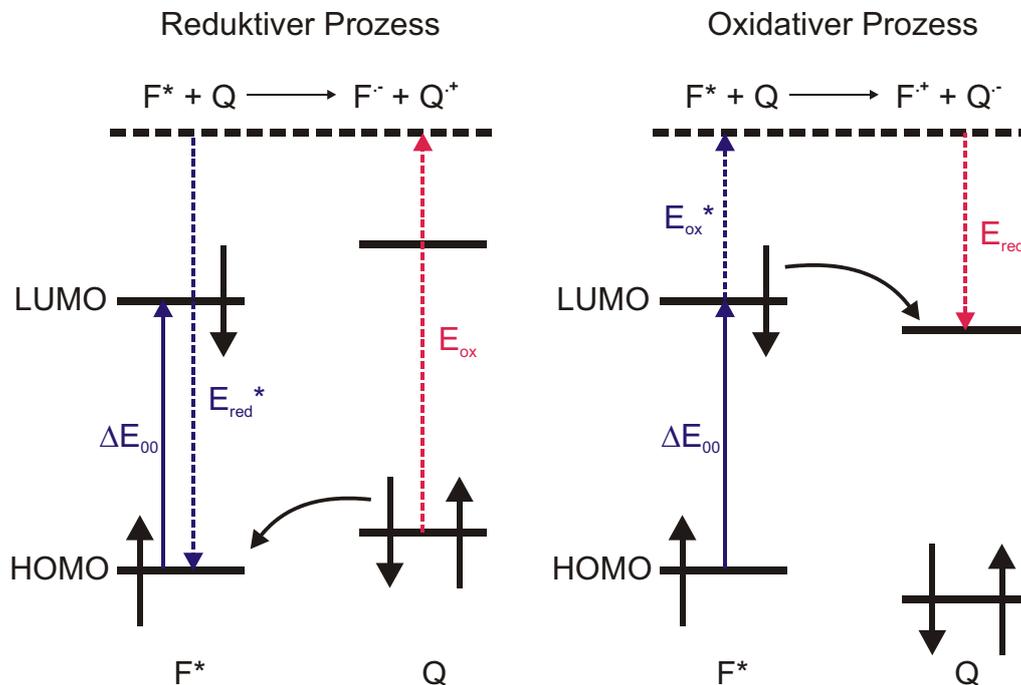


Abbildung 31: Reduktiver (links) und oxidativer (rechts) photoinduzierter Elektronentransfer.

Im reduktiven Prozess agiert der angeregte Fluorophor als Elektronenakzeptor. Liegt das HOMO des angeregten Fluorophors energetisch niedriger als das HOMO des elektronenreichen Quenchers, so kann dieser sein Elektron auf das HOMO des

Fluorophors übertragen. Dabei kommt es zur Bildung eines Radikalanions des Fluorophors und eines Radikalkations des Quenchers. Im oxidativen Prozess agiert dagegen der angeregte Fluorophor als Elektronendonator. Falls das LUMO des Quenchers energetisch niedriger liegt als das LUMO des angeregten Fluorophors, erfolgt der Elektronentransfer aus dem LUMO des Fluorophors in das LUMO der Quenchers. Der Mechanismus des Elektronentransfers hängt von den Oxidations- und Reduktionspotentialen des Grundzustands und des angeregten Zustands ab. Ob ein intramolekularer Elektronentransfer spontan abläuft und nach welchem Mechanismus er bevorzugt abläuft, lässt sich durch die *Rehm-Weller-Gleichung*¹³⁵ abschätzen. Ausgehend von den Redoxpotentialen und der Anregungsenergie ΔE_{00} , die aus dem Absorptionsspektrum des Fluorophors erhalten wird, kann die freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers abgeschätzt werden.

$$\Delta G_{PET}^0 = E_{Ox}^0 - E_{Red}^0 - \Delta E_{00} - \Delta G_{Solv}^0$$

Für einen reduktiven Reaktionspfad gilt: $E_{Ox}^0 = E^0(Q^+/Q)$ und $E_{Red}^0 = E^0(F/F^-)$

Für einen oxidativen Reaktionspfad gilt: $E_{Ox}^0 = E^0(F^+/F)$ und $E_{Red}^0 = E^0(Q/Q^-)$

Der Term ΔG_{Solv}^0 beinhaltet das *Coulomb*-Potential zwischen den beiden ionisierten Verbindungen. In der Regel ist dieser Wert in polaren Solventien wie Acetonitril äußerst klein, sodass er hier in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Mit Hilfe von Literaturwerten der Oxidations- und Reduktionspotentiale von 1,4-Diphenylbutadien¹³⁶ und eines Dansylamids¹³⁷ und einer Anregungsenergie von $\Delta E_{00} = 3.50$ eV ergibt sich aus der *Rehm-Weller-Gleichung* für die *N*-Dansylspirochromophore eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G_{PET}^0 = -30.0$ kJ/mol für eine oxidative und $\Delta G_{PET}^0 = -46.6$ kJ/mol für eine reduktive Löschung der Fluoreszenz. Der *Coulomb*-Term kann aus der Formel

$$\Delta G_{Solv}^0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r_{DA}}$$

berechnet werden. Dabei ist e die Elementarladung eines Elektrons ($1.6022 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ($8.8542 \cdot 10^{-12}$ C V⁻¹ m⁻¹), ϵ_s die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ($\epsilon_s = 37.5$ für MeCN) und r_{DA} der Abstand der beiden Fluorophore ($\sim 5 \cdot 10^{-10}$ m). Daraus ergibt sich für Verbindung **8b** ein Wert ΔG_{Solv}^0 von 0.08 eV. Demnach ergibt sich aus der korrigierten *Rehm-Weller-Gleichung* für die *N*-Dansylspirochromophore eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G_{PET}^0 = -37.7$ kJ/mol für eine oxidative und $\Delta G_{PET}^0 = -54.3$ kJ/mol für eine reduktive Löschung der Fluoreszenz. In unpolaren

Lösungsmitteln wird der *Coulomb*-Term größer, sodass der photoinduzierte Elektronentransfer energetisch zunehmend begünstigt wird. Somit ist eine Fluoreszenzlöschung durch photoinduzierten Elektronentransfer für die *N*-Dansylverbindungen **8a-i** ein wahrscheinlicher strahlungsloser Desaktivierungsmechanismus.

Die Chromophorklasse der 3,5-Diphenylpyrazole sollte nach der *Rehm-Weller*-Gleichung nicht in der Lage sein, die Fluoreszenz der spirocyclischen Chromophore durch einen photoinduzierten Elektronentransfer zu löschen. Durch photophysikalische Untersuchungen soll dies exemplarisch an einem Beispiel gezeigt werden. (Abbildung 32). Allerdings ist die Synthese dieser Verbindung aktuell noch nicht beendet.

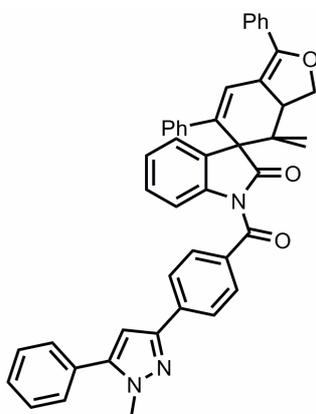
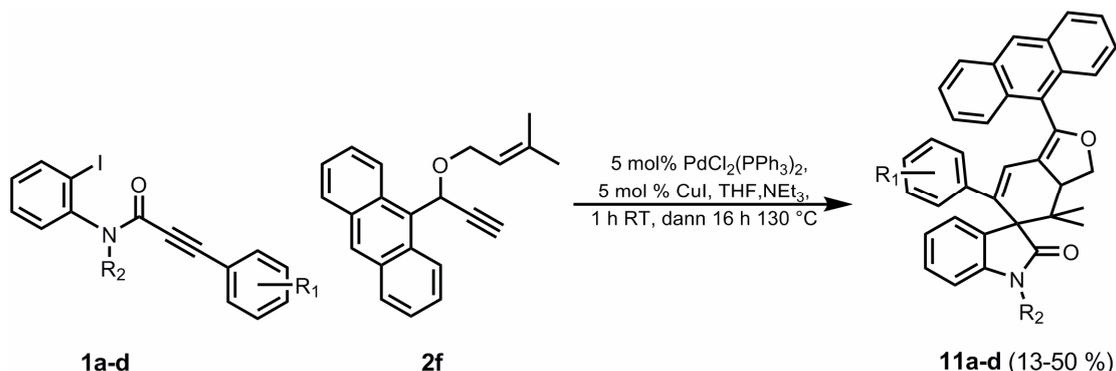


Abbildung 32: Zielstruktur des pyrazolsubstituierten spirocyclischen Chromophors

3.2.5 Synthese und Charakterisierung von Anthrylspirochromophoren

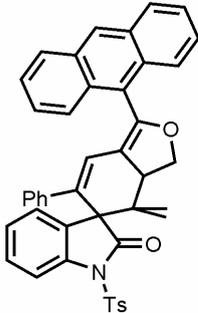
Ausgehend von dem Anthrylpropargylallylether **2f** und den 2-Iodphenylalkinylamiden **1a-d** gelang die Synthese von neuartigen 1-Anthryl-substituierten spirocyclischen Chromophoren **11a-d** (Schema 41). Diese Verbindungen wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen synthetisiert wie die *N*-Dansylspirocyclen **8a-i**.

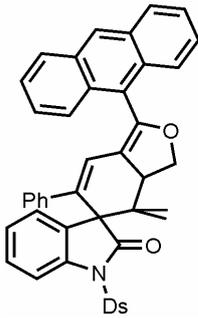
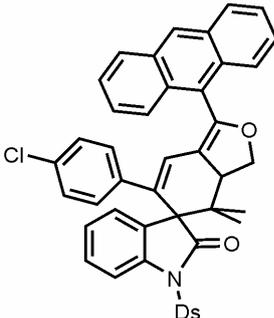
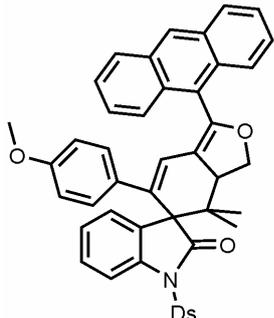


Schema 41: Synthese der Anthrylspiroverbindungen **11a-d**.

Analog zu den *N*-Dansylverbindungen **8a-i** lassen sich die Anthrylverbindungen **11a-d** bei der säulenchromatographischen Aufreinigung in besseren Ausbeuten vom Kieselgel eluieren, wenn das Laufmittel mit 2 Vol% Triethylamin versetzt wird. Nach anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether, wurden die Verbindungen **11a-d** in Ausbeuten von 13-50 % als gelbe Feststoffe erhalten (Tabelle 5). Ähnlich wie alle bereits synthetisierten spirocyclischen Chromophore zeigen die Verbindungen **11a-d** eine intensive Fluoreszenz sowohl in Lösung als auch im Festkörper.

Tabelle 5: Die synthetisierten Anthrylspiroverbindungen **11a-d**.

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
1	1a	2f		11a 50 %

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
2	1b	2f		11b 13 %
3	1c	2f		11c 50 %
4	1d	2f		11d 29 %

Die Strukturen der Anthrylverbindungen **11a-d** wurden mittels diverser NMR-Experimente, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und bestätigt. In den Protonenspektren der Anthrylverbindungen sind neben den typischen Signalen des Spirogerüsts, welche bereits hinreichend diskutiert wurden, weitere charakteristische Resonanzen zu finden. Unter Zuhilfenahme eines H,H-COSY-Spektrums lassen sich die einzelnen Signale zweifelsfrei zuordnen. Die Resonanzen des Phenylrings an der 4-Position des Butadiens erscheinen im Protonenspektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.20 als Dublett, bei δ 6.47 als Triplett und bei δ 6.72 als Triplett. Mit Hilfe dieses Korrelationsspektrums können die Signale des Indolonrings identifiziert werden. Diese finden sich bei Verbindung **11a** bei einer chemischen Verschiebung von jeweils δ 7.29 als Triplett, bei δ 7.37 als Dublett, bei δ 7.46 als überlagertes Signal und bei δ 8.03 ebenfalls als überlagertes Signal wieder. Den Protonen der Tosylgruppe können die beiden Dubletts bei δ 7.14 und δ 7.81 zugeordnet werden (Abbildung 33).

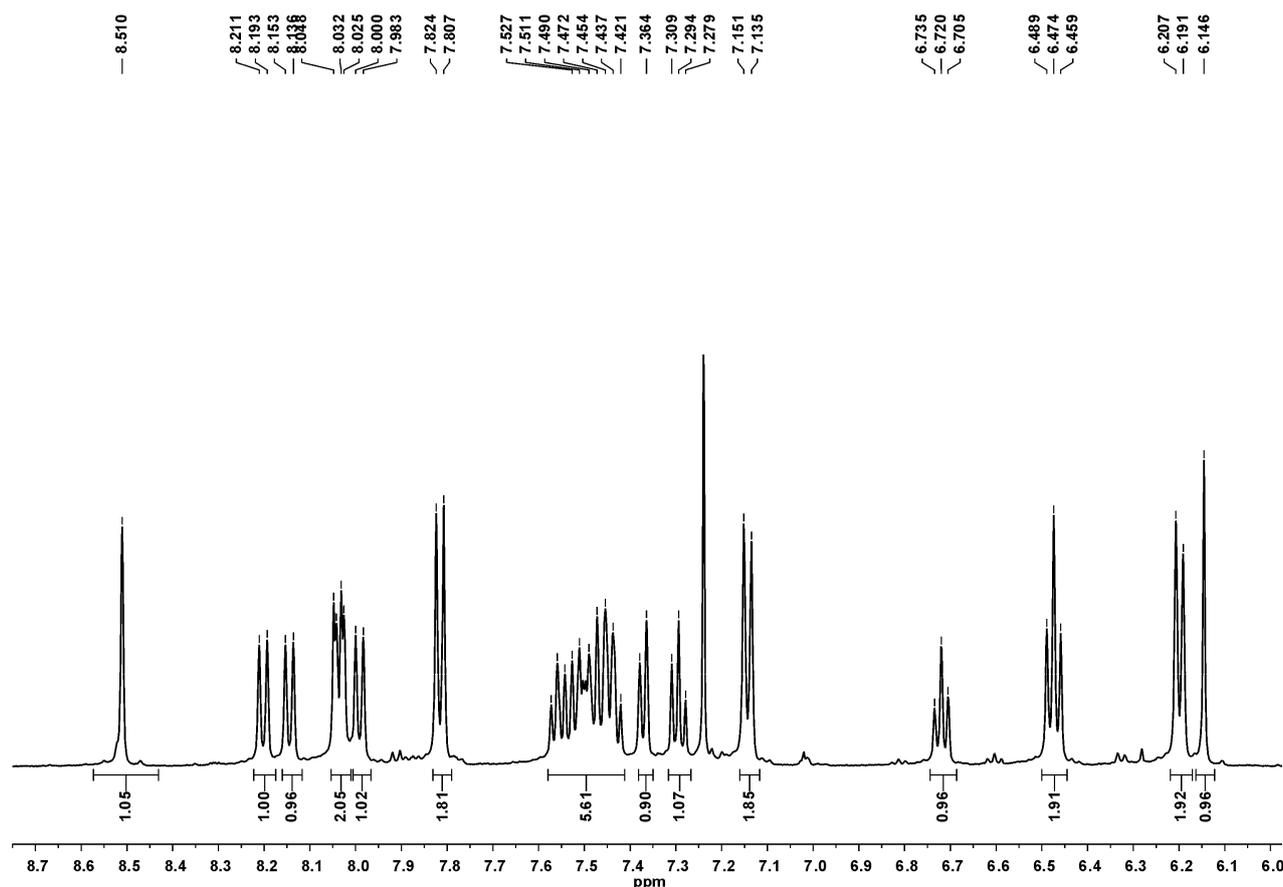


Abbildung 33: Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **11a** aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K und einer Messfrequenz von 500 MHz.

Durch den Einbau in das spirocyclische Grundgerüst sind die Protonen am Anthracensubstituenten nicht mehr paarweise magnetisch äquivalent, sondern spalten in den Kernresonanzspektren einzeln auf. So lässt sich bei Verbindung **11a** das Signal des Protons an der 10-Position des Anthracens als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.51 zweifelsfrei zuordnen. Die Signale der Anthracenprotonen H^1 und H^8 finden sich bei chemischen Verschiebungen von δ 8.14 und δ 8.20 wieder. Die Resonanzen der beiden Protonen H^4 und H^5 erscheinen zum einen bei einer Verschiebung von δ 7.99 als Dublett und zum anderen als ein Dublett bei einer Verschiebung von δ 8.04. Die weiteren Signale der anthracengebundenen Protonen liegen überlagert in einem Bereich von δ 7.42 bis 7.57. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **11a** sind neben den charakteristischen Signalen des Spirogerüsts weitere signifikante Signale zu finden. Die Signale der beiden CH-Gruppen des Tosylsubstituenten sind bei δ 129.8 und bei δ 128.2 lokalisiert. Die drei tertiären Kohlenstoffatome des Phenylrings an der 4-Position des Butadiens erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Verschiebungen von

δ 126.0, von δ 126.3 und von δ 128.1. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in der 10-Position des Anthracens findet sich bei δ 139.3 und die Signale der beiden Anthracenkohlenstoffe C¹ und C⁸ liegen bei δ 125.9 und δ 126.2 (Abbildung 34).

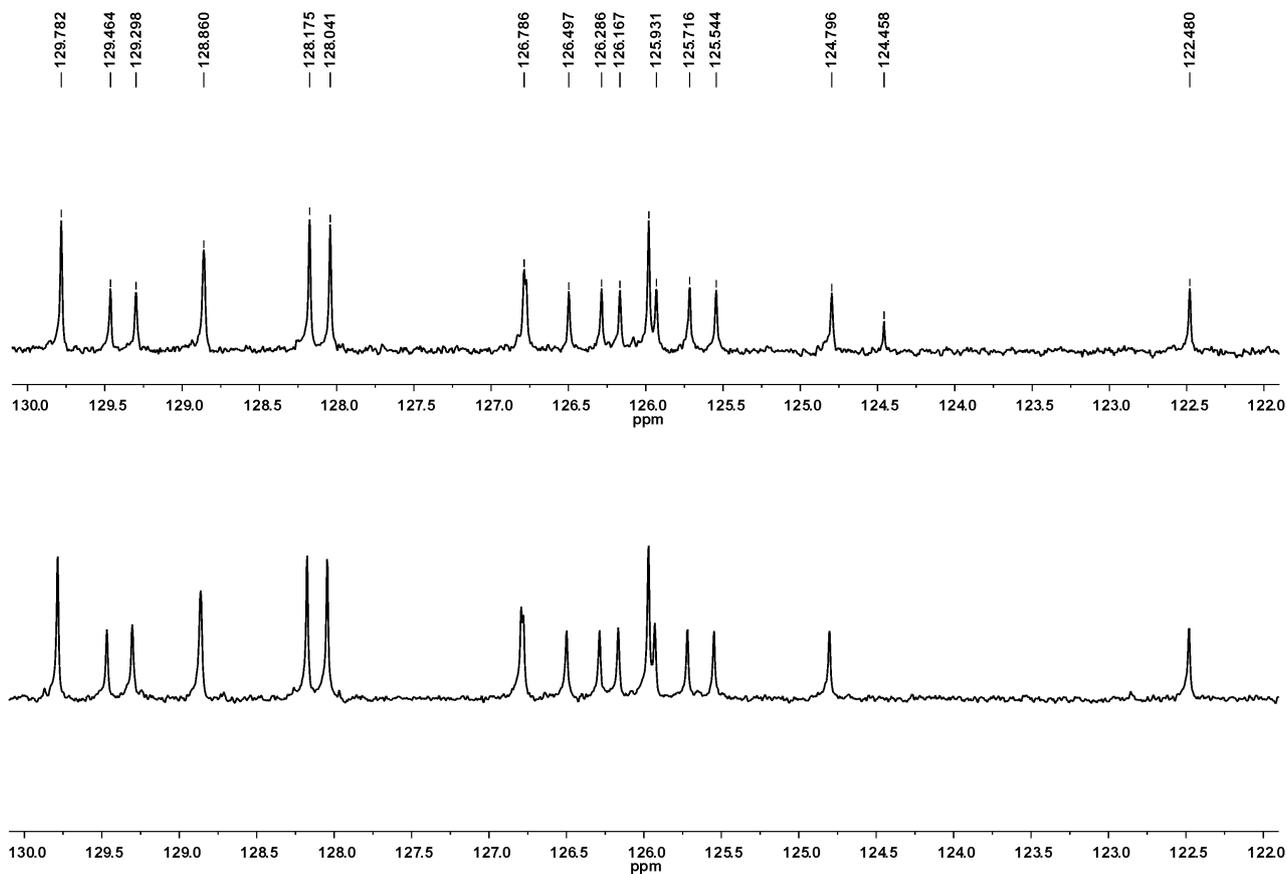


Abbildung 34: Aromatischer Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums (oben) und dem ¹³⁵DEPT-Spektrum (unten) von Verbindung **11a** aufgenommen in CDCl₃ bei 298 K und einer Messfrequenz von 126 MHz.

Die verbleibenden Signale der Anthracenkohlenstoffe wurden nicht weiter zugeordnet .

3.2.6 Photophysikalische Eigenschaften der Anthrylspirochromophore

Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **11a-d** wurden durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Die UV-Spektren dieser Verbindungen weisen allesamt drei Absorptionsmaxima auf. Diese liegen typischerweise im Bereich um 325 nm, 365 nm und 385 nm. In den einzelnen Spektren ist die Schwingungsresolution des Anthracens gut zu erkennen. Die molaren Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich von 10800-22800 L mol⁻¹ cm⁻¹ für die Bande höchster Energie und im Bereich von 6800-14700 L mol⁻¹ cm⁻¹ für das längstwellige Absorptionsmaximum (Abbildung 35).

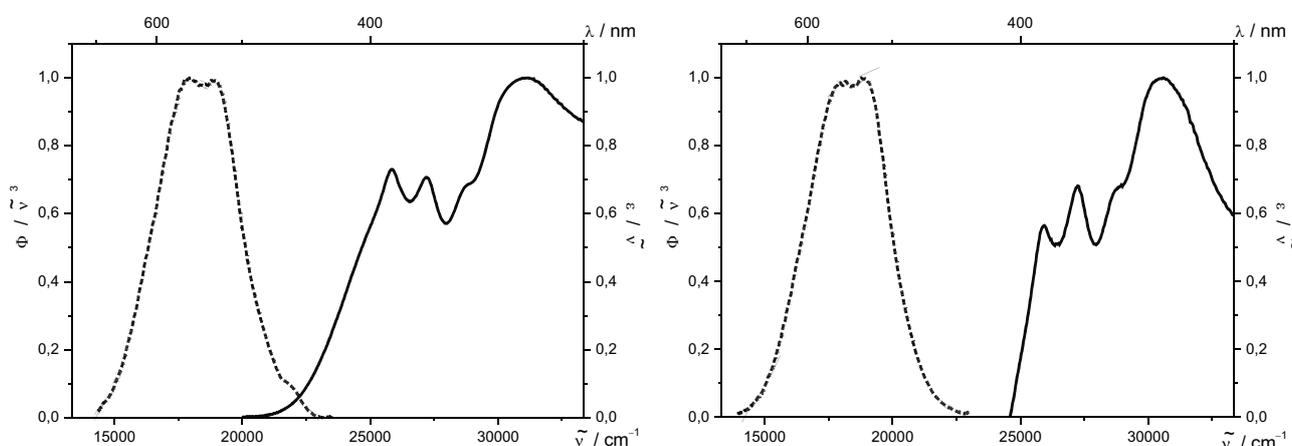


Abbildung 35: UV/Vis- (—) und Emissionsspektrum (---) der Verbindung **11a** (links) und der Verbindung **11b** (rechts) aufgenommen in CH₂Cl₂ bei 298 K.

Im Gegensatz zu den spirocyclischen Verbindungen **8a-i** oder den von *D'Souza* synthetisierten Verbindungen, zeigen die Verbindungen **11a-d** eine intensive gelbe Fluoreszenz. Bisher waren lediglich blaues und grünes Licht emittierende spirocyclische Chromophore bekannt. Besonders auffällig in den Lumineszenzspektren der Anthrylverbindungen ist, dass im Gegensatz zu den UV-Spektren die Feinstruktur des Anthrylsubstituenten fehlt. Stattdessen sind die Emissionsbanden der Verbindungen **11a-d** denen aller bereits bekannter Verbindungen sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass im Vergleich mit den phenylsubstituierten Verbindungen die Emissionsmaxima um 40 nm bathochrom verschoben sind. Die Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **11a-d** liegen allesamt im Bereich um 7000 cm⁻¹ und sind somit in einem typischen Rahmen für spirocyclische Chromophore. Überraschenderweise sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der Anthrylverbindungen unabhängig vom Substitutionsmuster an der Amidfunktionalität mit Werten von 1.4-2.2 % klein (Tabelle 6).

Tabelle 6: Photophysikalische Daten der spirocyclischen Chromophore **11a-d** aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K.

Nr.	Verb.	Absorption λ_{\max} (ϵ) [nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)] ^{a)}	Emission λ_{\max} [nm] ^{a)}	Stokes-Versch. $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^{a)}	Φ [%] ^{b)}
1	11a	321 (17200)	528 557	6800	1.5
		368 (10600)			
		387 (10500)			
2	11b	326 (10800)	523 561	6800	1.8
		366 (7700)			
		385 (6800)			
3	11c	330 (22000)	523 564	6800	1.6
		367 (16700)			
		386 (14700)			
4	11d	327 (22800)	531 558	7200	1.4
		366 (15700)			
		384 (13500)			

^{a)} Aufgenommen in CH₂Cl₂ bei 298K; ^{b)} Bestimmt gegen Coumarin 153 als Standard ($\Phi = 0.38$).

Die Feinstruktur des Anthracens ist lediglich in den UV-Spektren, aber nicht in den Emissionsspektren zu sehen. Deshalb wurde von einem Modellsystem einer Spiroverbindung die Geometrie des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands in einer TD-DFT-Rechnung mit dem B3LYP-Funktional im Programmpaket *Turbomole* optimiert. Als Basis wurde der Doppel- ζ -Basissatz def-SVP gewählt. Dadurch wurden innerhalb der zu Verfügung stehenden 170 Stunden CPU-Zeit verlässliche Ergebnisse erhalten. Die Berechnungen zeigen, dass die beiden an die Butadieneinheit gebundenen Phenylringe im Grundzustand um 28.0° in der 1-Position und um 48.0° in der 4-Position gegenüber der Butadienebene verdreht sind (Abbildung 36). Die Anregung von dem S₀- in den S₁-Zustand bewirkt eine Coplanarisierung der beiden Phenylringe relativ zur Butadienebene. Die entsprechenden Diederwinkel betragen im angeregten Zustand nur noch 14.1° und 28.5°.

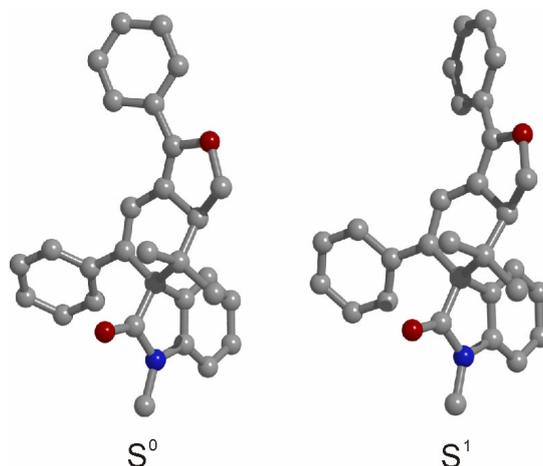


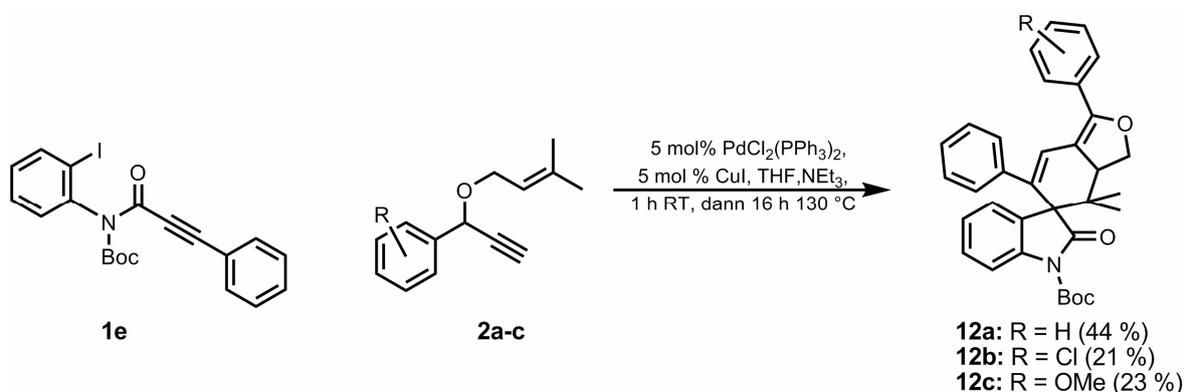
Abbildung 36: Optimierte Struktur des Grundzustands (links) und des ersten angeregten Zustands (rechts) der spirocyclischen Modellverbindung berechnet mit dem B3LYP Funktional und dem def-SVP Basissatz.

Da die beiden Arylsubstituenten im Grundzustand signifikant gegen die Butadienebene verdreht sind, ist die elektronische Kommunikation eingeschränkt. Wird der zentrale Diphenylbutadienchromophor durch die Absorption eines Photons angeregt, so planarisieren die beiden Arylsubstituenten nach Relaxation in den S_1 -Schwingungsgrundzustand mit der Butadienebene. Dies führt zu einer verstärkten Überlappung der π -Orbitale und somit zu einer Verlängerung des π -Systems und zu einer weit bathochrom verschobenen Fluoreszenz. Dies erklärt zudem die Beobachtung, dass stark elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten an den Phenylgruppen der Butadieneinheit in den spirocyclischen Chromophoren die Emissionsspektren stärker beeinflussen als die entsprechenden Absorptionsspektren. Durch Substitution des Phenyl- durch den Anthrylrest verändert sich wegen der zunehmenden Behinderung der Planarisierung das UV/Vis-Spektrum nicht. Allerdings wird durch das ausgedehntere π -System die Planarisierung im angeregten Zustand und damit die Rotverschiebung der Fluoreszenzbande substantiell.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich die angewendete TD-DFT-Methode dazu eignet, die Absorptions- und die Emissionswellenlänge eines spirocyclischen Chromophors im Vorfeld einer Synthese hinreichend genau zu berechnen. Die experimentellen Daten des Modellsystems weisen in Dichlormethan ein Absorptionsmaximum bei 350 nm und ein Emissionsmaximum bei 485 nm auf. Die Gasphasenrechnungen sagen ein Absorptionsmaximum bei 334 nm und ein Emissionsmaximum bei 465 nm voraus. Zudem geht aus der TD-DFT-Rechnung hervor, dass es sich bei der Anregung in den S_1 -Zustand um einen HOMO-LUMO-Übergang handelt.

3.2.7 Synthese und Charakterisierung von *N*-Boc-Spirochromophoren

Ausgehend vom 2-Iodphenylalkinylamid **1e** gelang es spirocyclische Chromophore zu synthetisieren, die am Amidstickstoff mit der säurelabilen Boc-Schutzgruppe versehen sind. Die Bedingungen wurden analog zu den bereits beschriebenen Synthesen gewählt. Um die partielle Entschützung der Boc-Gruppe während der säulenchromatographischen Aufreinigung zu unterbinden war die Zugabe von 2 Vol% Triethylamin zu den jeweiligen Laufmittelgemischen zwingend erforderlich. Die Verbindungen **12a-c** wurden nach der säulenchromatographischen Reinigung als gelbe Feststoffe erhalten, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine intensive türkisgrüne Fluoreszenz aufweisen (Schema 42).



Schema 42: Synthese von *N*-Boc-substituierten spirocyclischen Chromophoren.

Der Strukturbeweis der erhaltenen Verbindungen wurde mit den gängigen Analysemethoden geführt. Die NMR-Spektren der Verbindungen zeigen die für die spirocyclischen Chromophore charakteristischen Signale. Zusätzlich ist im ¹H-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von δ 1.56 ein Singulett mit einem Integralverhältnis von neun Protonen zu sehen, welches den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppe des Boc-Restes zugeordnet werden kann. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint die entsprechende Resonanz dieser Methylgruppen bei δ 28.3. Zusätzlich findet man das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der *tert*-Butylgruppe bei einer Verschiebung von δ 84.3 und die Resonanz des Carboxyl-kohlenstoffs bei einer Verschiebung von δ 153.4 (Abbildung 37).

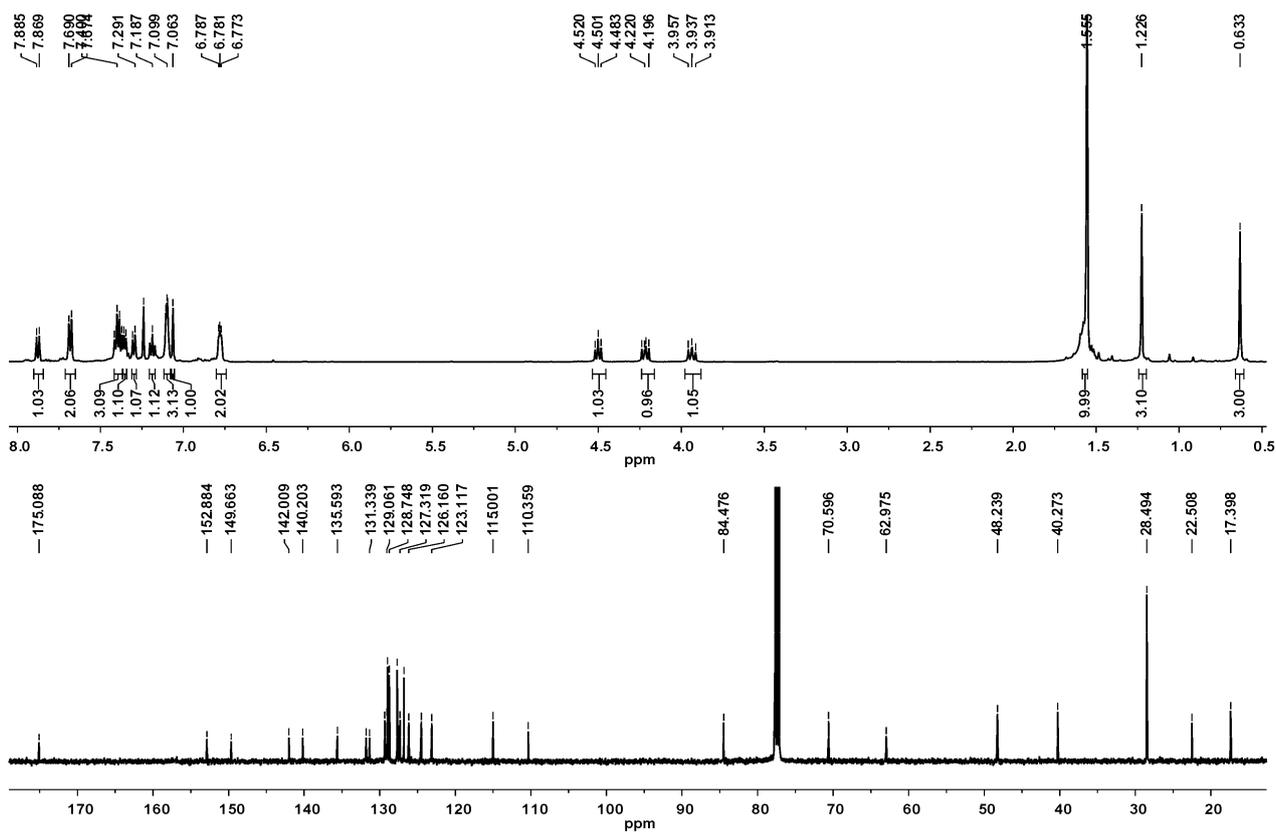


Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, oben) und ¹³C-NMR-Spektrum (126 MHz, unten) der Verbindung 12a aufgenommen in CDCl₃ bei 293 K.

3.2.8 Photophysikalische Eigenschaften der *N*-Boc-Spirochromophore

Zudem wurden die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **12a-c** bestimmt. Die Verbindungen zeigen typischerweise ein Absorptionsmaximum bei ca. 350 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten um $19000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 38). Die Emissionsmaxima der Verbindungen liegen im Bereich von 475 nm und 510 nm mit Stokes-Verschiebungen je nach Substitutionsmuster zwischen $7100\text{-}7700 \text{ cm}^{-1}$. Des Weiteren wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt, die sich in einem Rahmen von 25 % für **12b** und 39 % für **12c** bewegen (Tabelle 7).

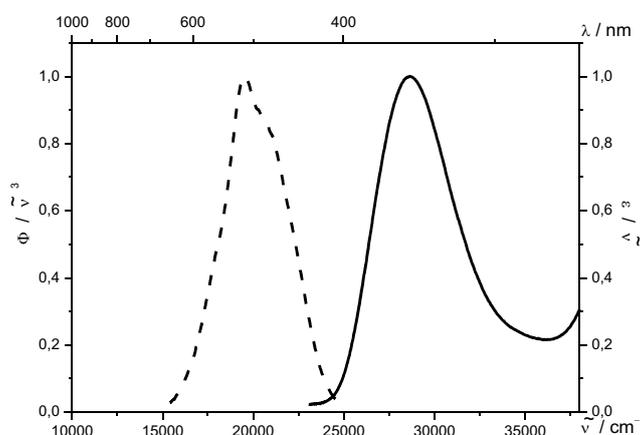


Abbildung 38: Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (---) von Verbindung **12a** aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K.

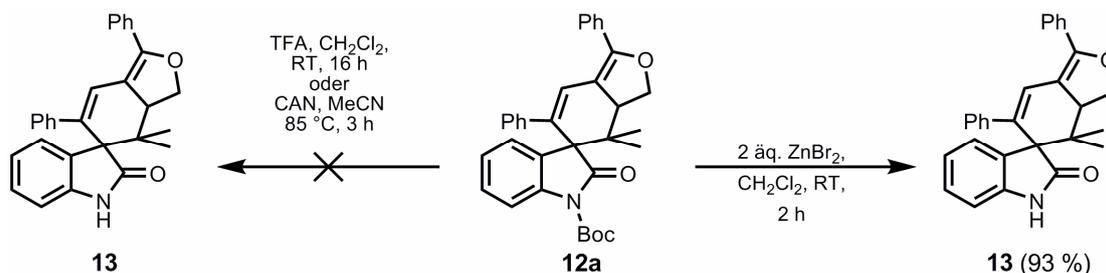
Tabelle 7: Photophysikalische Daten der spirocyclischen Chromophore **12a-c** aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K.

Nr.	Verb.	Absorption λ_{max} (ϵ) [nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] ^{a)}	Emission λ_{max} [nm] ^{a)}	Stokes-Versch. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^{a)}	Φ [%] ^{d)}
1	12a	347 (19100)	470 ^{b)} 510 ^{c)}	7500	30
2	12b	348 (18800)	469 ^{b)} 512 ^{c)}	7100	25
3	12c	350 (18900)	480 ^{b)} 508 ^{c)}	7700	39

^{a)} Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298K; ^{b)} Schulter; ^{c)} Maximum; Bestimmt gegen Chinin in 0.1 M H_2SO_4 als Standard ($\Phi = 0.54$).

3.2.9 Synthese und Charakterisierung von *N*-H-Spirochromophoren

Im Anschluss an die Synthese der Boc-Derivate sollte die Schutzgruppe abgespalten werden, um so den Zugang zu spirocyclischen Chromophoren mit freier Amidfunktionalität zu ermöglichen. Zu Beginn wurde versucht die Boc-Gruppe nach der Standardvorschrift durch Rühren mit vier Äquivalenten Trifluoressigsäure in Dichlormethan, abzuspalten.¹³⁸ Jedoch wurde durch die Zugabe der Säure die Zersetzung der Chromophore beobachtet. Danach wurde versucht, die Boc-Gruppe oxidativ durch die Zugabe von Cerammoniumnitrat (CAN) in Acetonitril zu entfernen.¹³⁹ Doch auch bei diesem Versuch konnte weder die eingesetzte Verbindung **12a** noch das gewünschte *N*-H-Derivat **13** isoliert werden. Ein weiteres literaturbekanntes Entschützungsprotokoll von Boc-Schutzgruppen ist die Verwendung von wasserfreiem Zinkbromid in Dichlormethan bei Raumtemperatur.¹⁴⁰ Unter Verwendung von zwei Äquivalenten Zinkbromid gelang es die Boc-Gruppe der Verbindung **12a** vollständig abzuspalten (Schema 43).



Schema 43: Entschützung des Boc-Spirocyclus **12a**; links: Fehlgeschlagene Versuche mit Trifluoressigsäure und Cerammoniumnitrat; rechts: Erfolgreiche Entschützung mittels ZnBr_2 .

Die Struktur der synthetisierten Verbindung wurde mittels ein- und zweidimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. In dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **13** sind die typischen Signale der spirocyclischen Chromophore zu sehen. Dabei ist das Signal des Protons an der Butadienfunktionalität im Gegensatz zu den *N*-substituierten Verbindungen signifikant tieffeldverschoben und erscheint bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.04. Des Weiteren ist das Signal der *tert*-Butylgruppe der Boc-Gruppe erwartungsgemäß nicht mehr zu sehen. Stattdessen kann bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.33 die Resonanz des Protons der freien Amidgruppe beobachtet werden. Im Kohlenstoffspektrum detektiert man die gleichen Signale wie bei Verbindung **12a**. Auch hier fehlen erwartungsgemäß die charakteristischen Boc-Signale bei δ 28.5 und bei δ 84.5 (Abbildung 39).

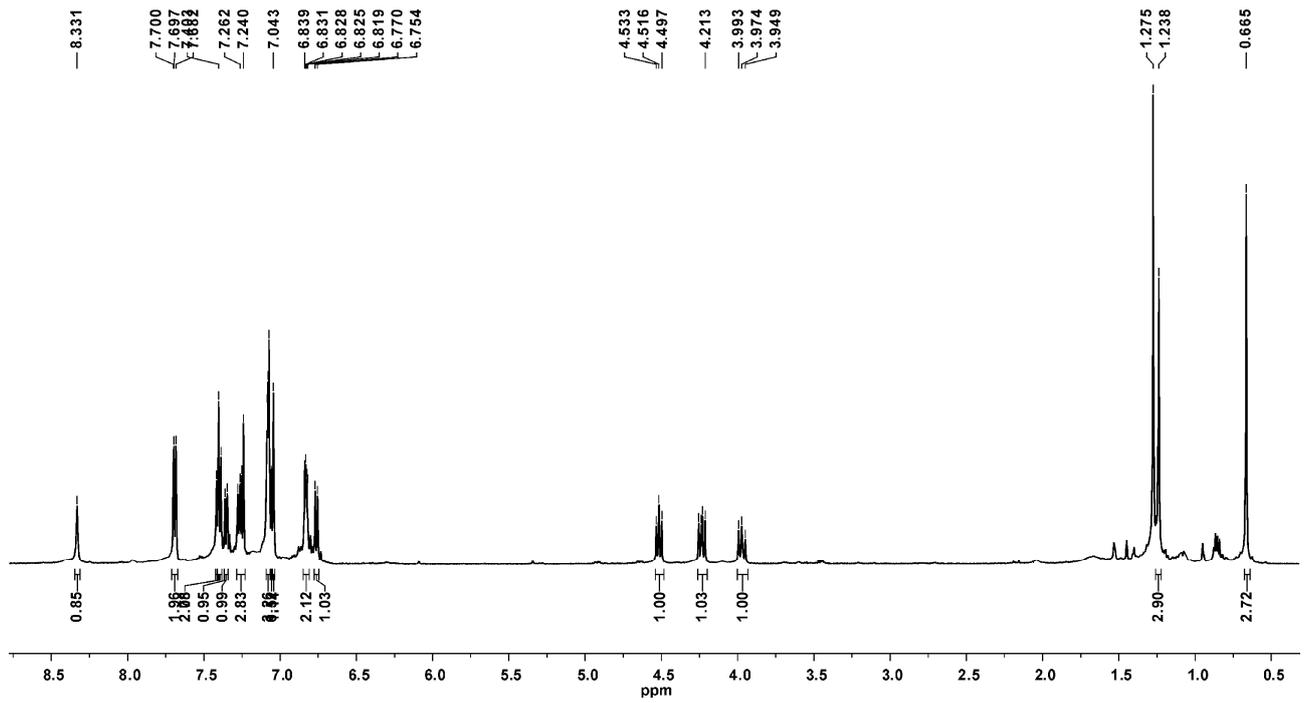


Abbildung 39: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz) der Verbindung **13** aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K.

3.2.10 Photophysikalische Eigenschaften des *N*-H-Spirochromophors

Von Verbindung **13** wurden ebenfalls die photophysikalischen Daten erhoben. In dem in Dichlormethan aufgenommenen UV/VIS-Spektrum ist das Absorptionsmaximum bei 347 nm zu sehen. Der Extinktionskoeffizient liegt mit $19100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im typischen Bereich für einen spirocyclischen Chromophor (Abbildung 40).

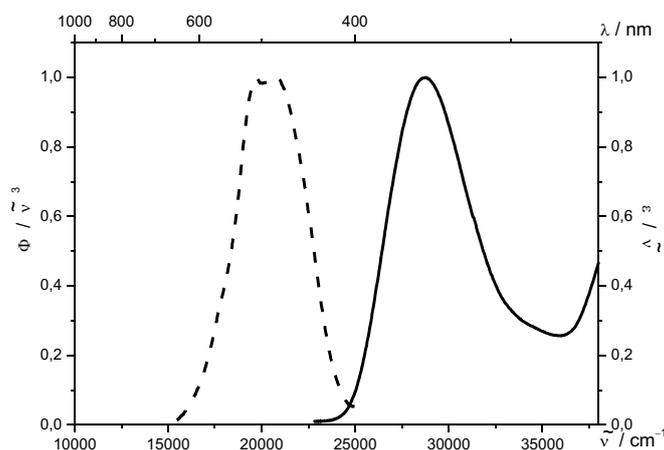
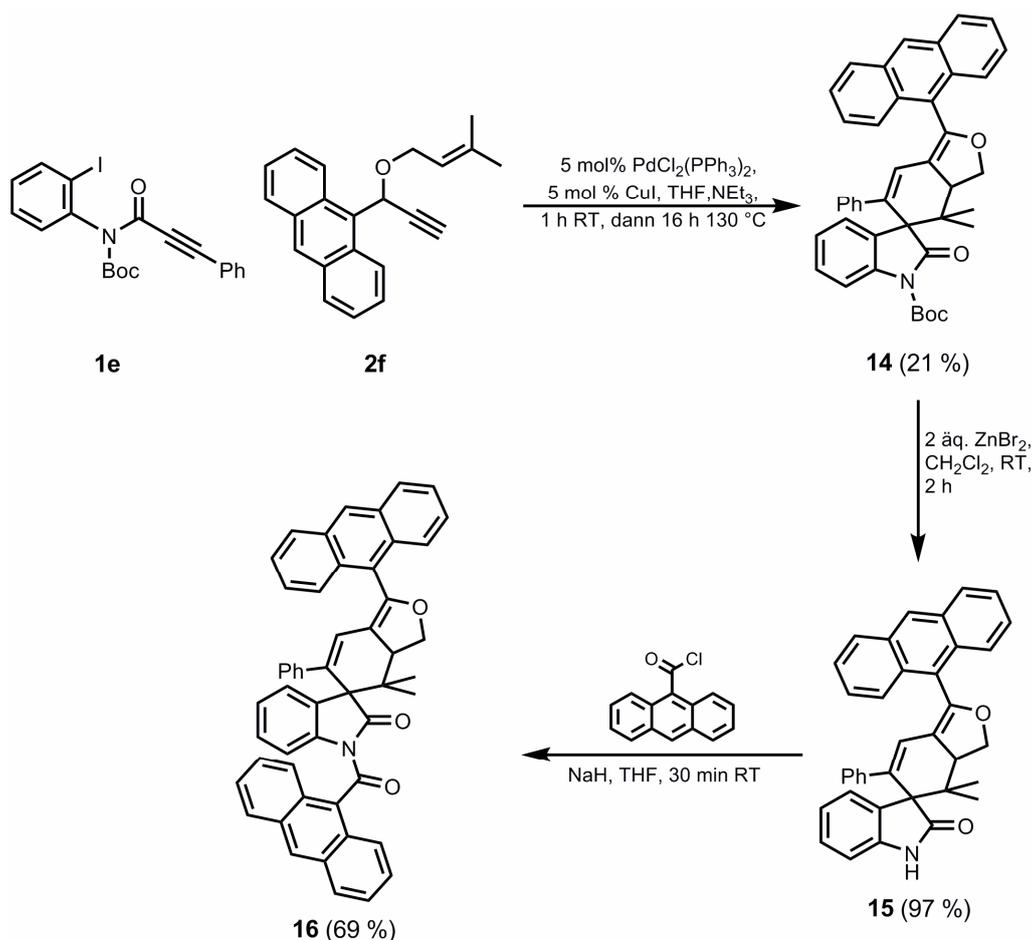


Abbildung 40: Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (---) von Verbindung **13**, aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K.

Das Emissionsmaximum der Verbindung **13** findet sich bei 484 nm und die daraus resultierende *Stokes*-Verschiebung beträgt 8100 cm^{-1} . Die gemessene Quantenausbeute ist mit einem Wert von 30 % in einem ähnlichen Rahmen wie bei der *N*-Boc-Verbindung **12a**.

3.2.11 Lineare Synthese eines spirocyclischen Bichromophors

Aufbauend auf den bisherigen Experimenten wurde in einer dreistufigen Synthese ein spirocyclischer Bichromophor synthetisiert. Zunächst wurde aus dem *N*-Boc-substituierten 2-Iodphenylalkinylamid **1e** und dem Anthrylpropargylallylether **2f** in einer Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion der *N*-Boc-geschützte Chromophor **14** in einer Ausbeute von 21 % erhalten. Dieser wurde im Anschluss durch Reaktion mit Zinkbromid in 97 % Ausbeute in die entsprechende *N*-H-Verbindung **15** übergeführt. Daraufhin wurde die Amidgruppe durch die Reaktion von Verbindung **15** mit 9-Anthracencarbonsäurechlorid in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Natriumhydrid resubstituiert. Der spirocyclische Bichromophor **16**, der eine zentrale Butadieneinheit und zwei Anthracensubstituenten beinhaltet, wurde in einer Ausbeute von 69 % als gelber Feststoff erhalten (Schema 44).



Schema 44: Dreistufige Synthese des Bichromophors **16** ausgehend vom 2-Iodphenylalkinylamid **1e** und dem Anthrylpropargylallylether **2f**.

Die Strukturen der Verbindungen **14**, **15** und **16** wurden mit den gängigen Analysemethoden verifiziert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindungen sind die typischen Signale der spirocyclischen Chromophore zu sehen. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **14** findet man bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.57, in direkter Nachbarschaft der diastereotopen Methylgruppen das Signal der Protonen der *tert*-Butylgruppe der Boc-Gruppe. Zusätzlich zu den charakteristischen Signalen des Dihydrofuranrings zwischen δ 4.22 und δ 4.77 und dem Proton der Butadieneinheit bei δ 6.23 findet sich neben den vielen aromatischen Signalen die Resonanz des Protons an der 10-Position des Anthracens bei δ 8.53 (Abbildung 41).

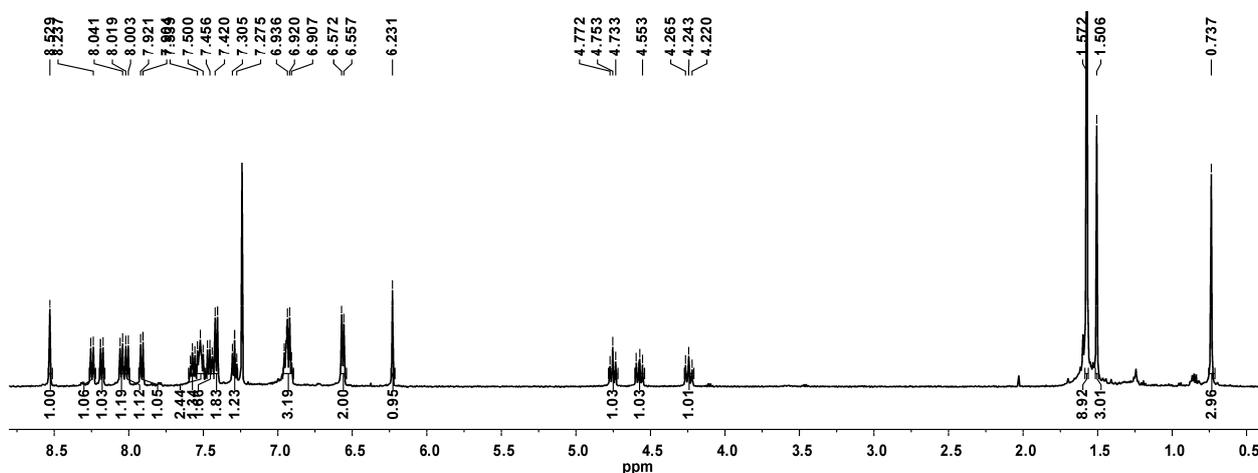


Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz) von Verbindung **14** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15** wird die Resonanz der Boc-Gruppe aus Verbindung **14** nach der Entschützung nicht mehr detektiert. Das aufgenommene Spektrum ist dem von Verbindung **14** sehr ähnlich und zeigt im Wesentlichen die gleiche Anzahl an Signalen bei ähnlichen Verschiebungen (Abbildung 42).

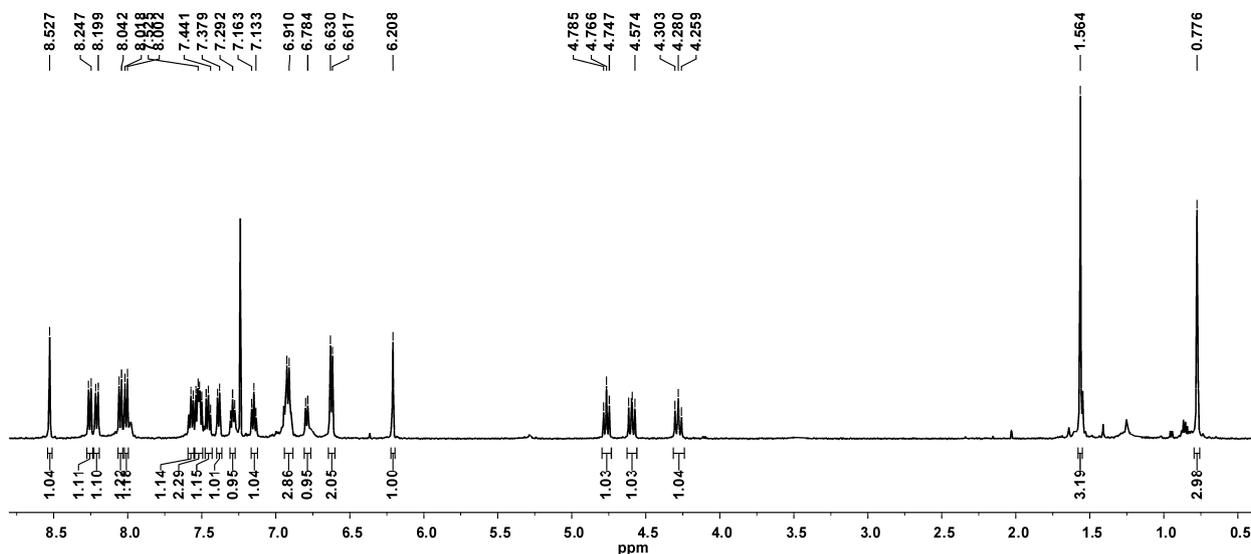


Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz) von Verbindung **15** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

Bedingt durch die Einführung der zweiten Anthracengruppe zeichnet sich das $^1\text{H-NMR}$ der Endverbindung **16** vor allem durch die größere die Anzahl der Signale im aromatischen Bereich aus. Außerdem erfährt das olefinische Proton an der Butadieneinheit verglichen mit den Spektren der Verbindungen **14** und **15**, eine leichte Hochfeldverschiebung. Das Signal dieses Protons findet sich in dem Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.08. Als Evidenz für die Anwesenheit zweier Anthracengruppen im Molekül können die beiden Singulettsignale bei Verschiebungen von δ 8.43 und δ 8.48 herangezogen werden, die den beiden Protonen an den beiden 10-Positionen der Anthrylsubstituenten zugeordnet werden können. Ansonsten zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **16** die typischen Signale eines spirocyclischen Chromophors (Abbildung 43).

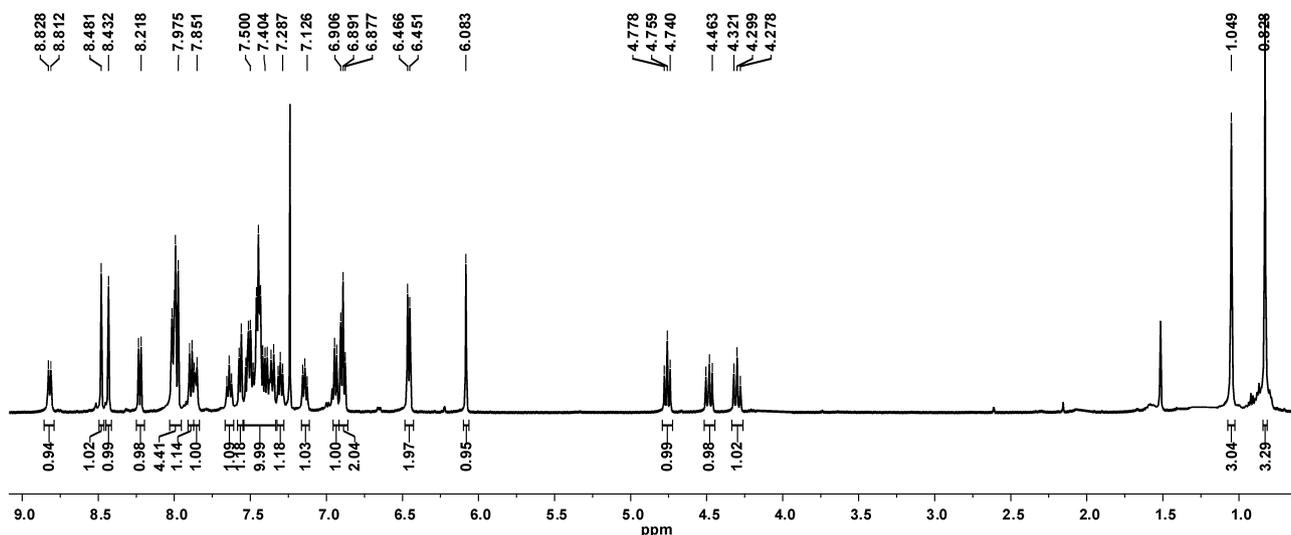


Abbildung 43: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz) von Verbindung **16** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

3.2.12 Photophysikalische Eigenschaften der spirocyclischen Chromophore

Des Weiteren wurden die obigen Verbindungen auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die UV/Vis- und die Emissionsspektren der Verbindungen **14**, **15** und **16** ähneln den Spektren der Anthrylverbindungen **11a-d**. Es sind jeweils drei Absorptionsmaxima bei 320 nm, 367 nm und bei 387 nm zu sehen, welche auf die Feinstruktur des Anthracens zurückzuführen sind. Die molaren Extinktionskoeffizienten der obigen Verbindungen liegen um $10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für das längstwellige Maximum und um $18000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für das Absorptionsmaximum bei höchster Energie. Die Extinktionskoeffizienten sind geringfügig kleiner als die der *N*-Dansyl-Anthrylverbindungen **11a-d**. Die Verbindungen zeigen erwartungsgemäß zwei Emissionsbanden um jeweils 530 nm und 560 nm. Die Stokes-Verschiebungen sind mit Werten von $6500\text{-}7050 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls mit denen der Verbindungen **11a-d** vergleichbar. Die gegen Coumarin 153 bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **14** und **15** sind mit 2.2 bzw. 1.4 % klein, liegen aber in dem für die spirocyclischen Anthrylverbindungen erwarteten Bereich. Die Einführung einer Anthracencarbonsäureamidgruppe hat eine bemerkenswerte weitere Reduktion der Quantenausbeute zur Folge. Durch dieses Strukturelement verringert sich die Quantenausbeute von 1.4 % für Verbindung **15** um den Faktor zehn auf nun 0.1 % für Verbindung **16**.

Tabelle 8: Photophysikalische Daten der spirocyclischen Chromophore **14**, **15** und **16** aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K.

Nr.	Verb.	Absorption λ_{max} (ϵ) [nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] ^a	Emission λ_{max} [nm] ^a	Stokes-Versch. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^a	Φ [%] ^b
1	14	320 (19300)	532	7050	2.2
		367 (10100)			
		387 (10600)			
2	15	318 (18500)	524	6800	1.4
		367 (9500)			
		386 (9200)			
3	16	320 (14300)	520	6500	0.1
		368 (15200)			
		387 (14900)			

^a Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298K; ^b Bestimmt gegen Coumarin 153 als Standard ($\Phi = 0.38$).

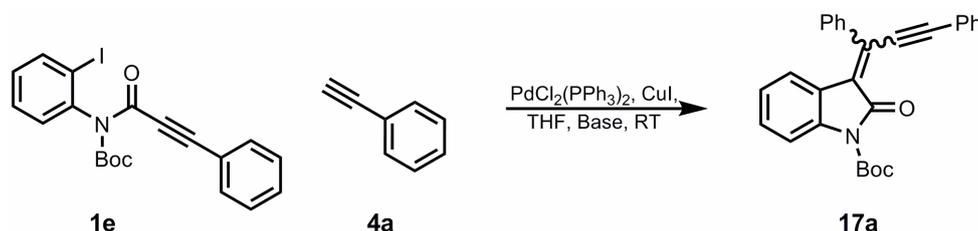
3.2.13 Fazit

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Schritt in der Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion äußerst temperaturempfindlich ist und die besten Ergebnisse bei 130 °C erzielt werden. Außerdem gelang die Synthese von insgesamt zwanzig neuartigen spirocyclischen Mono- bzw. Bichromophoren. Dabei stellte sich heraus, dass der eingebrachte Dansylrest in der Lage ist, den angeregten Zustand des zentralen 1,4-Butadienchromophore durch einen photoinduzierten Elektronentransfer zu löschen, was sich in einer signifikanten Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Systeme widerspiegelt. Erstmalig konnte durch den Einbau eines Anthrylsubstituenten an die Butadieneinheit eine gelbe Emission erzeugt werden. Bisher waren lediglich blau und grün emittierende spirocyclische Verbindungen bekannt. Letztendlich konnte eine modulare Synthesestrategie etabliert werden, die es erlaubt, die spirocyclischen Chromophore nach der Synthese durch die Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Domino-Reaktion weitergehend zu funktionalisieren. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Boc-Schutzgruppe an der Amidfunktionalität leicht abspalten lässt und die entstandene freie Amidgruppe erneut substituiert werden kann.

3.3 Synthese neuartiger Inylidendihydroindolone

3.3.1 Optimierung der Inylidendihydroindolonsynthese

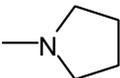
Die Synthese der *N*-Boc geschützten Inylidendihydroindolone kann unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die Bandbreite an tolerierten Aminbasen reicht von sterisch gehinderten Basen wie Diisopropylethylamin (DIPEA bzw. *Hünig* Base) bis hin zu starken Aminbasen wie Diazabicycloundecan (DBU). Bevor mit der Synthese neuartiger *N*-Boc-geschützter Inylidendihydroindolone begonnen wurde, wurde in einer detaillierten Studie anhand eines bekannten Beispiels die optimale Aminbase ermittelt. Bei den einzelnen Optimierungsexperimenten wurden stets 2-Iodphenylalkinylamid **1d**, Phenylacetylen **4a**, 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂, 5 mol% Kupferiodid und absolute entgaste Lösungsmittel und frisch destillierte und getrocknete Aminbasen verwendet (Schema 45). Zudem wurden die Ansätze unter Inertgasbedingungen durchgeführt. Die einzelnen Ansätze wurden allesamt 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss säulenchromatographisch aufgereinigt.



Schema 45: Modellsystem zu Optimierung der Reaktionsbedingungen der Indolonsynthese.

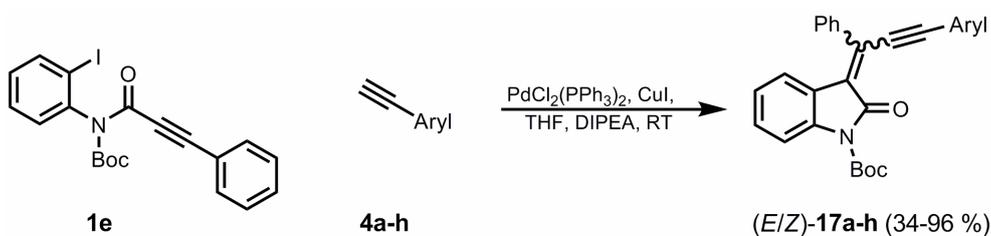
Die Reaktion lieferte unter Verwendung von DIPEA, Triethylamin und *N*-Methylpiperidin ähnliche Ausbeuten, während der Einsatz von DBU und DABCO keinen Umsatz zeigte bzw. die Ausbeute stark minderte (Tabelle 9). Auch die Menge der verwendeten Aminbase spielt nur eine untergeordnete Rolle, da die jeweiligen Ausbeuten in ähnlichen Bereichen liegen. Da Diisopropylethylamin aufgrund des hohen sterischen Anspruchs eine nicht nucleophile Aminbase ist und somit mit dem entstehenden *Michael*-System der Inylidendihydroindolone keine Nebenreaktionen eingehen kann, wurden die weiteren Synthesen unter Verwendung dieser Base durchgeführt.

Tabelle 9: Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen Aminbase in der Synthese der Inylidendihydroindolone.

Nr.	Base	Konz.	Ausbeute
1	NEt ₃	1.05 eq.	85 %
2	NEt ₃	5.00 eq.	96 %
3	DIPEA	2.00 eq.	84 %
4	DIPEA	15.00 eq.	73 %
5	DBU	2.00 eq.	---
6	DABCO	2.00 eq.	20 %
7		2.00 eq.	82 %

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von *N*-Boc-Inylidendihydroindolonen

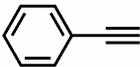
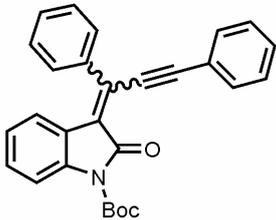
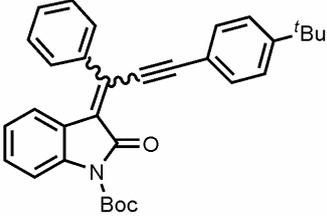
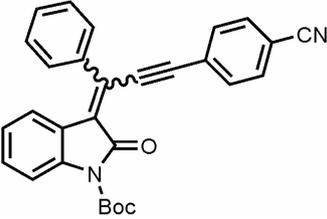
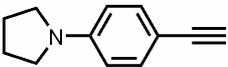
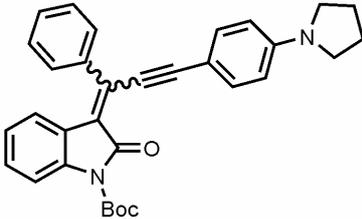
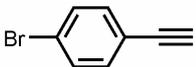
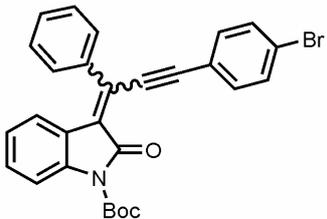
Ausgehend von den Ergebnissen der Optimierungsexperimente wurden insgesamt acht neuartige *N*-Boc-Inylidendihydroindolone in einer Insertions-*Sonogahira*-Sequenz synthetisiert (Schema 46). Die verwendeten Alkine waren entweder kommerziell erhältlich (**4a**, **4b**, **4c**, **4h**) oder wurden zuvor nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert (**4d**,¹⁴¹ **4e**,¹⁴² **4f**,¹⁴³ **4g**¹⁴⁴). Nach beendetem Umsatz wurden die Substanzen säulenchromatographisch gereinigt und bei Bedarf einem weiteren Aufreinigungsschritt durch Umkristallisation aus einem Diethylether/*n*-Hexan Gemisch unterzogen.

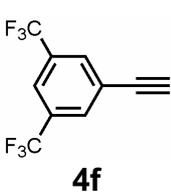
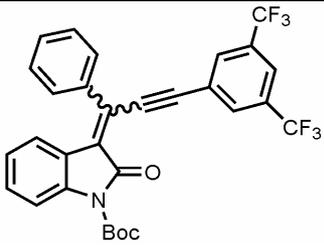
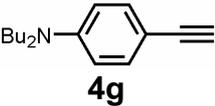
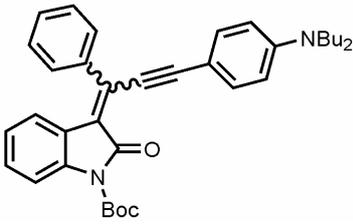
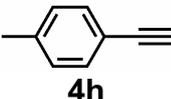
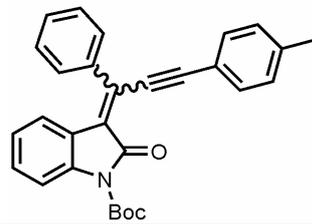
**Schema 46:** Die Synthese der *N*-Boc-Inylidendihydroindolone **17a-h**.

Die *N*-Boc-Inylidendihydroindolone wurden abhängig vom Substitutionsmuster als hellgelbe bis dunkelrote kristalline Feststoffe isoliert, die allesamt eine intensive

Fluoreszenz im Festkörper aufweisen, jedoch in Lösung nicht fluoreszieren. Zudem fallen die Verbindungen bei der obigen Synthese als (*E/Z*)-Gemische an. Durch Variation des Substitutionsmusters wurden zudem die elektronischen und sterischen Einflüsse der Alkylsubstituenten untersucht. Neben dem elektronenneutralen Phenylacetylen wurden sowohl das sehr elektronenreiche terminale Alkin 1-(4-Ethynylphenyl)-pyrrolidin als auch das extrem elektronenarme terminale Alkin 1-Ethynyl-3,5-bis(trifluormethyl)-benzol als Kupplungspartner verwendet (Tabelle 10).

Tabelle 10: Die synthetisierten *N*-Boc-Inlylidendiindolone **17a-h**.

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute (E/Z) ^{a)}
1	1e	 4a	 17a 96 % (62:38)
2	1e	 4b	 17b 75 % (88:12)
3	1e	 4c	 17c 55 % (25:75)
4	1e	 4d	 17d 55 % (50:50)
5	1e	 4e	 17e 69 % (40:60)

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
6	1e	 4f	 17f 87 % (0:100)
7	1e	 4g	 17g 53 % (33:66)
8	1e	 4h	 17h 34 % (97:7)

a) Bestimmt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether

Die Strukturen der synthetisierten Verbindungen **17a-h** wurden alle mittels ein- und zweidimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. Eine typische Interpretation der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der *N*-Boc-Inylidendiindolone wird im Folgenden am Beispiel von Verbindung **17a** diskutiert (Abbildung 44). Wie bereits erwähnt entstehen bei der Synthese sowohl das *E*- als auch das *Z*-Diastereomer von Verbindung **17a**, sodass in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signalsätze vorhanden sind. Neben dem Wasserpeak in Deuteriochloroform bei δ 1.54 finden sich im $^1\text{H-NMR}$ zwei Signale der Methylprotonen H^1 der Boc-Gruppe bei chemischen Verschiebungen von δ 1.59 und bei δ 1.67 (Abbildung 45). Aus dem Integralverhältnis dieser Signale kann das (*E/Z*)-Verhältnis berechnet werden.

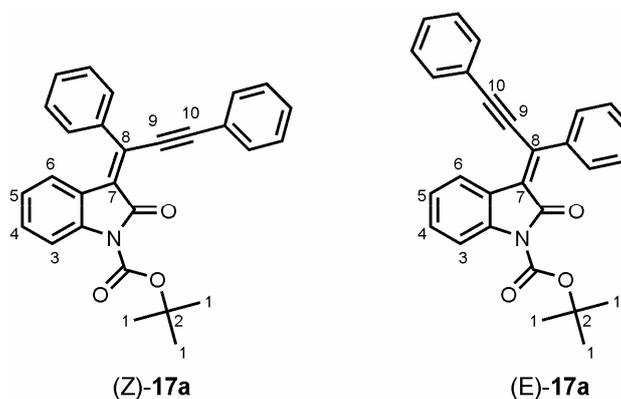


Abbildung 44: Lokantensatz der Verbindung **17a**.

Interessant wird es bei der Zuordnung der vier Indolonprotonen. In Abhängigkeit von der Konfiguration der Doppelbindung erscheint die Resonanz des Protons H^6 entweder bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.50 oder δ 8.57. Dieser Unterschied beruht auf der unterschiedlichen Wirkung des Ringstroms. In der *Z*-Konfiguration befindet sich über dem Proton H^6 eine Phenylgruppe, sodass sich dieses Proton in dem positiv abschirmenden Anisotropiekegel des Aromaten befindet. Daraus resultiert die signifikante Verschiebung hin zu höherem Feld (δ 6.50). In der *E*-Konfiguration befindet sich dagegen über dem Proton eine Alkinfunktionalität. Somit befindet sich das Proton H^6 nun in dem negativ entschirmenden Anisotropiekegel der Alkingruppe was zu einer Tieffeldverschiebung führt (δ 8.57). Zudem befindet sich das Proton H^5 in der (*Z*)-Form ebenfalls im positiv abschirmenden Bereich der Phenylgruppe und es resultiert eine chemische Verschiebung von δ 6.77. Anhand des Integralverhältnisses der beiden Signale für das Proton H^6 kann zudem das Diastereomerenverhältnis bestimmt werden. Im vorliegenden Fall von Verbindung **17a** beträgt es 62:38 zugunsten der (*E*)-Konfiguration.

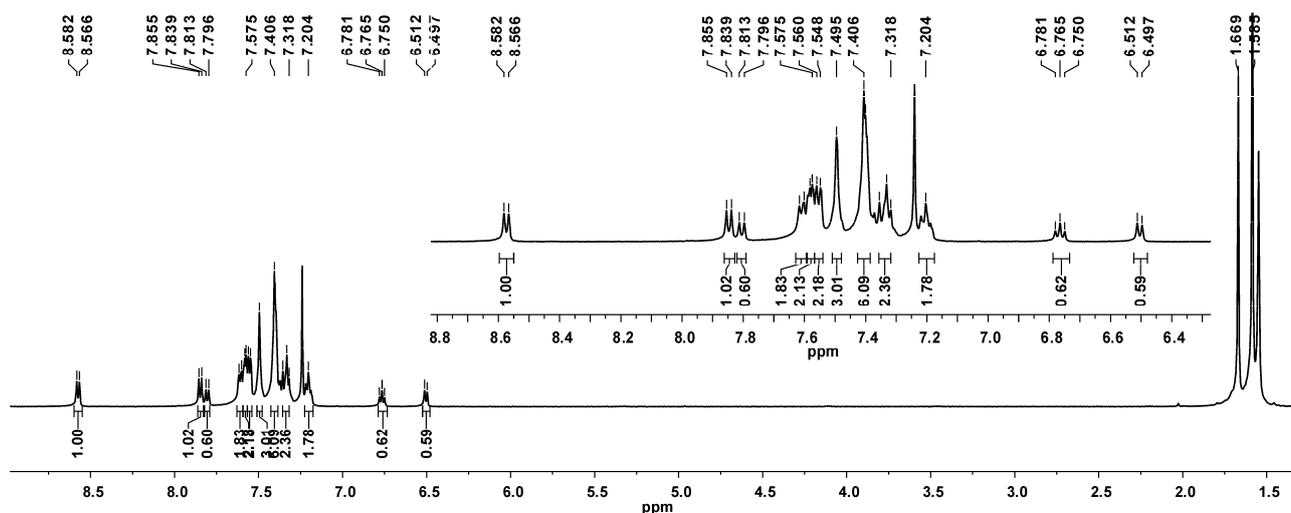


Abbildung 45: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz) von (*E/Z*)-**17a** aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K.

In dem $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **17a** lässt sich außerdem das Signal bei δ 7.85 dem Proton H^3 der (*E*)- und das leicht tieffeldverschobene Signal bei δ 7.80 der (*Z*)-Form zuordnen. Die weiteren aromatischen Signale finden sich bei chemischen Verschiebungen von δ 7.20-7.62 ppm und sind vollständig überlagert, sodass keine eindeutige Zuordnung möglich ist. In den Kohlenstoffspektren der Verbindung **17a** findet man die Resonanzen der *tert*-Butylkohlenstoffatome der (*E*)-Form bei chemischen Verschiebungen von δ 28.3 und bei δ 84.4 und die der entsprechenden (*Z*)-Form bei Verschiebungen von δ 28.4 und δ 84.4 (Abbildung 46). Gut zu erkennen sind ebenfalls die quartären Signale der

Alkinkohlenstoffe C⁹ bei Verschiebungen von δ 91.7 und von δ 91.8 und der Kohlenstoffe C¹⁰ bei δ 106.9 und bei δ 107.5, wobei hier keine exakte Zuordnung zu einem bestimmten Diastereomer vorgenommen werden kann. Unter Zuhilfenahme eines HMQC-Spektrums lassen sich aus den Zuordnungen der Protonensignale die entsprechenden Resonanzen der Indolonkohlenstoffe bestimmen. So verursacht das Kohlenstoffatom (*E*)-C⁶ das Signal bei einer Verschiebung von δ 123.4 und das entsprechende Atom (*Z*)-C⁶ das Signal bei δ 123.3. Analog kann die Resonanz von (*E*)-C⁵ dem Signal bei δ 124.0 und die Resonanz von (*Z*)-C⁵ dem Signal bei δ 123.6 zugeordnet werden.

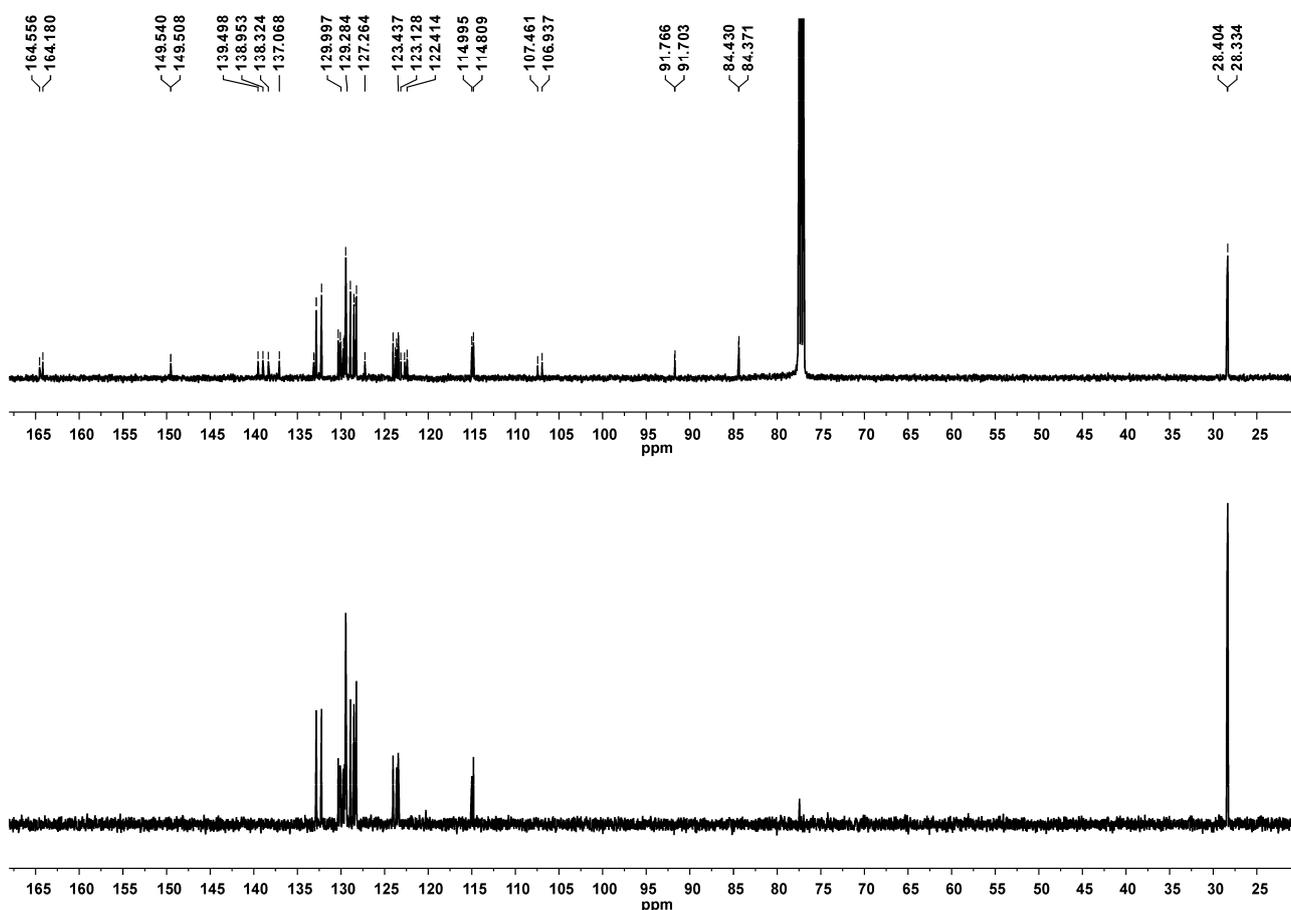


Abbildung 46: Oben: ¹³C-NMR Spektrum (126 MHz) von (*E/Z*)-**17a**; Unten: 135-DEPT Spektrum von (*E/Z*)-**17a** aufgenommen in CDCl₃ bei 298 K.

Des Weiteren gelang es von Verbindung (*E*)-**17a** einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall zu erhalten. Die vermuteten Strukturen der Verbindungen **17a-h** konnten durch diese Messung zweifelsfrei bestätigt werden (Abbildung 47). Der Diederwinkel C²-C³-C⁴-C⁵ beträgt 179.1° und die Alkinfunktionalität befindet sich somit direkt über dem Indolonkohlenstoffatom C¹³, was bereits durch die Auswertung der NMR-Spektren angenommen wurde. Der Abstand der Protonen, welche an die Atome C¹³ und

C^{32} gebunden sind beträgt 2.45 Å. Die Bindungslängen C^3-C^4 und C^5-C^6 betragen 1.36 Å und 1.20 Å und liegen somit im typischen Bereich für Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel- bzw. Dreifachbindungen.

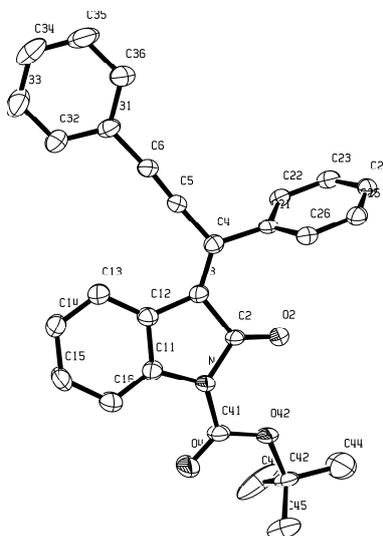


Abbildung 47: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von Verbindung (*E*)-**17a**

Durch mehrfache Umkristallisation von Verbindung **17a** konnte eine geringe Menge des reinen (*E*)-Isomers isoliert werden. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Diastereomergemischs und dem der reinen (*E*)-Komponente veranschaulicht deutlich die unterschiedliche chemische Verschiebung der Indolonprotonen (Abbildung 48).

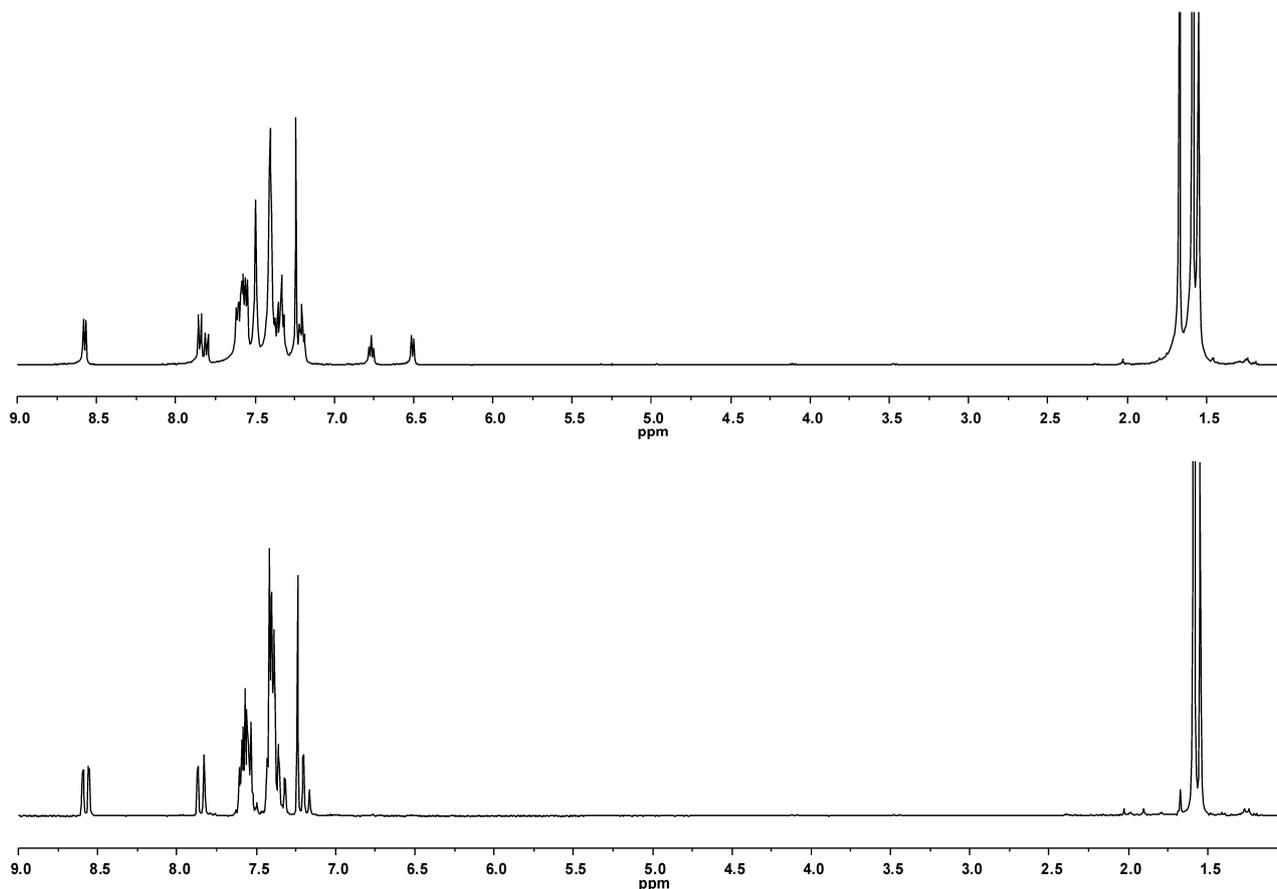
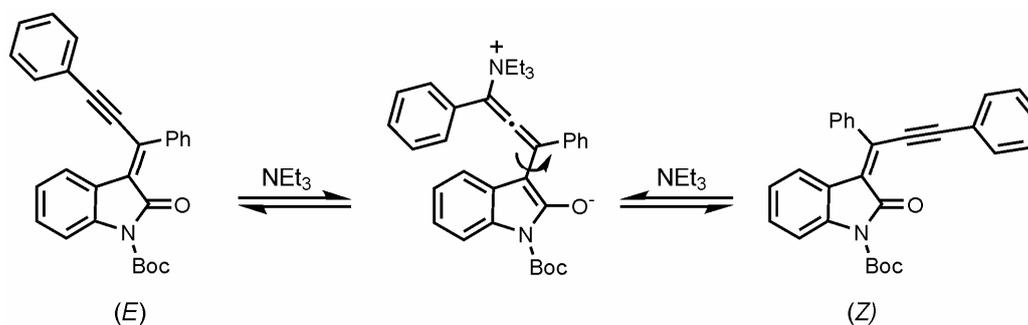


Abbildung 48: Oben: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz) von (E/Z) -17a; Unten: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (200 MHz) von (E) -17a aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K.

Im Anschluss wurde untersucht auf welcher Stufe der Insertions-*Sonogashira*-Sequenz die Isomerisierung stattfindet. Ein denkbares Szenario ist die selektive *syn*-Addition des Palladiums im Katalysezyklus und die ausschließliche Bildung des (E) -Diastereomers. Da im Reaktionsgemisch ein Überschuss an Aminbase vorhanden ist, könnte diese in einer reversiblen *Michael*-Addition an die Dreifachbindung addieren und so zur Isomerisierung führen (Schema 47).



Schema 47: Denkbare Isomerisierung der Doppelbindung durch eine reversible *Michael*-Addition des Triethylamins an die Dreifachbindung.

Um diese These genauer zu untersuchen, wurde auf einer chiralen Cyclodextrinsäule von sowohl dem Diastereomergemisch (*E/Z*)-**17a** als auch von der reinen Substanz (*E*)-**17a** ein HPL-Chromatogramm aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch von *n*-Hexan/2-Propanol 95:5 konnte eine Trennung der beiden Diastereomere erreicht werden. Daraufhin wurde die Verbindung (*E*)-**17a** über Nacht in einem Gemisch aus THF und Triethylamin (1:1) unter Rückfluss erhitzt und erneut vermessen. Entgegen den Erwartungen konnte die Bildung der (*Z*)-Form nicht beobachtet werden und das Chromatogramm blieb verglichen mit der Vormessung unverändert (Abbildung 49).

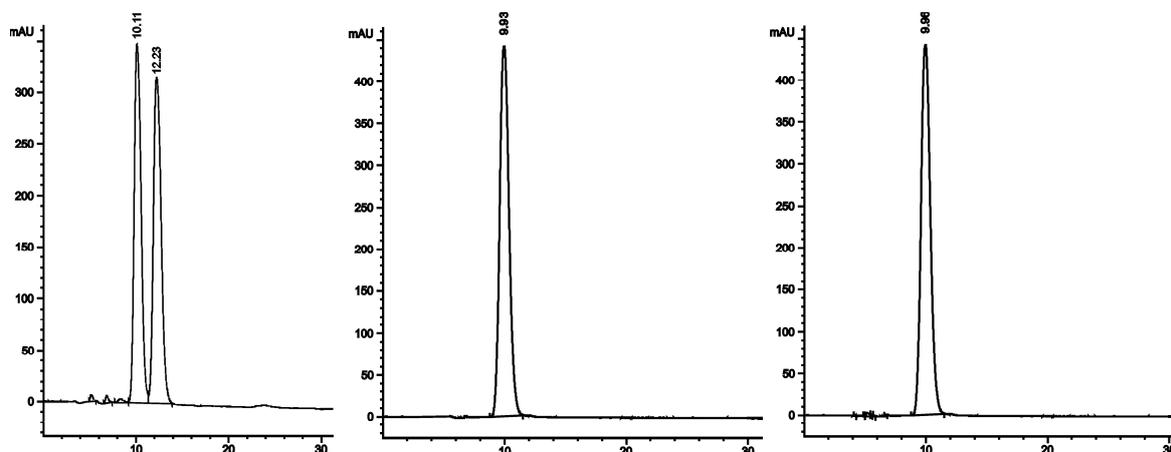


Abbildung 49: Links: HPL-Chromatogramm von (*E/Z*)-**17a**; Mitte: HPL-Chromatogramm von (*E*)-**17a**; Rechts: HPL-Chromatogramm von (*E*)-**17a** nach Erhitzen in THF/ NEt_3 .

Anhand dieser Untersuchungen kann die im Anschluss an die Insertions-*Sonogashira*-Sequenz auftretende basenvermittelte Isomerisierung durch eine reversible *Michael*-Addition ausgeschlossen werden. Somit muss die Isomerisierung während der Palladiumkatalyse erfolgen. Das ist jedoch ungewöhnlich, da Palladium selektiv *syn*-Insertionen und *syn*-Eliminierungen eingeht.¹⁴⁵ Daher wurden in DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und dem LANL2DZ-Basissatz die relevanten Palladiumspezies berechnet, die für einen eventuellen Isomerisierungsschritt während der Katalyse in Frage kommen. Mit dem Doppel- ζ -LosAlamos-Basissatz LANL2DZ werden bei der Berechnung von Übergangsmetallkomplexen akurate Geometrien erhalten. Durch das implementierte Effektive-Kern-Potential für Palladium¹⁴⁶ (*Effective Core Potential, ECP*) ist die beanspruchte Rechnerzeit, verglichen mit den *Pople'schen* Basissätzen, gering. Die berechneten Verbindungen sind zum einen die beiden Vinylpalladium^{II}-Spezies, die direkt nach der Insertion des Palladiums in die Dreifachbindung entstehen, und zum anderen die beiden analogen Vinylpalladium-Verbindungen, die nach der Transmetallierung der

Alkingruppen vorliegen. Den Berechnungen zufolge führt eine Isomerisierung der initial gebildeten *syn*-Vinylpalladium^{II}-Spezies zu der entsprechenden *anti*-Form zu einem Energiegewinn von 29.3 kJ/mol. Nach der Transmetallierung, bei der das Iodid gegen den Phenylacetylenrest ersetzt wird, ist eine Isomerisierung auf dieser Stufe sogar um 53.5 kJ/mol gegenüber der ursprünglichen *syn*-Form stabilisiert. Diese Werte liefern lediglich einen Hinweis, dass der jeweilige *anti*-Komplex thermodynamisch stabiler als der *syn*-Komplex ist. Um genauere Aussagen über die Höhe der Barriere treffen zu können, mit der gegebenenfalls das beobachtete (*E/Z*)-Verhältnis erklärt werden könnte, müsste die Berechnung der jeweiligen Übergangszustände bzw. des kompletten Katalysezyklus erfolgen. Diese Berechnungen konnten jedoch nicht rechtzeitig beendet werden. Anhand der HPLC-Experimente und den Ergebnissen der Rechnungen tritt die Isomerisierung wahrscheinlich auf Stufe der Vinylpalladium^{II}-Spezies auf. Die signifikante Stabilisierung der *anti*-Form gegenüber der ursprünglich gebildeten *syn*-Spezies kann durch eine chelatisierende Wechselwirkung des Indolonsauerstoffs mit dem Palladium erklärt werden (Abbildung 50).

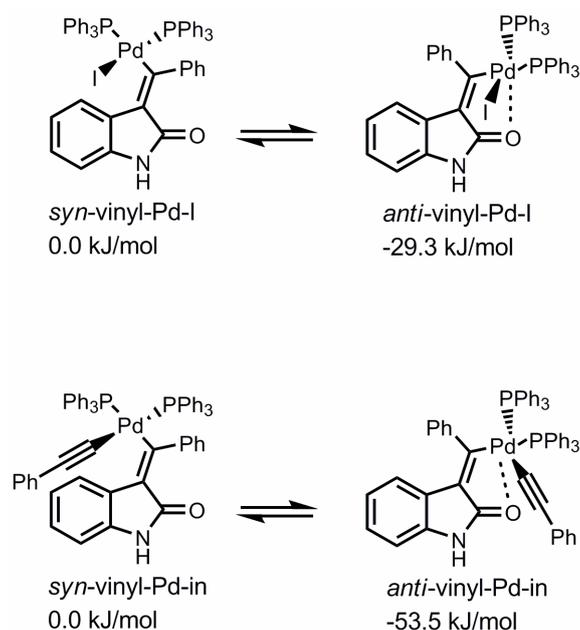


Abbildung 50: Die berechneten Intermediate bei der palladiumkatalysierten Synthese der Inylidendihydroindolone.

3.3.3 Photophysikalische Eigenschaften der *N*-Boc-Inylidendihydroindolone

Wie bereits erwähnt zeigen alle synthetisierten *N*-Boc-Indolone **17a-h** eine intensive Fluoreszenz im Festkörper, jedoch keinerlei Fluoreszenz in Lösung. Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen zeigen typischerweise ein Absorptionsmaximum im Bereich von 520 bis 570 nm bei Extinktionskoeffizienten von 11300-24100 L mol⁻¹ cm⁻¹. Die Einführung eines starken Donorsubstituenten wie der Pyrrolidinrest bei Verbindung **17d** oder die *N,N*-Dibutylaminogruppe bei Verbindung **17g** bewirkt eine signifikante bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 485 nm und eine Zunahme der Extinktionskoeffizienten (Hyperchromie). Die Emissionsmaxima liegen im Bereich von 533 bis 635 nm, wobei die beiden starken Donorgruppen die stärkste Rotverschiebung verursachen. Erstaunlicherweise verursachen die Alkylsubstituenten in den Verbindungen **17b** und **17h**, verglichen mit den Daten der unsubstituierten Verbindung **17a**, eine erwartungsgemäß kleine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, bewirken aber in den Emissionspektren eine signifikante Blauverschiebung des Fluoreszenzmaximums. Dagegen ist der Einfluss der stark elektronenziehenden Nitril- und 3,5-Bistrifluormethylsubstituenten auf die Absorptionsspektren nur gering. Verglichen mit den Werten von **17a** bewirkt der Einbau der Akzeptoren eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um lediglich 5-7 nm und des Emissionsmaximums um 5-18 nm.

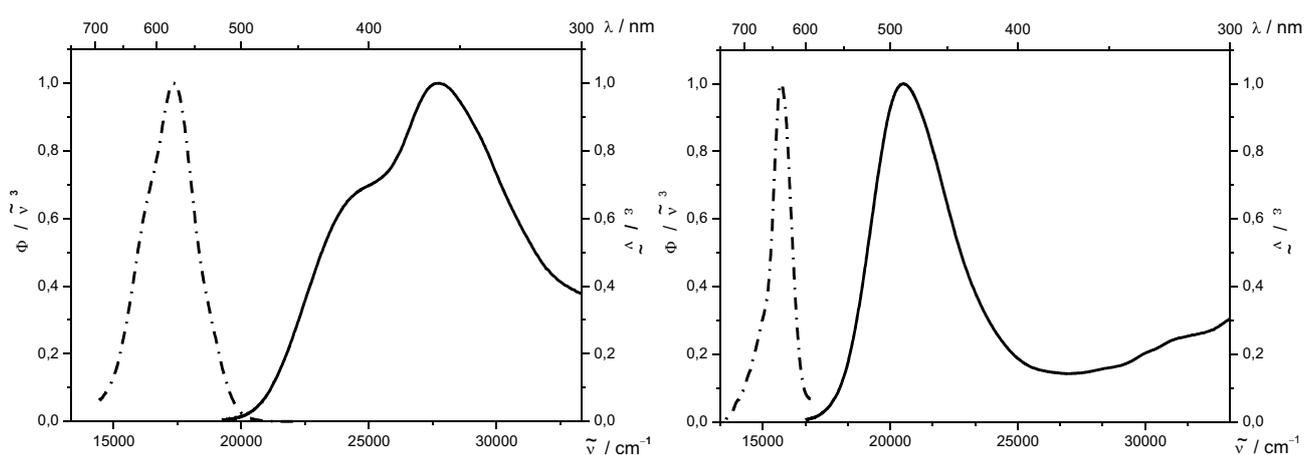


Abbildung 51: Links: UV/Vis- (—) und Emissionsspektrum (----) von **17a**; Rechts: UV/Vis- (—) und Emissionsspektrum (----) von **17g**; Aufgenommen in CH₂Cl₂ bei 298 K.

Erwartungsgemäß sind die Stokes-Verschiebungen bei den donorsubstituierten Verbindungen **17d** und **17g** mit Werten um 5000 cm⁻¹ am geringsten. Die größten Stokes-

Verschiebungen werden bei den Verbindungen beobachtet, die keine Substituenten am Phenylring tragen (**17a**) und bei denjenigen, die mit starken Elektronenakzeptoren substituiert sind (**17c** und **17f**) (Tabelle 11).

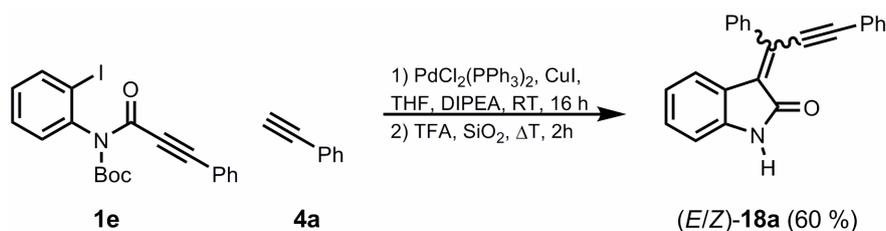
Tabelle 11: Photophysikalische Daten der *N*-Boc-Indolone **17a-h**.

	Verb.	λ_{\max} Abs. ^{a)} [nm]	ϵ ^{a)} [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} Em. ^{b)} [nm]	Stokes- Verschiebung
1	17a	358	11300	572	10500
2	17b	369	16700	533	8300
3	17c	351	24100	567	10900
4	17d	482	75400	632	5000
5	17e	360	16900	560	9900
6	17f	353	21600	554	10300
7	17g	485	29400	635	4900
8	17h	368	15300	520	8000

^{a)} Gemessen in Dichlormethan bei 298 K; ^{b)} Gemessen als Film auf Objektträger

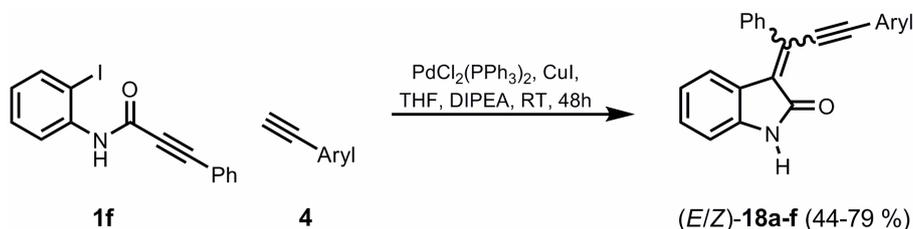
3.3.4 Synthese und Charakterisierung von *N*-H-Inylidendihydroindolonen

Im Anschluss an die Synthese der *N*-Boc-Derivate **17** sollten die entsprechenden ungeschützten Verbindungen durch Abspaltung der Boc-Gruppe erhalten werden. Zunächst wurde die Substanz **17a** mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt, worauf das gewünschte Produkt **18a** in moderater Ausbeute erhalten wurde. Ein weiteres literaturbekanntes Protokoll ist die kieselgelunterstützte Abspaltung der Boc-Gruppe unter Mikrowellenbestrahlung.¹⁴⁷ Diese Durchführung führt bei Verbindung **17a** zu einer partiellen Entschützung in einer Ausbeute von 22 %. Das beste Ergebnis wurde erzielt, indem die Verbindung **17a**, ähnlich zu dem Protokoll von *Wensbo*,¹⁴⁸ auf im Vorfeld mit 5 % Trifluoressigsäure versetztes Kieselgel adsorbiert wurde und im Anschluss zwei Stunden lang auf 100 °C erhitzt wurde. Dabei konnte die Boc-Gruppe nahezu quantitativ abgespalten werden. Führt man zunächst die Synthese des *N*-Boc-Derivats **17a** ausgehend von dem 2-Iodphenylalkinylamid **1e** und Phenylacetylen unter den bekannten Bedingungen durch und schließt direkt die oben beschriebene Entschützung mittels Erhitzen auf saurem Kieselgel an, erhält man das gewünschte Produkt **18a** in einer Gesamtausbeute von 60 %. Dieses liegt wie die Verbindungen **17a** als (*E/Z*)-Gemisch vor (Schema 48).



Schema 48: Synthese des unsubstituierten Inylidendihydroindolons **18a** durch direkte Entschützung.

In einem weiteren Versuch konnte gezeigt werden, dass die *N*-unsubstituierten Inylidendihydroindolone direkt aus dem 2-Iodphenylalkinylamid **1f** und einem terminalen Alkin **4** in einer Insertions-*Sonogashira*-Sequenz synthetisiert werden können (Schema 49). Dabei zeigte sich, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit von 16 auf 48 Stunden eine deutliche Verbesserung der Ausbeuten zur Folge hat.

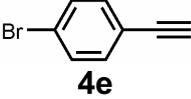
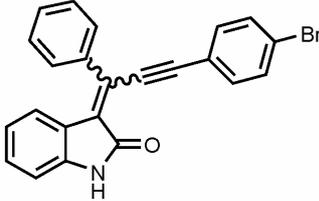
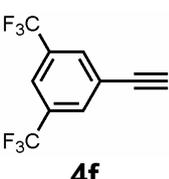
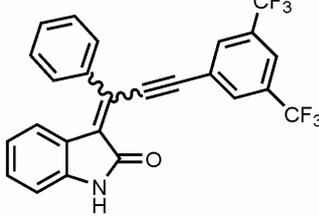
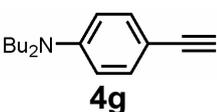
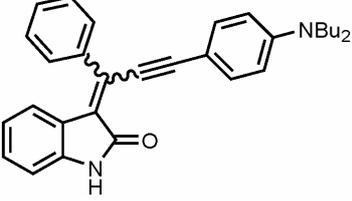
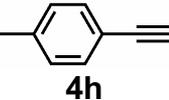
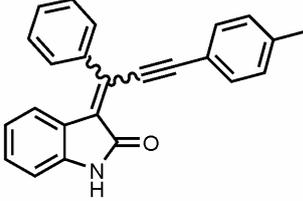


Schema 49: Synthese der *N*-H-Inylidendihydroindolone **18a-f** in einer Insertions-*Sonogashira*-Sequenz.

Damit gelang die Synthese von sechs neuartigen *N*-H-Inylidendihydroindolonen, die nach säulenchromatographischer Reinigung als orange Feststoffe erhalten wurden (Tabelle 12). Aufgrund der freien Amidfunktionalität wurden dem Laufmittel bei der säulenchromatographischen Aufreinigung 5 Vol% Triethylamin zum Laufmittel zugesetzt, um das Produkt in einer kompakten Bande von dem polaren Kieselgel zu eluieren.

Tabelle 12: Synthese der Inylidendihydroindolone **18a-f** in einer Insertions-*Sonogashira*-Sequenz.

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute	(<i>E/Z</i>)
1	1f			18a 52 % (44:56)
2	1f			18b 68 % (85:15)

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
3	1f	 4e	 18c 50 % (49:51)
4	1f	 4f	 18d 44 % (40:60)
5	1f	 4g	 18e 47 % (100:0)
6	1f	 4h	 18f 79 % (100:0)

Analog zu den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **17** findet man in den Spektren von Verbindung **18a**, abhängig von der Konfiguration der Doppelbindung zwei verschiedene Signale für das Indolonproton H^5 (Abbildung 52). Zum einen erscheint die Resonanz des Protons (*Z*)- H^5 als Dublett bei einer Verschiebung von δ 6.52, während das entsprechende Proton der (*E*)-Form bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.42 lokalisiert ist.

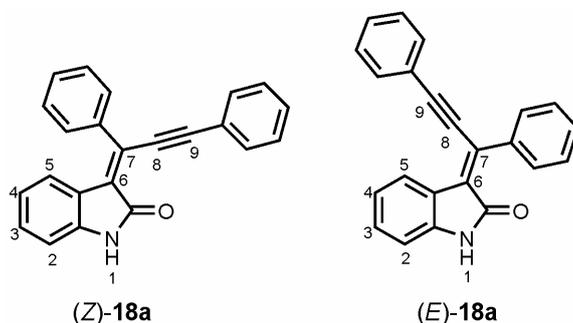


Abbildung 52: Lokantensatz der Verbindung **17a**.

Anhand eines H,H-COSY-Experiments können die weiteren Indolonprotonen zugeordnet werden. Demnach erscheint das Signal (*Z*)- H^4 als Triplett bei δ 6.66, das Signal (*Z*)- H^3

ebenfalls als Triplet bei δ 7.12 und die Resonanz (Z)-H² als Dublett bei δ 6.82. Die entsprechenden Signale des (E)-Diastereomers sind somit bei chemischen Verschiebungen von δ 7.08 als Triplet (H⁴), bei δ 7.26 ebenfalls als Triplet (H³) und bei δ 6.79 als Dublett (H²) lokalisiert. Außerdem detektiert man bei δ 8.26 und bei δ 8.60 die Resonanzen der Amidprotonen, wobei eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Diastereomer nicht zweifelsfrei möglich ist. Die Signale der weiteren aromatischen Protonen sind im Bereich von δ 7.34-7.69 lokalisiert. Anhand dieses ¹H-NMR-Spektrums kann ein Diastereomerenverhältnis von 56:44 zugunsten der (Z)-Form bestimmt werden (Abbildung 53).

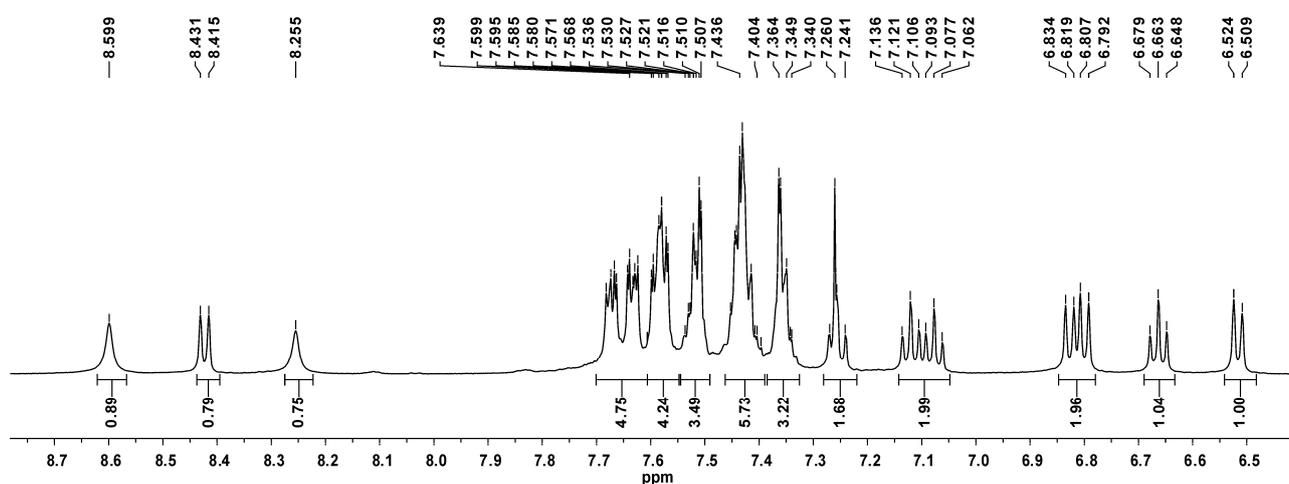


Abbildung 53: ¹H-NMR (500MHz) von Verbindung **18a** aufgenommen in CDCl₃ bei 298 K.

In dem ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die charakteristischen Signale der Resonanzen der Alkinkohlenstoffe C⁸ und C⁹ bei Verschiebungen von δ 91.1 und δ 105.4, wobei hier keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Unter Zuhilfenahme eines HMQC-Spektrums lassen sich die einzelnen Indolonkohlenstoffe zweifelsfrei zuordnen. Die Resonanz des Kohlenstoffs (E)-C⁵ ist bei einer chemischen Verschiebung von δ 123.9 und die des benachbarten Atoms (E)-C⁴ bei δ 121.9 lokalisiert. Das Signal des benachbarten Atoms (E)-C³ findet sich bei δ 128.7 und das von (E)-C² bei δ 109.5. Demnach sind die Signale des (Z)-Diastereomers bei Verschiebungen von δ 123.7 (C⁵), bei δ 123.4 (C⁴), bei δ 129.8 und bei δ 109.7 zu finden. Die beiden Resonanzen der Carbonylkerne sind erwartungsgemäß zu tiefem Feld verschoben und finden sich bei δ 137.6 und bei δ 168.2 (Abbildung 54).

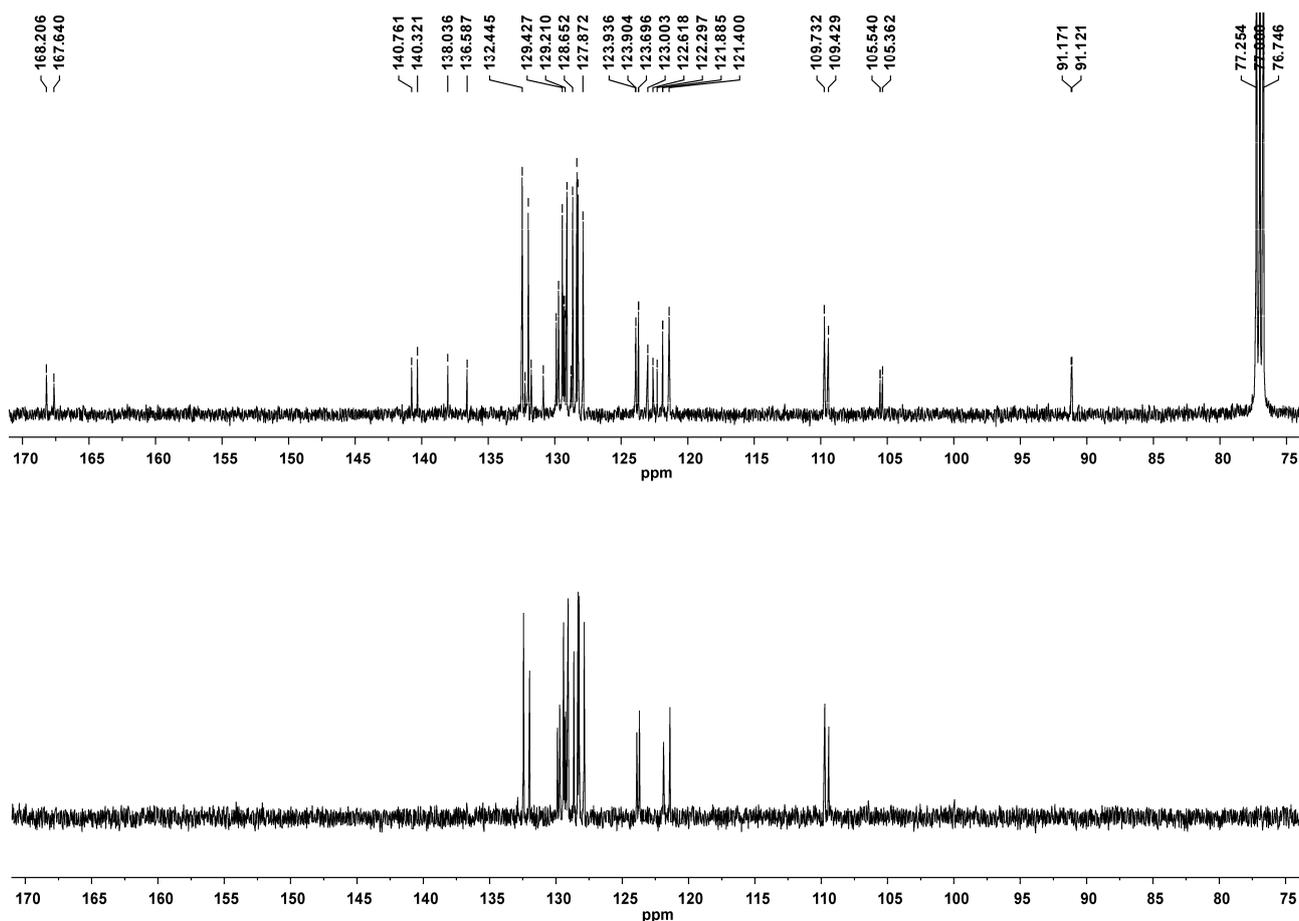


Abbildung 54: Oben: ^{13}C -NMR (126 MHz) von Verbindung **18a**; Unten: $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrum von Verbindung **18a**; beide aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K.

3.3.5 Photophysikalische Eigenschaften der *N*-H-Inylidendihydroindolone

Die Verbindungen **18** wurden ebenfalls eingehend auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die Absorptionsmaxima der *N*-H-Inylidendihydroindolone liegen bis auf Verbindung **18e** stets um 350 nm. Der starke Donorsubstituent der Verbindung **18e** verursacht eine signifikante bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande zu 469 nm. Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen schwanken von 15000 - 23100 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, wobei die höchste Extinktion bei der elektronenreichen Verbindung **18e** beobachtet wurde.

Die *N*-H-Verbindungen **18** sind in Lösung nicht fluoreszent, zeigen aber im Unterschied zu den Verbindungen **17** auch keinerlei Fluoreszenz im Festkörper. Diese Fluoreszenzlöschung kann durch die Anordnung der Moleküle im Kristall erklärt werden. Die im Festkörper fluoreszierenden Verbindungen **17** sind durch den sperrigen Boc-

Substituenten in der Kristallpackung relativ weit voneinander entfernt. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Molekülen beträgt ca. 3.6 Å. Im Fall der unsubstituierten Indolone **18** beobachtet man bei im Kristall die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Die entsprechenden Dimere sind nur noch 1.8 Å voneinander entfernt. Dies führt zu einer planarisierten Scheibenstruktur und zu einem kleinen Abstand zweier übereinander liegender Dimere von lediglich 3.3 Å. Die durch die Wasserstoffbrückenbindungen verursachte räumliche Nähe kann durch Eröffnung neuer Desaktivierungspfade die Ursache für die Fluoreszenzlöschung sein (Abbildung 55).

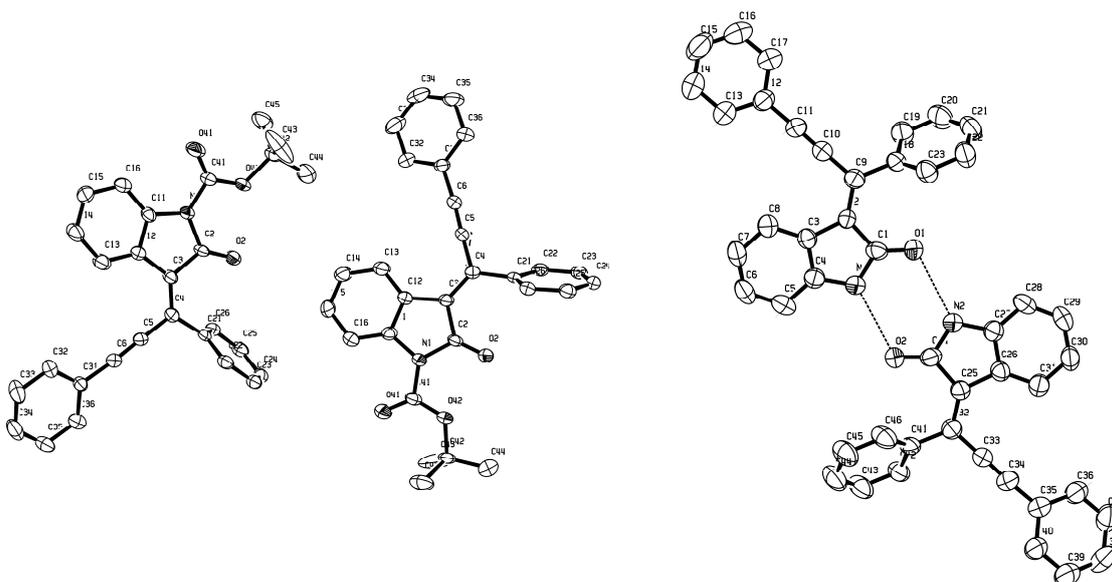
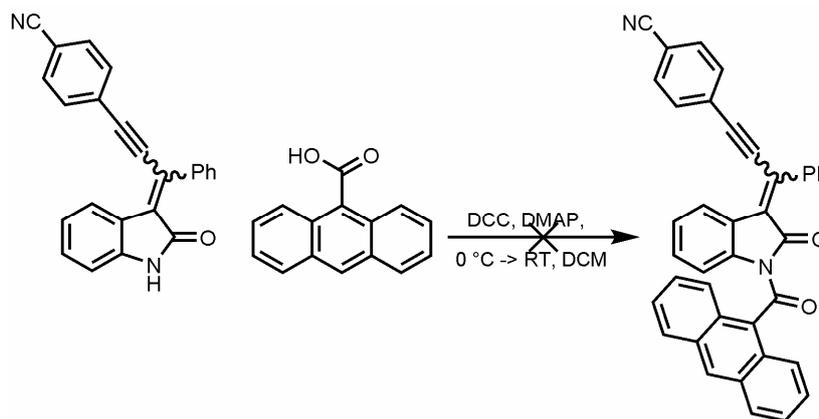


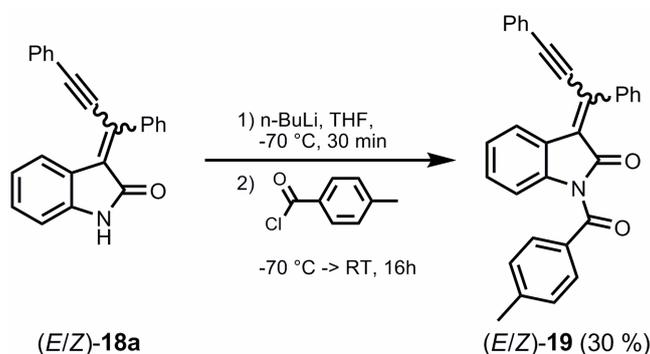
Abbildung 55: Links: Zwei benachbarte Moleküle **17a** im Festkörper; Rechts: Kristallstruktur von Verbindung **18a**; Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist gut zu erkennen.

Im Anschluss an die Synthese der *N*-H-Inylidendiindolone wurde versucht, die Verbindung **18b** durch eine erneute Substitution an der Amidgruppe weiter zu funktionalisieren. In einem ersten Versuch sollte die Amidgruppe mit Hilfe einer klassischen Peptidbindungsknüpfungsreaktion¹⁴⁹ alkyliert werden. Hierzu wurde Anthracencarbonsäure zusammen mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Dimethylaminopyridin (DMAP) bei 0 °C gerührt, ehe die Zugabe von Verbindung **18b** erfolgte (Schema 50). Nachdem die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte keine Bildung des gewünschten Kupplungsprodukts beobachtet werden. In einer Variation wurde versucht die Nucleophilie der Amidgruppe zu erhöhen, indem diese im Vorfeld mit der starken Aminbase Diazabicycloundecan (DBU) deprotoniert wurde. Dieser Versuch verlief ebenfalls erfolglos und es konnte nur das eingesetzte Startmaterial isoliert werden.



Schema 50: Versuch der Substitution der Amidgruppe mittels klassischer Peptidchemie.

Im Anschluss wurde das Inylidendihydroindolon **18a** deprotoniert und mit einem Carbonsäurechlorid in einer S_N2 -Reaktion zum gewünschten Imid umgesetzt. Hierbei wurde das Indolon zunächst mit *n*-Butyllithium bei -70 °C deprotoniert und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach erfolgte die Zugabe des Säurechlorids und die Reaktion wurde über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Das gewünschte Inylidendihydroindolon **19** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 30 %, isoliert werden (Schema 51).



Schema 51: Synthese des Inylidendihydroindolones **19** aus der Verbindung **18a** durch eine S_N2 -Reaktion.

Interessanterweise zeigt das Inylidendihydroindolon **19** durch die Alkylierung die charakteristische gelbe Fluoreszenz im Festkörper, die auch bei den Verbindungen **17a-h** beobachtet wurde. Für die längstwellige Absorptionsbande bei 360 nm wurde ein Extinktionskoeffizient von $21900\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die gemessene Festkörperfluoreszenz weist ein Emissionsmaximum bei 550 nm auf und es resultiert eine Stokes-Verschiebung von 9500 cm^{-1} . Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit denen der *N*-Boc Verbindung **17a** sehr genau überein.

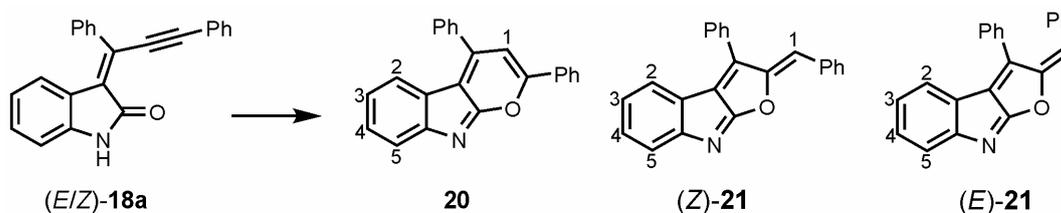
3.3.6 Fazit

In einer Insertions-*Sonogashira*-Sequenz konnten insgesamt acht neuartige *N*-Boc-substituierte Inylidendihydroindolone mit unterschiedlichem Substitutionsmuster erhalten werden. Abhängig von der elektronischen Natur des Substituenten kann die Farbe des emittierten Lichts aus der Festkörperfluoreszenz von gelb bis rot abgestimmt werden. Zudem konnte durch Experimente und quantenmechanische Rechnungen gezeigt werden, dass die während der Reaktion auftretende Isomerisierung nicht durch eine reversible *Michael*-Addition der Aminbase an das vinyloge System erfolgt, sondern auf der Stufe der Vinylpalladium^{II}-Spezies stattfindet. Des Weiteren konnte die Synthese von Inylidendihydroindolonen, die eine freie Amidfunktionalität beinhalten, durchgeführt werden. Diese Verbindungen sind, im Gegensatz zu den *N*-Boc-Verbindungen im Festkörper nicht fluoreszent. Durch die Substitution der Amidgruppe durch Reaktion mit einem Carbonsäurechlorid konnte eine weitere Funktionalisierung erreicht werden, in Folge dessen die charakteristische Festkörperfluoreszenz wieder hergestellt wurde.

3.4 Synthese neuartiger 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole

3.4.1 Strukturaufklärung

Der Versuch das Inylidendihydroindolon (*E/Z*)-**18a** mit einem Arylhalogenid unter den Bedingungen der palladiumkatalysierten *Buchwald-Hartwig-Amidierung*¹⁵⁰ zum *N*-arylierten Inylidendihydroindolon zu koppeln schlug fehl, ergab aber eine neuartige diastereomerenreine Verbindung. Die Analyse mittels Massenspektroskopie weist aufgrund der unveränderten Molekülmasse von *m/z* 321 auf eine zum Edukt isomere Verbindung hin. Denkbar sind nach *Baldwin*¹⁵¹ erlaubte intramolekulare Cyclisierungen zum Pyrano[2,3-*b*]indol **20** oder zu den entsprechenden Furo[2,3-*b*]indolen (**Z**)-**21** und (**E**)-**21** (Schema 52).



Schema 52: Lokantensatz der denkbaren Produkte der fehlgeschlagenen *Buchwald-Hartwig* Amidierung.

Während in den NMR-Spektren des Edukts je ein vollständiger Signalsatz für jedes Diastereomer zu finden ist, zeigen die NMR-Spektren der neuen Verbindung lediglich einen einzigen Signalsatz (Abbildung 56). Im ¹H-NMR-Spektrum des Edukts erkennt man Signale bei δ 8.26 und δ 8.60, die den Amidprotonen der jeweiligen diastereomeren Formen des Edukts (*E/Z*)-**18a** zugeordnet werden können und die in dem Spektrum der neuen Verbindung nicht mehr vorhanden sind. Außerdem fallen im ¹H-NMR-Spektrum der unbekannteren Verbindung Signale der aromatischen Protonen des Indolrings auf, die keine derartige Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung erfahren wie es bei dem Inylidendihydroindolon der Fall ist. Zudem tritt bei einer Verschiebung von δ 7.22 ein bisher nicht beobachtetes Singulettsignal mit einem Integral von eins auf. Ein solches Signal würde man sowohl im Spektrum des Pyrano[2,3-*b*]indols als auch in den Spektren der jeweiligen Furo[2,3-*b*]indole erwarten. Mittels Inkrementrechnung lässt sich die Struktur der unbekannteren Substanz anhand von diesem Singulett nicht zweifelsfrei aufklären, da für alle drei vorgeschlagenen Verbindungen ein ähnlicher Wert von etwa δ 7.0 prognostiziert wird. Die Berechnung der chemischen Verschiebungen auf dem DFT-

Niveau liefert sowohl präzisere als auch verlässlichere Werte als die Inkrementrechnung und kann daher als probates Mittel zur Strukturaufklärung herangezogen werden.

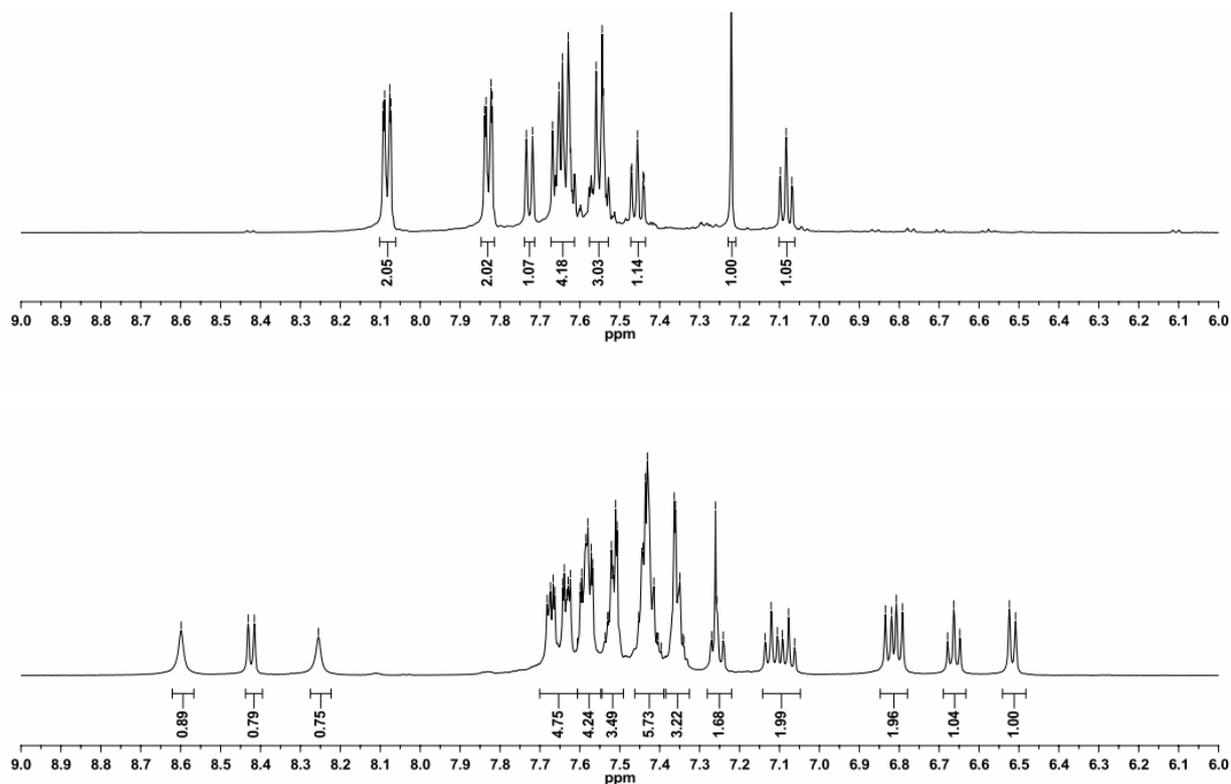


Abbildung 56: Oben: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) der unbekanntem isomeren Verbindung (in CD_2Cl_2 bei 298 K); Unten: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) des Inylidendiindolons **18a** (in CDCl_3 bei 298K).

Hierzu wurden zunächst die Geometrien der Verbindungen **20** und (*Z*)-**21** und (*E*)-**21** mittels dem B3LYP-Funktional und dem TZVP-Basissatz¹⁵² optimiert und durch Frequenzanalyse als lokale Minima verifiziert. Da in den berechneten Molekülen ausschließlich C,H,N,O-Atome vorhanden sind und dadurch die Anzahl an Basisfunktionen gering ist, wurde mit einem Triple- ζ -Basissatz optimiert. Im Anschluss wurden die chemischen Verschiebungen in Single-Point-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und dem *Pople* Basissatz 6-311+G(2d,p)¹⁵³ erhalten. Durch die Anwendung eines PCM-Modells,¹⁵⁴ welches einen statischen Lösungsmittelkäfig um das jeweilige Molekül simuliert, wurden neben den chemischen Verschiebungen in der Gasphase auch die betreffenden Werte in Lösung berechnet. Anschließend wurden die theoretischen Werte mit den experimentellen Daten des charakteristischen Singulettsignals H^1 und der Indolprotonen H^2 - H^5 miteinander verglichen (Tabelle 13). Die berechneten chemischen Verschiebungen der Indolprotonen H^2 - H^5 liegen allesamt sehr nahe an den experimentellen Werten. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen für das Proton H^1

lässt für das Singulettsignal der Verbindung (*Z*)-**21** ein zu höherem Feld verschobenes Signal erwarten.

Tabelle 13: Experimentelle und theoretische Verschiebungen für die charakteristischen Protonensignale in den ^1H -NMR-Spektren der unbekanntten Verbindung (B3LYP/6-311+G(2d,p)).

Alle Werte in ppm	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵
Experiment (CDCl ₃):	7.22	7.73	7.08	7.46	7.66
20 (DFT):	7.23	7.89	7.17	7.56	7.93
20 (DFT, CHCl ₃):	7.54	8.02	7.41	7.77	8.06
(<i>Z</i>)- 21 (DFT):	6.39	7.61	7.01	7.45	7.56
(<i>Z</i>)- 21 (DFT, CHCl ₃):	6.63	7.83	7.30	7.69	7.75
(<i>E</i>)- 21 (DFT):	7.35	7.52	6.95	7.44	7.50
(<i>E</i>)- 21 (DFT, CHCl ₃):	7.71	7.74	7.26	7.69	7.70

Die berechneten Werte für Verbindungen **20** und (*E*)-**21** liegen beide sehr nahe am experimentellen Wert, sodass keine Unterscheidung möglich ist.

Beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren des Edukts (*E/Z*)-**18** und der isomeren Form fällt auf, dass die beiden quartären Alkylsignale des Edukts bei δ 91.1 und δ 105.4 im Spektrum der neuen Verbindung nicht mehr vorhanden sind (Abbildung 57). Diese Beobachtung steht mit der vermuteten Cyclisierung im Einklang.

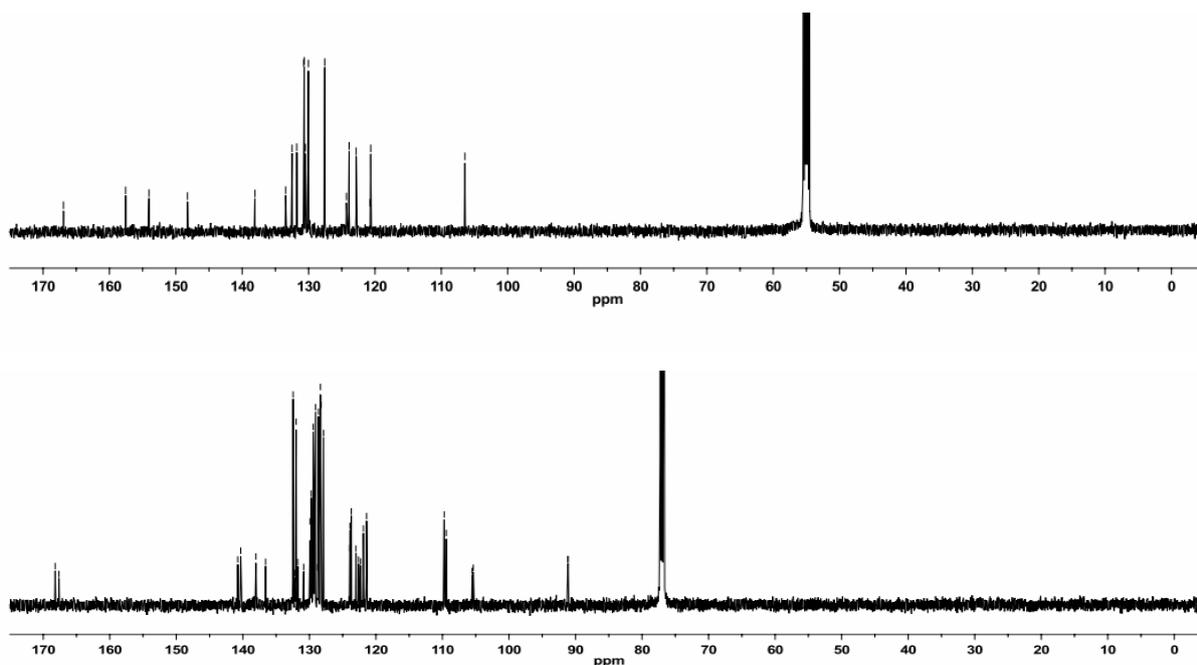


Abbildung 57: Oben: ^{13}C -NMR-Spektrum der isomeren Verbindung (126 MHz; CD₂Cl₂); Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum des Inylidendihydroindolons **18a** (126 MHz; CDCl₃).

Analog zu den ^1H -NMR-Spektren wurden auch die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome aller drei potentiellen Produkte auf DFT-Niveau berechnet. Durch ein HMQC-Experiment konnten den charakteristischen Protonensignalen H^1 - H^5 die zugehörigen Kohlenstoffsignale C^1 - C^5 leicht zugeordnet werden.

Der Vergleich der experimentellen und der theoretischen chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne liefert im Gegensatz zu den Daten der Protonenspektren ein eindeutiges Ergebnis (Tabelle 14). Erwartungsgemäß liegen die Werte der Kohlenstoffresonanzen von C^2 - C^5 sehr nahe beieinander. Für das Kohlenstoffsignal C^1 , welches im ^{13}C -NMR bei δ 106.5 lokalisiert ist, findet man nur für den Fall des Pyrano[2,3-*b*]indols eine exakte Übereinstimmung. Die theoretischen Berechnungen sagen eine chemische Verschiebung von δ 108.1 in der Gasphase und von δ 109.4 in Lösung für das Pyranoindol **20** voraus. Die berechneten Werte für die jeweiligen Kohlenstoffatome C^1 bei den entsprechenden Furo[2,3-*b*]indolen sind signifikant zu tieferem Feld verschoben als im Experiment beobachtet wurde.

Tabelle 14: Experimentelle und theoretische Verschiebungen für die charakteristischen Kohlenstoffsignale in den ^{13}C -NMR Spektren der unbekanntes Verbindung (B3LYP/6-311+G(2d,p)).

Alle Werte in ppm	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5
Experiment (CDCl_3):	106.5	123.9	122.8	130.5	120.7
20 (DFT):	108.1	126.1	124.0	133.6	124.3
20 (DFT, CHCl_3):	109.4	126.2	124.5	132.9	123.4
(<i>Z</i>)- 21 (DFT):	122.3	126.9	125.3	135.5	124.7
(<i>Z</i>)- 21 (DFT, CHCl_3):	127.9	127.3	126.1	135.2	124.0
(<i>E</i>)- 21 (DFT):	128.0	129.4	127.0	138.5	126.5
(<i>E</i>)- 21 (DFT, CHCl_3):	129.9	127.6	125.9	135.9	123.7

Anhand der analytischen Daten der unbekanntes isomeren Verbindung und des Inylidendihydroindolons **18a** und den Daten der durchgeführten Berechnungen lässt sich schlussfolgern, dass unter den Bedingungen der *Buchwald-Hartwig*-Reaktion das Pyrano[2,3-*b*]indol **20** in einer intramolekularen Cyclisierungsreaktion entstanden ist. Dies wird durch den thermodynamischen Vergleich der freien Energien des Edukts und der drei Cycloisomerisierungsprodukte gestützt. Daraus geht hervor, dass das entstandene Pyrano[2,3-*b*]indol die energetisch stabilste Form der vier Isomere darstellt (Abbildung 58).

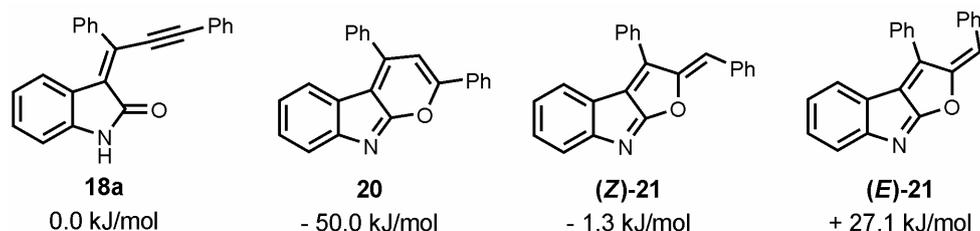


Abbildung 58: Thermodynamischer Vergleich der freien Energien der vier Isomere (B3LYP/TZVP).

Zudem gelang es, einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall zu erhalten (Abbildung 59). Die Auswertung der Messung bestätigte die durch die NMR-Messungen und DFT-Berechnungen postulierte Struktur des isolierten Isomers. Aus der Analyse der Röntgenstrukturdaten geht hervor, dass der Phenylring an der 1-Position um 24° und der Phenylring an der 3-Position um 58° gegen das Pyranoindolgerüst verdreht ist.

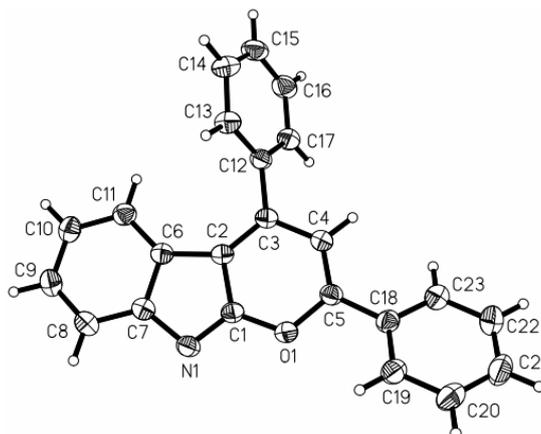
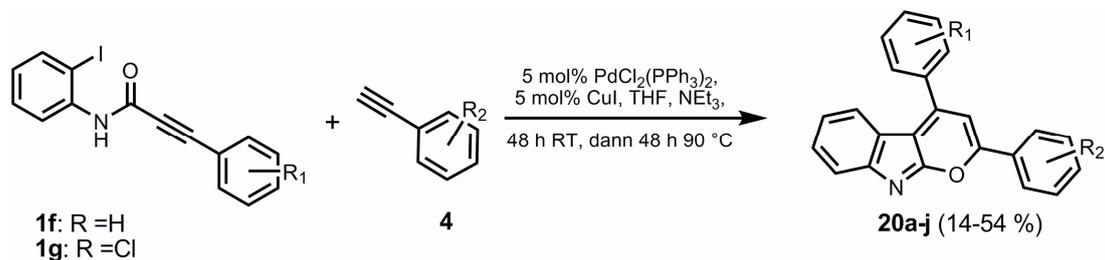


Abbildung 59: Ortep-Plot der Struktur des Pyrano[2,3-*b*]indols.

3.4.2 Ein-Topf-Synthese neuartiger Pyrano[2,3-*b*]indole

Die direkte Synthese der Pyrano[2,3-*b*]indole konnte in einer Ein-Topf-Reaktion ausgehend von einem 2-Iodphenylalkinylamid **1** und einem terminalen Alkin **4** etabliert werden. Hierzu wurden die beiden Substrate in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Triethylamin gelöst, ehe die Zugabe der beiden Katalysatoren Kupferiodid und PdCl₂(PPh₃)₂ erfolgte. Im Anschluss wurde die Reaktion zunächst 48 h lang bei Raumtemperatur gerührt und danach weitere 48 h lang unter Rückfluss bei 90 °C erhitzt (Schema 53). Insgesamt konnten auf diesem Syntheseweg zehn neuartige Pyranoindolderivate mit Ausbeuten von 14 - 54 % synthetisiert werden, die als dunkelrote kristalline Feststoffe erhalten wurden (Tabelle 15). Die verwendeten Alkine waren

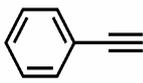
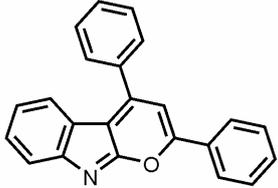
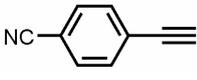
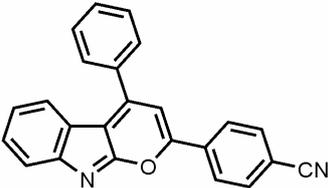
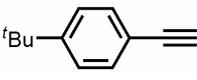
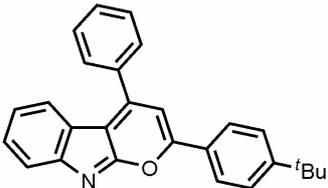
entweder kommerziell erhältlich (**4a**, **4b**, **4c**, **4h**) oder wurden zuvor nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert (**4i**¹⁵⁵, **4j**¹⁵⁶, **4k**¹⁵⁷).

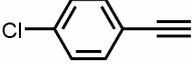
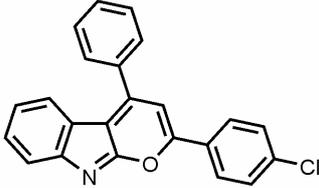
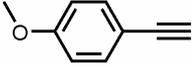
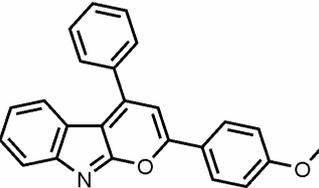
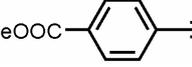
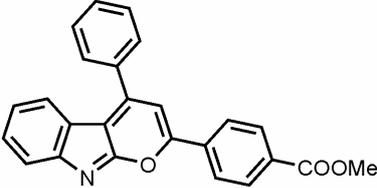
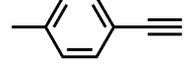
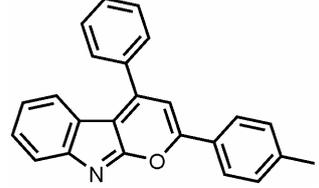
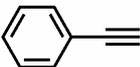
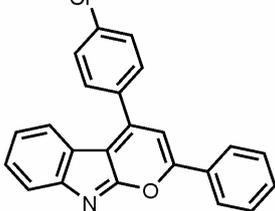
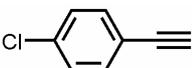
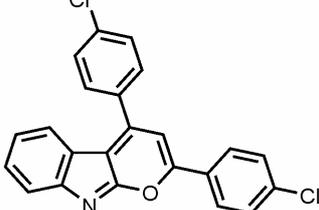
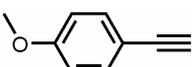
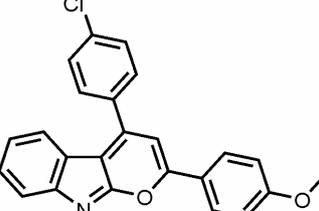


Schema 53: Reaktionsschema der Ein-Topf-Synthese der Pyranoindole **20** ausgehend von 2-Iodphenylalkinylamiden **1** und terminalen Phenylacetylenen **4**.

Durch die Variation des Substituenten an der 4-Position des Phenylacetylens konnten sowohl extrem elektronenarme als auch sehr elektronenreiche Derivate synthetisiert werden. Die Synthese mit dem elektronenreichen *N,N*-Dibutyl-(4-ethinyl)-anilin blieb auf der Stufe des entsprechenden En-In-Indolons stehen. Alle neuen Strukturen wurden mittels NMR-, IR und UV-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalysen untersucht und dadurch zweifelsfrei bestätigt.

Tabelle 15: Synthetisierte Pyrano[2,3-*b*] Indole **20**.

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
1	1f	 4a	 20a 25 %
2	1f	 4c	 20b 15 %
3	1f	 4b	 20c 14 %

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
4	1f	 4i	 20d 32 %
5	1f	 4j	 20e 54 %
6	1f	 4k	 20f 17 %
7	1f	 4h	 20g 25 %
8	1g	 4a	 20h 24 %
9	1g	 4i	 20i 24 %
10	1g	 4j	 20j 41 %

3.4.3 Mechanistische Untersuchungen

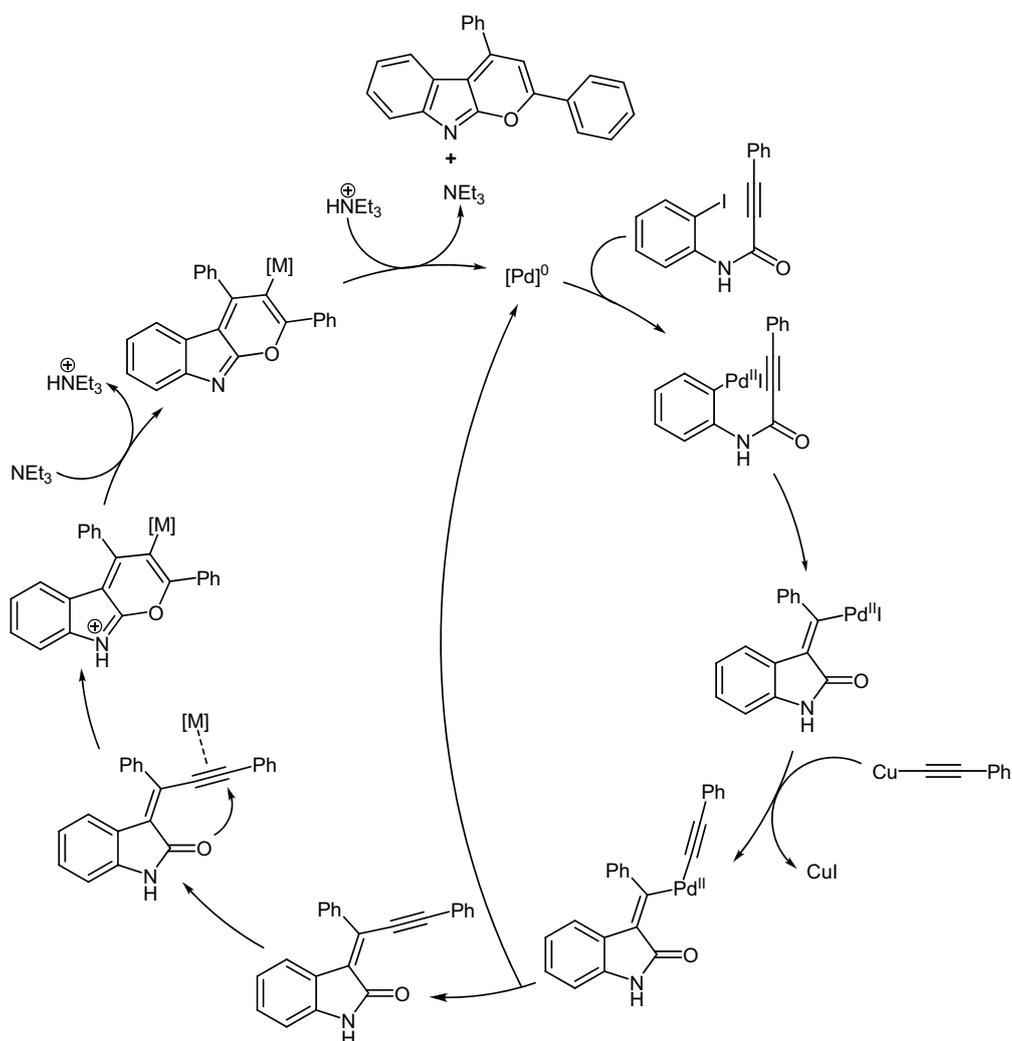
Zur Optimierung und zum Verständnis des Mechanismus der Reaktion wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet. Ausgehend vom Inylidendihydroindolon **18a** wurde untersucht, welche Voraussetzungen für die Isomerisierung zum entsprechenden Pyrano[2,3-*b*]indol **20a** unabdinglich sind. Die Anwesenheit einer Base ist für die Synthese essentiell, da so die Deprotonierung des Amidstickstoffatoms beschleunigt wird. Des Weiteren kann die Dreifachbindung durch die Koordination eines Metalls aktiviert werden. Die verschiedenen Versuche zeigten jedoch, dass sowohl Palladium in den Oxidationsstufen 0 und +2 als auch Kupfer in den Oxidationsstufen 0 und +2 hierfür gut geeignet sind. Zudem muss die Reaktion 16 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt werden (Tabelle 16).

Tabelle 16: Verschiedene Reaktionsbedingungen in der Synthese der Pyranoindole. Alle Versuche wurden 16 h lang bei 90 °C erhitzt.

Nr.	Solvens	Base	Metall	Ausbeute
1	4 ml THF	---	---	7%
2	4 ml THF	---	10 mol% CuI	11 %
3	4 ml THF	---	10 mol% CuSO ₄	12 %
4	4 ml THF	---	10 mol% Pd(OAc) ₂	3 %
5	4 ml THF	---	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	16 %
6	4 ml THF	---	10 mol% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	4 %
7	2 ml THF	2 ml NEt ₃	---	15 %
8	2 ml THF	2 ml NEt ₃	10 mol% CuI	20 %
9	2 ml THF	2 ml NEt ₃	10 mol% CuSO ₄	27 %
10	2 ml THF	2 ml NEt ₃	10 mol% Pd(OAc) ₂	33 %
11	2 ml THF	2 ml NEt ₃	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	18 %
12	2 ml THF	2 ml NEt ₃	10 mol% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	25%
13	4 ml THF	0.1 ml DBU	---	11 %

Aus den Beobachtungen der Optimierung kann man auf folgenden Reaktionsmechanismus schließen. Zunächst erfolgt eine oxidative Addition des Palladium⁰-Katalysators in die Kohlenstoff-Iod-Bindung. Nach anschließender Koordination an die Dreifachbindung inseriert das Palladium und eine Vinylpalladium^{II}-

Spezies wird gebildet. Nach der Transmetallierung des Alkins auf das Palladium erfolgt eine reduktive Eliminierung. In der Reaktionslösung vorhandenes Kupfer oder Palladium kann daraufhin an die Dreifachbindung koordinieren und diese so aktivieren. Der Amidsauerstoff kann nun in einer 6-*endo-dig*-Cyclisierung an die Dreifachbindung angreifen. Anschließend erfolgt die Deprotonierung des Amids durch das anwesende Triethylamin gefolgt von einer Protodemetallierung. Das hierbei entstandene Triethylammoniumion dient in der Hitze als Protonenquelle. (Schema 54). Noch ist unklar, ob die Deprotonierung des Amidstickstoffs der Primärschritt der Reaktion ist oder ob zunächst die Isomerisierung abläuft, ehe das Proton am Stickstoffatom abgespalten wird und durch welche Metallspezies die Dreifachbindung aktiviert wird.



Schema 54: Vorgeschlagener Katalysezyklus bei der Synthese der Pyranoindole **20a-j**.

3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften der Pyrano[2,3-*b*]indole

Die in Methylenchlorid aufgenommenen UV-Spektren der Pyranoindole weisen alle eine Bande um 385 nm und eine oder zwei weitere Banden um 275 nm auf. Die Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Bande liegen im Bereich von 17200-26700 L mol⁻¹ cm⁻¹. Weder die roten Kristalle der Verbindungen noch die entsprechenden Lösungen sind fluoreszent. Die Protonierung der Verbindungen mittels Trifluoressigsäure bewirkt eine deutliche Änderung der photophysikalischen Eigenschaften. Die längstwellige Absorptionsbande der unprotonierten Form bei etwa 385 nm teilt sich in zwei neue Banden auf. Abhängig von der elektronischen Natur der Substituenten liegt das längstwellige Absorptionsmaximum der protonierten Form bei 404-465 nm. Ist der Phenylring an der 2-Position des Pyranoindols elektronenreich, verschiebt sich das Absorptionsmaximum der protonierten Form stark bathochrom. Falls der Phenylring wie in Fall von **20b** elektronenarm ist, wird das Maximum hypsochrom verschoben (Tabelle 17).

Tabelle 17: Spektroskopische Daten der Pyranoindole **20a-j** in der unprotonierten und der protonierten Form (in CH₂Cl₂; Φ gemessen mit Coumarin 153 in Ethanol als Standard).

Nr.	Verb.	Unprotoniert	Protoniert	Emission ($\Delta\tilde{\nu}$) [nm (cm ⁻¹)]	Φ [%] ^{b)}
		λ_{\max} (ε) [nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)] ^{a)}	λ_{\max} (ε) [nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)] ^{a)}		
1	20a	383 (17400),	415 (19600)	522 (5000)	< 0.1 %
		274 (19600),	349 (15100)		
		265 (19200).	275 (17300).		
2	20b	383 (19300),	404 (19300),	513 (5400)	< 0.1 %
		350 (14200),	350 (21200),		
		287 (21500).	286 (21500).		
3	20c		428 (30600),	511 (3800)	< 0.1 %
		385 (22300),	355 (18300),		
		271 (27200).	276 (24100).		
4	20d	385 (24200),	419 (27700),	522 (4600)	< 0.1 %
		277 (26900),	355 (21000),		
		268 (26400).	281 (23000)		

Nr.	Verb.	Unprotoniert	Protoniert	Emission ($\Delta\tilde{\nu}$) [nm (cm ⁻¹)]	Φ [%] ^{b)}
		λ_{\max} (ϵ) [nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)] ^{a)}	λ_{\max} (ϵ) [nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)] ^{a)}		
5	20e	393 (17200), 278 (19700).	462 (26400), 361 (7200), 289 (16400).	519 (2300)	15.0 %
6	20f	389 (18700), 291 (20000), 265 (17000).	413 (18200), 355 (15700), 288 (18000).	519 (4900)	< 0.1 %
7	20g	386 (19700), 274 (22800).	430 (25900), 356 (16200), 279 (19400).	511 (3700)	< 0.1 %
8	20h	384 (26700), 281 (26700), 265 (26500).	417 (28900), 357 (26700), 276 (25400).	523 (4800)	< 0.1 %
9	20i	386 (20500), 281 (23300), 269 (22500).	421 (23400), 362 (21000), 278 (19700).	523 (4600)	< 0.1 %
10	20j	397 (25200), 281 (27100).	465 (39100), 366 (18600), 291 (21600)	522 (2300)	11.2 %

^{a)} Aufgenommen in CH₂Cl₂ bei 298K; ^{b)} Bestimmt gegen Coumarin 153 als Standard ($\Phi = 0.38$).

Die Protonierung bewirkt eine grüne Fluoreszenz der resultierenden konjugierten Säure. Die Quantenausbeuten der protonierten Formen liegen mit Ausnahme der beiden elektronenreichen Derivate **20e** und **20j** unter 0.1 %. Bei den beiden elektronenreichen Verbindungen lassen sich Quantenausbeuten von 15.0 % für **20e** und 11.2 % für **20j** bestimmen. Als Referenz bei der Bestimmung der Quantenausbeute wurde Coumarin 153¹⁵⁸ gelöst in Ethanol verwendet. Die Stokes-Verschiebungen der protonierten Formen liegen bei Werten zwischen 2300-5400 cm⁻¹.

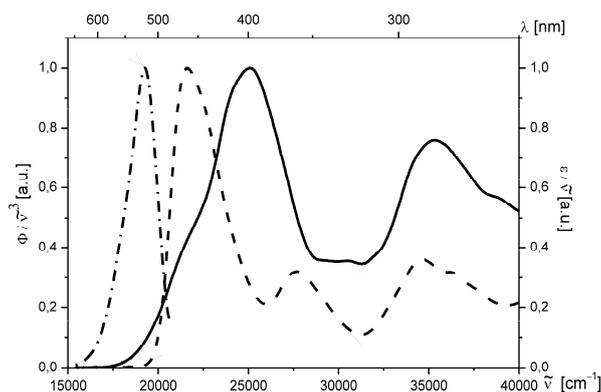


Abbildung 60: Absorptionsspektrum (—) von **20e** aufgenommen in CH_2Cl_2 ; Absorptionsspektrum (---) und Emissionsspektrum (----) von **20e+H⁺** aufgenommen in CH_2Cl_2 .

Bemerkenswert ist zudem, dass sich die Experimente ebenfalls in wässriger Lösung oder auch in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS-Puffer) durchführen lassen, wenn das Pyranoindol zuvor in DMSO oder 2-Propanol gelöst wird. Um die Protonierung genauer zu untersuchen, wurde die Verbindung **20d** einem Titrationsexperiment unterzogen. Entgegen den Erwartungen wurde nicht die langsame Abnahme der Bande bei 385 nm und die langsame Zunahme der Bande bei 425 nm, sondern eine schrittweise bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und die Ausbildung einer neuen Bande bei 355 nm beobachtet (Abbildung 61). So konnte für die protonierte Form **20d+H⁺** ein $\text{p}K_s$ -Wert von 4.55 bestimmt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Protonierung am Indolstickstoff erfolgt, da der beobachtete $\text{p}K_s$ -Wert mit dem eines Pyridiniumions vergleichbar ist.¹⁵⁹

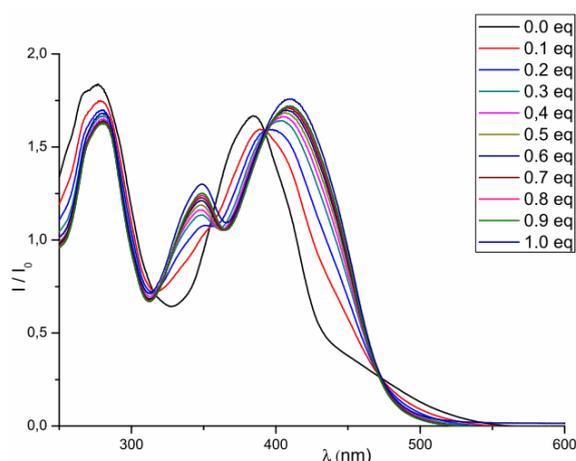


Abbildung 61: Titration von Verbindung **20d** durch schrittweise Zugabe von Trifluoressigsäure (In CH_2Cl_2 ; 298 K).

Diese Theorie wird auch durch die Betrachtung der Grenzorbitale der Pyranoindole unterstützt. Von den beiden nucleophilen Positionen im Molekül, weist das Stickstoffatom

gegenüber dem Sauerstoffatom im HOMO die deutlich höhere Elektronendichte auf, was zu einer Protonierung an dem Stickstoffatom führt. Der Orbitalkoeffizient am Stickstoffatom ist mit 0.31 deutlich größer als der entsprechende Orbitalkoeffizient des Sauerstoffs von 0.18. Auch in dem entsprechenden LUMO ist die Elektronendichte am Stickstoffatom deutlich ausgeprägter als am benachbarten Sauerstoffatom (Abbildung 62).

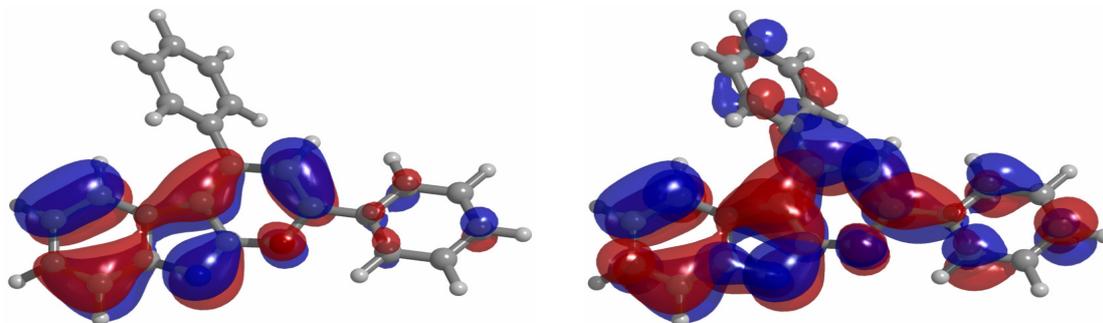


Abbildung 62: HOMO (links) und LUMO (rechts) des Pyranoindols **20a** (B3LYP/6-311+G(2d,p)).

Die Strukturoptimierung der neutralen und der protonierten Spezies zeigt, dass sich der Phenylring an der 2-Position des Pyranoindols durch die Protonierung vollständig in das π -System des Heterocyclus integriert. Die Berechnungen zeigen eine Verdrehung des Rings in der unprotonierten Form um 16.8° gegen das Pyranoindol. Nach der Protonierung beträgt der Wert des entsprechenden Diederwinkels nur noch 0.7° . Dies äußert sich auch in der Größe der Orbitalkoeffizienten dieses Phenylrings in den jeweiligen Grenzorbitalen. In der unprotonierten Form der Verbindung **20a** (Abbildung 62) sind die Orbitalkoeffizienten der Kohlenstoffatome des Phenylrings an der 2-Position sehr klein. Die durch die Protonierung induzierte Planarisierung bewirkt eine signifikante Zunahme der entsprechenden Orbitalkoeffizienten sowohl im HOMO als auch im LUMO von **20a+H⁺** (Abbildung 63), sodass die Elektronendichte nun über das gesamte π -System verteilt ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den experimentell erhaltenen spektroskopischen Daten. Diese zeigten die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums durch die Protonierung.

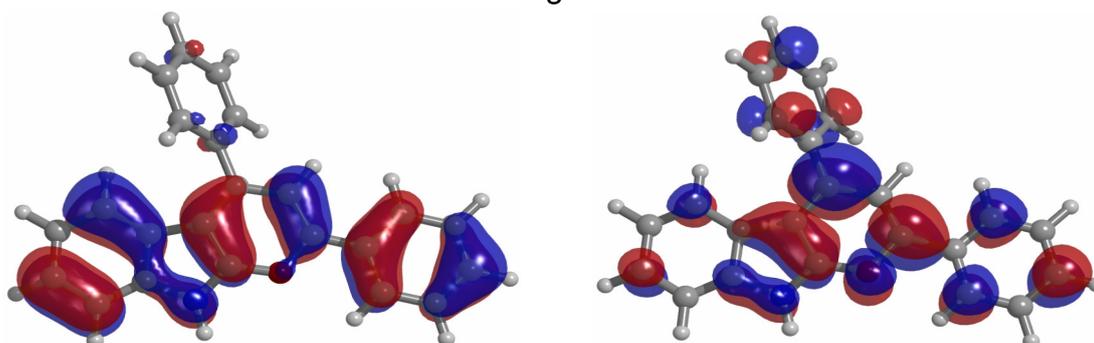


Abbildung 63: HOMO (links) und LUMO (rechts) des protonierten Pyranoindols **20a+H⁺** (B3LYP/6-311+G(2d,p)).

Ausgehend von den optimierten Geometrien der neutralen und der protonierten Form von **20a** wurden die Strukturen mit entsprechenden Substitutionsmustern der Verbindungen **20b-j** erzeugt und ohne weitere Optimierung einer ZINDO-CI-Kalkulation unterzogen. Auf diese Weise wurden für alle synthetisierten Verbindungen die Absorptionsspektren berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen (Tabelle 18). Die berechneten Absorptionsspektren der neutralen Verbindungen stimmen in der Regel sehr gut mit den experimentellen Daten überein und weichen nur um wenige Nanometer von diesen ab. Lediglich im Fall der donorsubstituierten Verbindungen **20e** und **20j** sind die Abweichungen größer als zehn Nanometer. Die berechneten Werte der protonierten Pyranoindole weisen größere Differenzen zu den experimentellen Daten auf. Analog zu den theoretischen Werten liegen auch hier die Werte für die elektronenreichen Pyranoindole am weitesten von den gemessenen Maxima entfernt. Die Ergebnisse der ZINDO-CI-Rechnungen stimmen nicht nur gut mit dem längstwelligen Absorptionsmaximum, sondern auch mit allen anderen auftretenden Banden in den Absorptionsspektren überein. Aus den DFT- und den ZINDO-CI Rechnungen geht zudem hervor, dass in beiden Fällen die längstwellige Bande der UV-Spektren maßgeblich durch einen HOMO/LUMO-Übergang verursacht wird. Das Maximum bei ca. 350 nm in den Spektren der protonierten Form auf den Übergang vom HOMO-1 in das LUMO zurückzuführen.

Tabelle 18: Vergleich der experimentellen UV/Vis-Daten mit den berechneten ZINDO-CI Daten.

Nr.	Verb.	λ_{\max} (ϵ)	ZINDO-CI	Verb.	λ_{\max} (ϵ)	ZINDO-CI
		[nm ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]]	λ_{\max} [nm]		[nm ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]]	λ_{\max} [nm]
1	20a	383 (17400),	381, 375,	20a+H⁺	415 (19600)	421, 360,
		274 (19600),	286, 268.		349 (15100)	294, 279.
		265 (19200).			275 (17300).	
2	20b	383 (19300),	388, 278,	20b+H⁺	404 (19300),	419, 363,
		350 (14200),	289, 270.		350 (21200),	296, 279.
		287 (21500).			286 (21500).	
3	20c	385 (22300),	382, 375,	20c+H⁺	428 (30600),	434, 358,
		271 (27200).	288, 269.		355 (18300),	296, 281.
					276 (24100).	

Nr.	Verb.	λ_{\max} (ϵ) [nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	ZINDO-CI λ_{\max} [nm]	Verb.	λ_{\max} (ϵ) [nm L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	ZINDO-CI λ_{\max} [nm]
4	20d	385 (24200), 277 (26900), 268 (26400).	384, 377, 288, 269.	20d+H⁺	419 (27700), 355 (21000), 281 (23000)	423, 361, 296, 279.
5	20e	393 (17200), 278 (19700).	382, 373, 288, 270.	20e+H⁺	462 (26400), 361 (7200), 289 (16400).	441, 360, 297, 283.
6	20f	389 (18700), 291 (20000), 265 (17000).	385, 378, 291, 271.	20f+H⁺	413 (18200), 355 (15700), 288 (18000).	418, 362, 296, 280.
7	20g	386 (19700), 274 (22800).	381, 376, 288, 267.	20g+H⁺	430 (25900), 356 (16200), 279 (19400).	429, 360, 296, 280.
8	20h	384 (26700), 281 (26700), 265 (26500).	383, 377, 287, 270.	20h+H⁺	417 (28900), 357 (26700), 276 (25400).	422, 363, 296, 278.
9	20i	386 (20500), 281 (23300), 269 (22500).	386, 378, 288, 271.	20i+H⁺	421 (23400), 362 (21000), 278 (19700).	423, 366, 297, 279.
10	20j	397 (25200), 281 (27100).	383, 375, 289, 271.	20j+H⁺	465 (39100), 366 (18600), 291 (21600)	443, 365, 299, 283.

Wie exakt die ZINDO-CI-Rechnung die Absorptionsspektren der Verbindungen **20+H⁺** vorhersagen, wird umso deutlicher, wenn man die berechneten Daten graphisch auswertet und mit dem experimentell erhaltenen Spektrum vergleicht. Am Beispiel der Verbindung **20a+H⁺** ist zu erkennen, dass lediglich die Bande bei 275 nm von der ZINDO-CI-Rechnung etwas ungenau beschrieben wird und verglichen mit dem experimentellen Spektrum leicht ins Rote verschoben ist. Die beiden anderen Banden werden sehr präzise von der Rechnung vorhergesagt und sind im Spektrum so gut wie deckungsgleich (Abbildung 64).

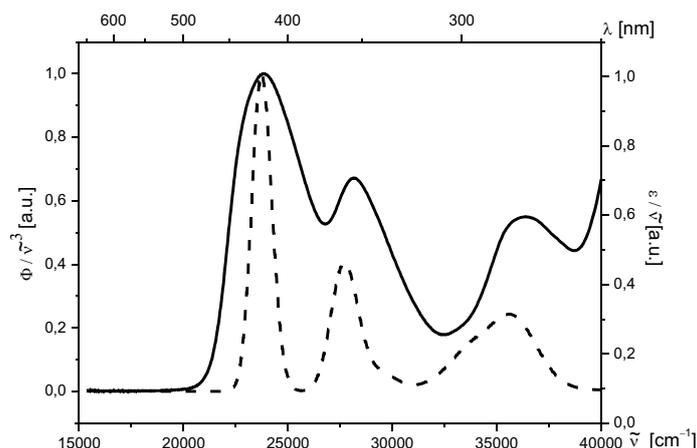


Abbildung 64: Vergleich zwischen dem experimentellen UV/Vis-Spektrum (—) und dem mittels ZINDO-CI berechneten Spektrum (---) von Verbindung **20a+H⁺**.

Ausgehend von den Ergebnissen der Protonierungsexperimente wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der Pyranoindole in Gegenwart der biologisch relevanten Kationen Mg^{2+} , Ca^{2+} und Zn^{2+} aufgenommen. Diese Experimente, die analog zu den Protonierungsversuchen in Dichlormethan durchgeführt wurden, zeigten ein unerwartetes Ergebnis. Die Pyranoindole koordinieren an die Mg^{2+} - und Zn^{2+} -Kationen und in den Absorptions- und Emissionsspektren erkennt man die gleichen Veränderungen, die durch die Protonierung durch Trifluoressigsäure auftreten (Abbildung 65). Die Anwesenheit von Ca^{2+} -Kationen hat jedoch keinen Einfluss auf die entsprechenden Absorptionsspektren, sodass es anscheinend zu keiner Komplexbildung der Ca^{2+} -Ionen kommt.

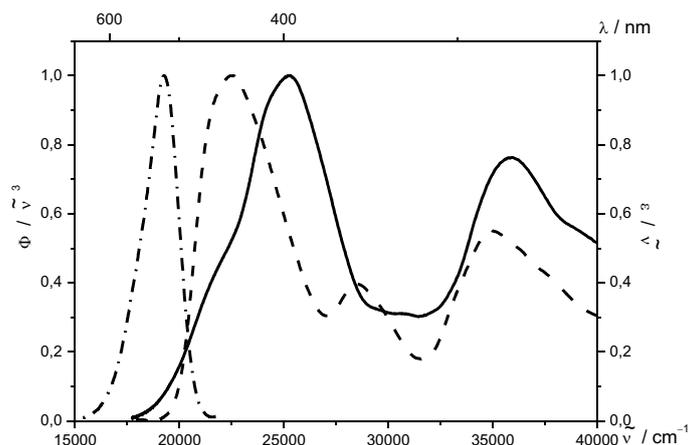


Abbildung 65: Absorptionsspektrum (—) von **20e**; Absorptionsspektrum (---) von **20e+Zn²⁺**; Angeschaltete Emission durch die Zinkkomplexbildung (----).

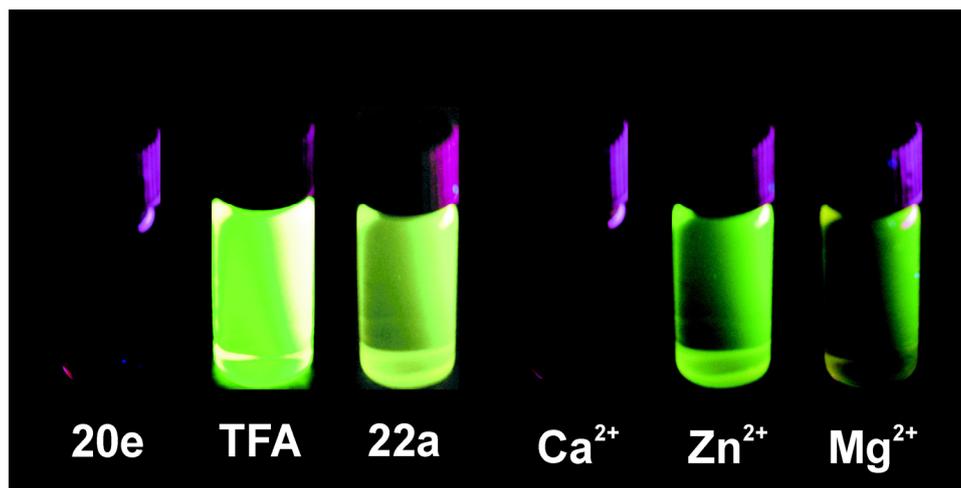
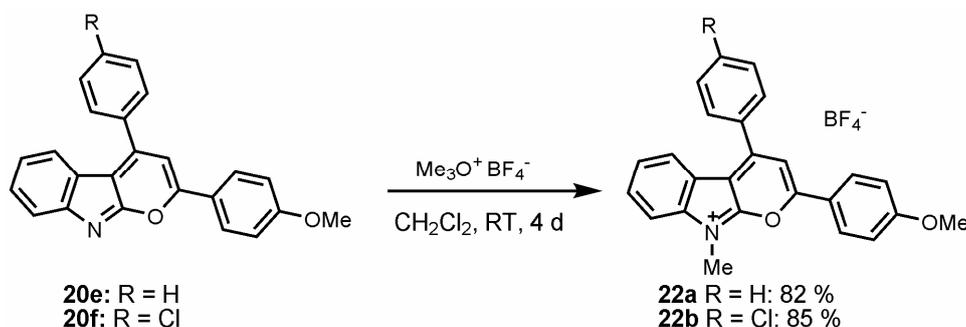


Abbildung 66: Fluoreszenzverhalten der 1,3-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole nach Exposition mit Säure, diversen Metallkationen und nach Methylierung (Anregungswellenlänge 366 nm).

Letztendlich wurden die beiden donorsubstituierten Verbindungen **20e** und **20f** durch Reaktion mit dem Methyl-*Meerwein*-Salz am Indolstickstoff zu quaterniert. Dazu wurden die Pyranoindole **20e** und **20f** vier Tage lang mit $\text{Me}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden die ausgefallenen Salze abfiltriert und mit Diethylether gewaschen (Schema 55). Die quaternierten Verbindungen **22a** und **22b** wurden daraufhin als gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 82 bzw. 85 % erhalten, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine intensive Fluoreszenz zeigen.



Schema 55: Quarternierung der Pyranoindole durch Reaktion mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat.

Die UV/Vis- und die Emissionsspektren der quaternierten Verbindungen zeigen ähnliche Banden wie die Spektren der protonierten Verbindungen $\text{H}^+\text{-20}$. Die längstwelligen Absorptionsmaxima der Verbindungen **22a** und **22b** liegen bei 466 bzw. 470 nm und die entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten betragen $32800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $39600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Emissionsbanden der Verbindungen sind bei 519 nm (**22a**) und bei 521 nm (**22b**) lokalisiert (Abbildung 67). Die gegen Comarin 153 als Standard ($\Phi = 0.38$) bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten sind etwas niedriger als die Werte der

analogen protonierten Spezies. Die gemessenen Werte betragen in beiden Fällen 10 %. Zudem zeigen die beiden Salze eine intensive gelbe Fluoreszenz im Festkörper.

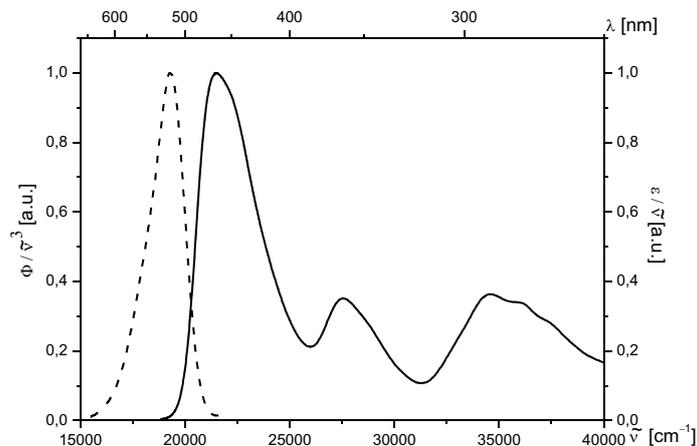


Abbildung 67: Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (---) von Verbindung **22a** aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K.

3.4.5 Fazit

Durch die neu entwickelte Insertions-*Sonogashira*-Cycloisomerisierungs-Sequenz gelang es neuartige und divers substituierte 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole zu synthetisieren. Diese Verbindungen fluoreszieren weder in Lösung noch im Festkörper. Durch Protonierung oder *N*-Methylierung der 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole kann eine grüne Fluoreszenz angeschaltet werden. Zudem sind die Verbindungen in der Lage, die biologisch wichtigen Metallkationen Zn^{2+} und Mg^{2+} zu komplexieren, was photophysikalisch zu gleichen Konsequenzen führt wie die Protonierung oder Methylierung. Dagegen resultiert die Zugabe von Ca^{2+} -Kationen nicht in der Ausbildung der fluoreszenten Spezies, sodass eine Komplexbildung ausgeschlossen werden kann. Die durch die Methylierung erhaltenen Salze zeigen zudem eine gelbe Fluoreszenz im Festkörper.

3.5 Theoretische Untersuchungen aktueller Problemstellungen

3.5.1 Theoretische Berechnungen zur Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion

Die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion ist wie bereits beschrieben der Schlüsselschritt in der Synthese der spirocyclischen Chromophore. Aufgrund der hohen Bedeutung der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion wurden die experimentellen Untersuchungen von *Ansorge* und *Braun*¹⁰⁸ durch eine theoretische Studie zum Mechanismus der Isomerisierung ergänzt. Ausgehend von 4-(3-Hydroxy-3-phenylprop-1-ynyl)benzonnitril wurde zunächst die Thermodynamik der bei der Reaktion entstehenden Intermediate und des Produkts ermittelt. Dazu wurden die entsprechenden Strukturen auf DFT-Niveau (B3LYP¹⁶⁰/TZVP¹⁶¹) berechnet. Da in den berechneten Molekülen ausschließlich C,H,N,O-Atome vorhanden sind und dadurch die Anzahl an Basisfunktionen gering ist, wurde mit einem Triple- ζ -Basissatz optimiert. Im Anschluss wurden die Minima durch eine analytische Frequenzanalyse verifiziert und die daraus resultierenden freien Energien ΔG^{298} miteinander verglichen. Das intermediär entstandene Allenol ist um -29.5 kJ/mol stabiler als das Alkinol und das final gebildete Chalkon ist im Vergleich zum Alkinol sogar um -140.0 kJ/mol stabilisiert, sodass die Bildung des Chalkons insgesamt eine stark exergone Reaktion ist (Abbildung 68).

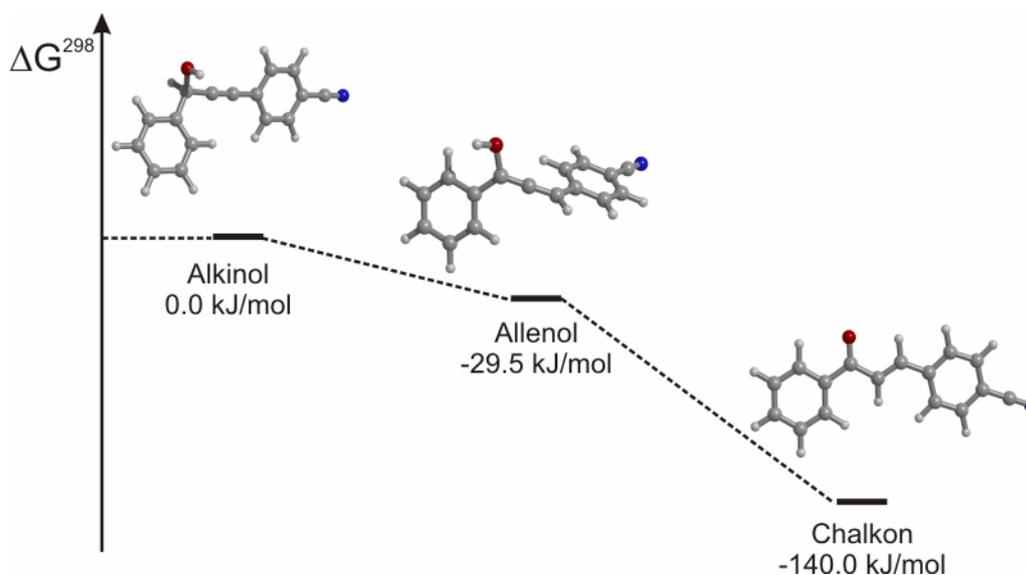


Abbildung 68: Thermodynamischer Vergleich der freien Energien der Intermediate und des Produkts bei der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (Berechnet mit B3LYP/TZVP).

Des Weiteren wurde die acideste Stelle des Alkinols eruiert. Die experimentellen Untersuchungen ergaben, dass die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion am besten in polaren aprotischen Lösungsmitteln verläuft, da diese zu einer besseren Stabilisierung von ionischen Spezies führen als unpolare Solventien. Aus diesem Grund wurden die Strukturen und die Energien der denkbaren Anionen sowohl in der Gasphase als auch in Lösung berechnet. Die Lösungsumgebung wurde durch ein äußeres elektrostatisches Feld mit dem in Turbomole implementierten COSMO-Modul¹⁶² simuliert. Für das Lösungsmittel Acetonitril wurde eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 37.5$ eingesetzt. Das Ergebnis der Gasphasenrechnungen sagt voraus, dass die Deprotonierung an der Propargylposition um 76.8 kJ/mol gegenüber der Hydroxyposition begünstigt ist. Das Anlegen des elektrostatischen Feldes führt zu einer Energiedifferenz zugunsten des Propargylanions gegenüber dem Alkoholat von immer noch 20.8 kJ/mol. Die Verringerung der Energiedifferenz lässt sich dadurch erklären, dass bei Anlegen eines elektrostatischen Feldes das Propargylanion keine signifikante Geometrieänderung im Vergleich zur Gasphasenrechnung erfährt. Im Fall des Alkoholats bewirkt das Lösungsmittelfeld eine Stabilisierung des Sauerstoffatoms, was sich gegenüber der Gasphasenrechnung in einer Verlängerung der C-O-Bindung von 0.023 Å manifestiert (Abbildung 69). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Deuterierungsexperimenten von *Braun*, die zeigen konnten, dass eine Deprotonierung des Alkinols an der Propargylposition gegenüber einer Deprotonierung an der Hydroxy-Gruppe begünstigt ist.

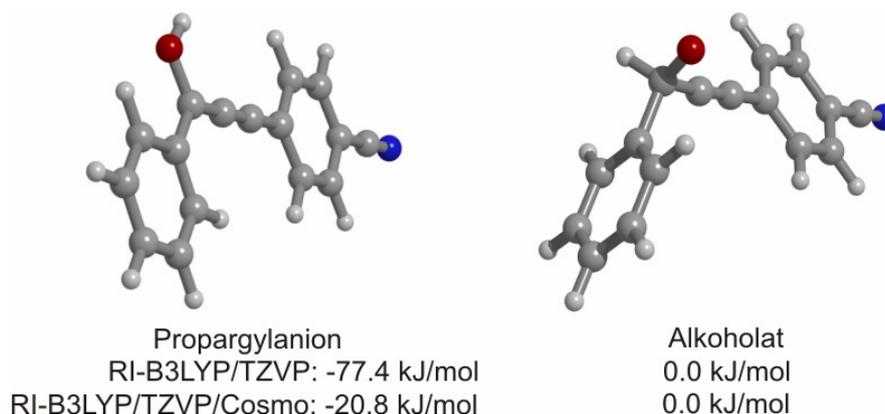


Abbildung 69: Berechneter Energieunterschied von dem Propargylanion und dem Alkoholat in der Gasphase und nach Anlegen eines elektrostatischen Feldes.

Anschließend wurde der komplette Reaktionspfad der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion in der Gasphase unter Verwendung der Base Triethylamin berechnet. Dazu wurde zunächst die Potentialhyperfläche der Reaktion unter Verwendung des B3LYP-

Funktional und dem LosAlamos Basissatz LANL2MB abgetastet. Hierzu wurde die entsprechende Aminbase langsam an die Propargylposition angenähert und es konnte eine Elongation der C-H-Bindung festgestellt werden. Im weiteren Reaktionsverlauf konnte die Deprotonierung der Propargylposition und die Ausbildung eines Ammoniumions beobachtet werden. Die Verschiebung des Ammoniumions entlang der Alkinachse führte zur Bildung des Allenols. Insgesamt konnten auf der Potentialhyperfläche drei lokale Minima und zwei Übergangszustände lokalisiert werden. Diese fünf Strukturen wurden im Anschluss an den Hyperflächenscan mit dem größeren Basissatz LANL2DZ geometrieoptimiert und durch anschließende Frequenzanalysen verifiziert (Abbildung 70). Die Rechnungen zeigen für Triethylamin als Base einen späten ersten Übergangszustand dessen Überwindung 121.1 kJ/mol benötigt. Im Folgenden konnte ein lokales Minimum detektiert werden, welches um 7.9 kJ/mol gegenüber dem ersten Übergangszustand stabilisiert ist. Schreitet man die Reaktionskoordinate weiter ab, so findet sich ein zweiter in diesem Fall ein früher Übergangszustand, der energetisch 131.8 kJ/mol über dem Ausgangsniveau liegt.

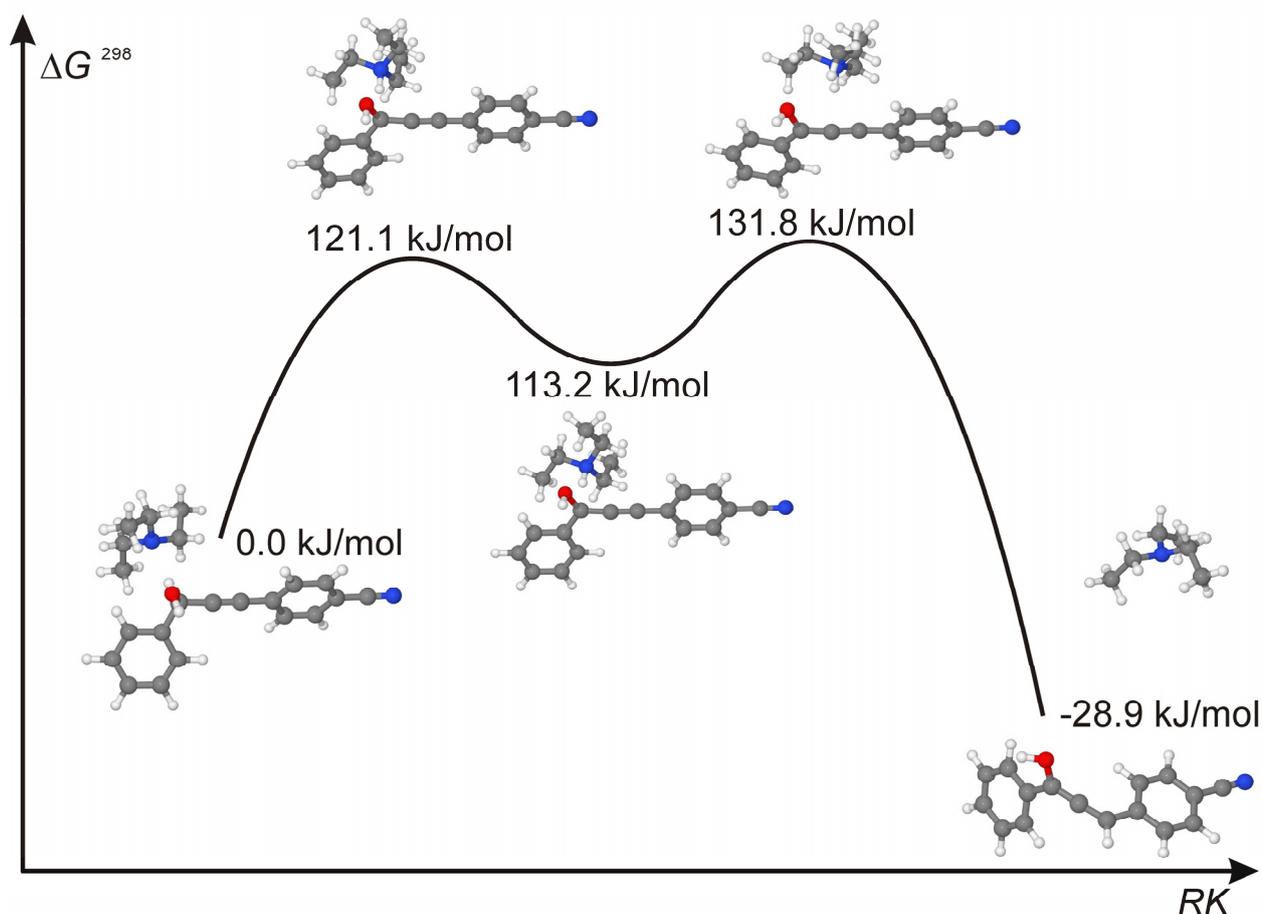


Abbildung 70: Berechneter Mechanismus der KIR mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz LANL2DZ.

Die anschließende Übertragung des Protons und die damit verbundene Ausbildung des Allenols, zusammen mit der Separation der Aminbase vom Allenol lieferte einen Energiegewinn von 28.9 kJ/mol gegenüber dem Propargylalkohol am Ausgangspunkt. Experimentell konnte durch einen *Arrhenius*-Plot eine Aktivierungsenergie E_a von 76.6 kJ/mol und durch einen *Eyring*-Plot eine Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von 73.7 kJ/mol für die Verwendung von Triethylamin ermittelt werden. Zudem wurde eine hohe negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von -104.5 J/(K*mol) bestimmt, was für einen hoch geordneten späten Übergangszustand, der sich in der Nähe eines Kontaktionenpaars befindet, spricht. Den Berechnungen zufolge beträgt die Aktivierungsenthalpie ΔH^{298} 75.4 kJ/mol. Aus der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung kann aus diesen Parametern eine negative Aktivierungsentropie von -189.3 J/(K*mol) bei einer Temperatur von 298 K berechnet werden. Die berechneten Werte stehen somit relativ gut im Einklang mit den experimentellen Befunden. Berechnungen unter Verwendung der Aminbase DBU und dem Solvatationsmodell PCM konnten jedoch nicht rechtzeitig fertiggestellt werden. Ersten Erkenntnissen zufolge sinkt die Aktivierungsenergie bei der Verwendung von DBU auf ca. 80 kJ/mol.

Beobachtung, dass durch die Bestrahlung mit Tageslicht zu einer Isomerisierung führt. Im $^1\text{H-NMR}$ wurde ein (*Z/E*)-Verhältnis von 9:1 bestimmt.

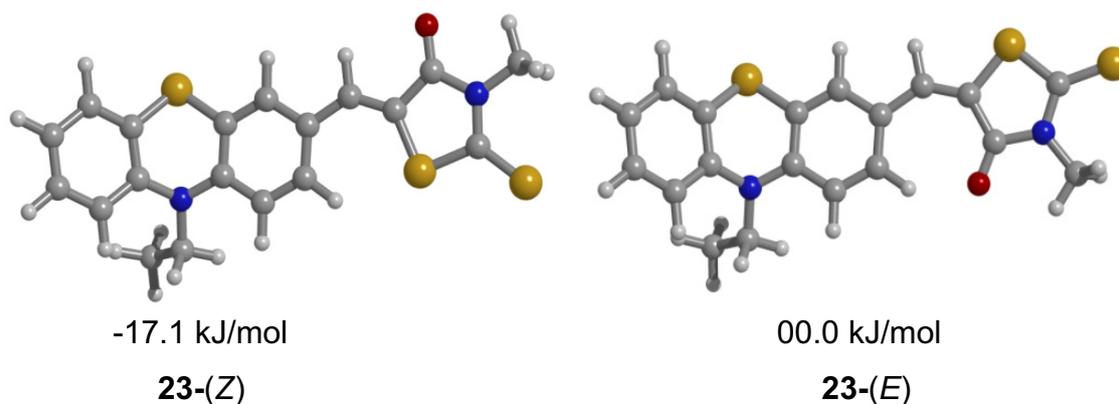


Abbildung 72: Thermodynamischer Vergleich der beiden, bei der Synthese beobachteten Diastereomere.

Im Anschluss wurde zusätzlich die Geometrie von Verbindung **25** optimiert und die Elektronendichteverteilung in den Grenzorbitalen der Verbindungen **23** und **25** visualisiert. In beiden Fällen ist im HOMO die Koeffizientendichte weitgehend auf dem Phenothiazingerüst lokalisiert, während die Koeffizientendichte im LUMO hauptsächlich auf dem Akzeptor, der verbrückenden Doppelbindung und dem sich anschließenden Benzolring des Phenothiazins zu liegen kommt. Diese Orbitalkoeffizientenverteilung ist typisch für Donor-Akzeptor-Systeme, insbesondere für Merocyanine.

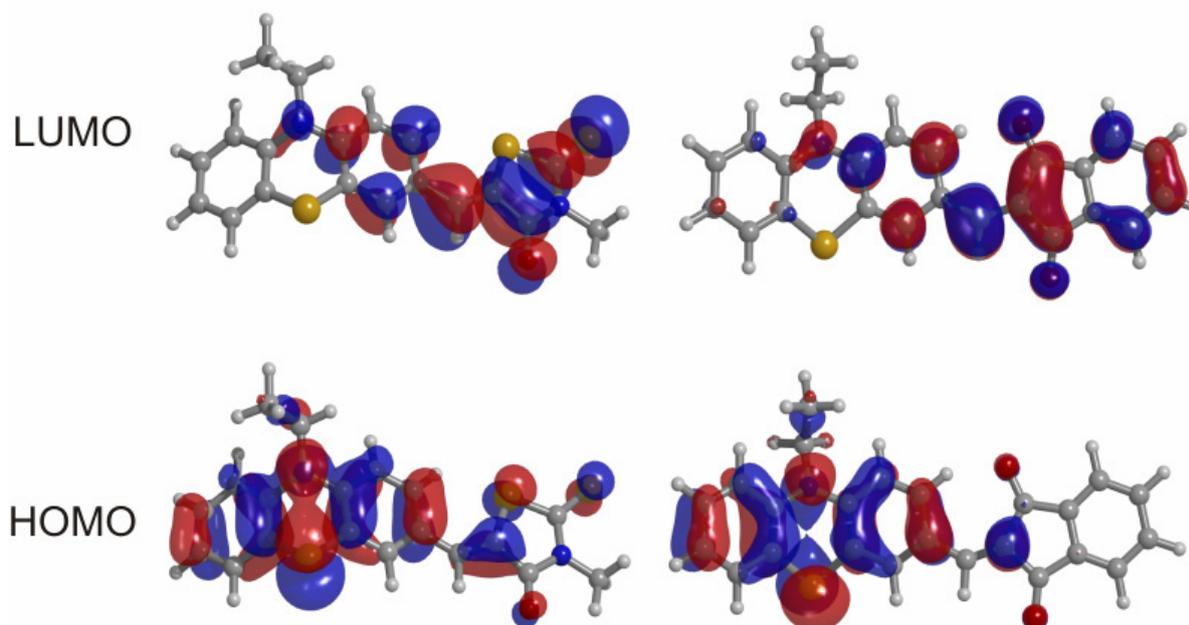


Abbildung 73: HOMO (unten) und LUMO (oben) der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **23** (links) bzw. **25** (rechts).

In einer eingehenden Untersuchung der physikochemischen Eigenschaften der Verbindungen wurden die Grundzustands- und Übergangsdipolmomente experimentell von Dr. *Matthias Stolte* und Prof. Dr. *Hans-Georg Kuball* (TU Kaiserslautern) mittels elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOA-Messungen) bestimmt. Ergänzend wurden auch hier theoretische Berechnungen durchgeführt, welche zusammen mit den experimentell erhaltenen Daten einen präzisen Einblick in das Verhalten der Phenothiazin-Merocyanine im Grund- und im angeregten Zustand ermöglichen sollten. Dazu wurden von **23** und **24** die jeweiligen Grundzustandsgeometrien und die Strukturen des ersten angeregten Zustandes berechnet. Hierzu wurden TD-DFT-Berechnungen¹⁶⁶ mit dem B3LYP-Funktional und dem Basissatz TZVP in dem Programmpaket Turbomole durchgeführt. Durch Anregung mit UV/Vis-Licht und nach Übergang in den schwingungsrelaxierten angeregten Zustand tritt eine Änderung des Phenothiazin-Faltwinkels und eine daraus resultierende Planarisierung des Phenothiazin-Merocyanin-Chromophors ein. Aus den Rechnungen geht hervor, dass die Phenothiazin-Merocyanine im angeregten Zustand eine signifikante Änderung der Geometrie erfahren (Abbildung 74). Bei Verbindung **23** beträgt der Butterfly-Winkel im Grundzustand 141.0° . Im schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand ist dieser um 16.9° auf 157.9° aufgeweitet. Die Einführung einer Nitrilgruppe bewirkt eine noch stärkere Planarisierung des Phenothiazins und der Winkel beträgt in diesem Fall 161.1° .

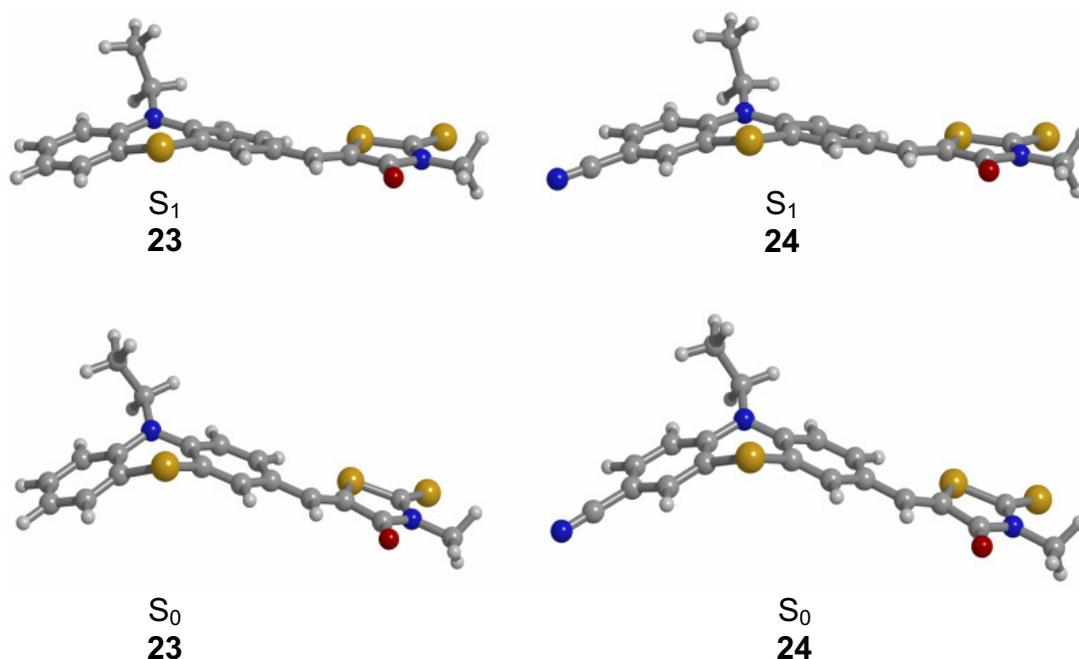


Abbildung 74: Strukturoptimierter elektronischer Grundzustand (unten) und strukturoptimierter schwingungsrelaxierter angeregter Zustand (oben) der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **23** (links) bzw. **24** (rechts).

Die Aufweitung bewirkt in beiden Fällen eine Verlängerung des N1-C2 Bindung von 1.40 Å auf 1.44 Å (Tabelle 19). Des Weiteren ist die Merocyanin Doppelbindung C6-C7 von 1.35 Å im Grundzustand auf 1.37 Å im angeregten Zustand und die C8-O9 Bindung von 1.21 Å auf 1.23 Å aufgeweitet. Im Gegensatz dazu sind die Bindungen C7-C8 von 1.48 Å auf 1.46 Å und S10-C11 von 1.78 Å auf 1.76 Å verkürzt. Die Länge der Bindung C5-C6 ist im S₁-Zustand in beiden Fällen nur geringfügig gegenüber dem Grundzustand verkürzt.

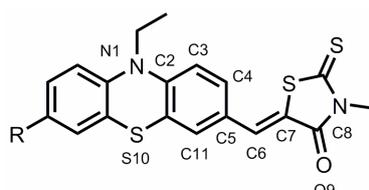


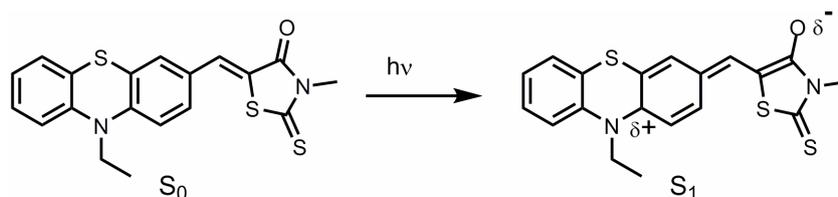
Abbildung 75: Nummerierung der Atome in den berechneten Strukturen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **23** und **24**.

Tabelle 19: Charakteristische Bindungslängenänderungen beim Übergang von S₀ → S₁.

Bindung	23	23	24	24
	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁
N1-C2	1.40 Å	1.44 Å	1.41 Å	1.43 Å
C2-C3	1.40 Å	1.39 Å	1.40 Å	1.40 Å
C3-C4	1.38 Å	1.38 Å	1.38 Å	1.38 Å
C4-C5	1.40 Å	1.42 Å	1.40 Å	1.43 Å
C5-C6	1.45 Å	1.44 Å	1.45 Å	1.43 Å
C6-C7	1.35 Å	1.37 Å	1.35 Å	1.37 Å
C7-C8	1.48 Å	1.46 Å	1.48 Å	1.46 Å
C8-O9	1.21 Å	1.23 Å	1.21 Å	1.23 Å
S10-C11	1.78 Å	1.76 Å	1.79 Å	1.76 Å
C11-C2	1.41 Å	1.40 Å	1.41 Å	1.41 Å
C11-C12	1.38 Å	1.39 Å	1.38 Å	1.39 Å
C12-C5	1.40 Å	1.40 Å	1.41 Å	1.40 Å

Betrachtet man dagegen die berechnete Ladungsverteilung im Molekül erkennt man, dass der schwingungsrelaxierte angeregte Zustand deutlich größeren dipolaren Charakter besitzt als der Grundzustand. Das Stickstoffatom des Phenothiazins ist im Grundzustand deutlich positiv polarisiert, weist jedoch im angeregten Zustand eine signifikante negative

Partiellladung auf (Tabelle 20). Durch die Verlängerung der N1-C2 Bindung im angeregten Zustand, ist die Donorfähigkeit des Stickstoffatoms stark herabgesetzt, wodurch die starke positive Partiellladung des Atoms C2 im angeregten Zustand erklärt werden kann. Des Weiteren ist das Sauerstoffatom im S_1 -Zustand stärker negativ polarisiert als im Grundzustand. Der schwingungsrelaxierte angeregte Zustand S_1 der Phenothiazin-Merocyanine weist eine ausgeprägte dipolare Struktur auf, die durch einen intramolekularen Ladungstransfer hervorgerufen wird. Die in den UV/Vis- und Fluoreszenzspektren beobachtete große *Stokes*-Verschiebung kann erstens durch die beträchtliche Geometrieänderung und zweitens durch die Änderung des Dipolmoments beim Übergang vom Grundzustand in den angeregtem Zustand erklärt werden. Die erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute von Verbindung **24** ist das Ergebnis des Substituenteneinflusses der Cyanogruppe. Diese übt einen bedeutenden Einfluss auf die elektronische Struktur des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands aus und resultiert in einer stärkeren Planarisierung als bei Verbindung **23**.



Schema 56: Unpolare Struktur des Grundzustands S_0 und dipolare Struktur des angeregten Zustands S_1 der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **23**.

Tabelle 20: Mulliken-Ladungen der einzelnen Atome im S_0 und im S_1 Zustand.

Atomnr.	23	23	24	24
	Ladung S_0	Ladung S_1	Ladung S_0	Ladung S_1
N1	0.56	-0.58	0.53	-0.58
C2	-0.28	0.33	-0.18	0.32
C3	0.42	-0.02	0.29	-0.02
C4	-0.14	-0.04	-0.23	-0.03
C5	0.45	0.19	0.51	0.19
C6	0.49	-0.02	0.50	-0.01
C7	-0.64	-0.22	-0.67	-0.21
C8	1.33	0.62	1.33	0.63
O9	-0.36	-0.48	-0.34	-0.50

Atomnr.	23	23	24	24
	Ladung S_0	Ladung S_1	Ladung S_0	Ladung S_1
S10	-0.37	0.17	-0.28	0.19
C11	0.33	-0.12	0.29	-0.13
C12	-0.95	-0.09	-0.96	-0.08

Die Änderung der Struktur und die berechneten Ladungsverschiebungen im angeregten Zustand stehen mit den Ergebnissen der EOA-Messungen der Phenothiazin-Merocyanine im Einklang. Aus den Berechnungen der Grundzustandsgeometrie und der Geometrie des schwingungsrelaxierten S_1 -Zustandes konnten ebenfalls die Änderungen der Dipolmomente erhalten werden. Diese wurden im Anschluss mit den experimentellen Daten der EOA-Messungen verglichen. (Tabelle 21).

Tabelle 21: Theoretische Berechnungen des Grundzustands- und des Übergangsdipolmoments in 10^{-30} Cm.

Dipol	23	S_0	S_1 (FC)	S_1 (rel.)	PM3 /	ZINDO ²
	EOA	B3LYP TZVP	B3LYP TZVP	B3LYP TZVP	ZINDO ¹	
μ_g	13.1 - 15.9	18.0	18.0	18.0	15.9	17.7
μ_{ag}	21.5	---	19.5	15.3	27.7	29.5
$\Delta\mu$	42.0 - 45.6	---	48.4	47.5	37.7	35.0

¹ Geometrieoptimierung von S_0 mit PM3, S_1 - S_{10} mit ZINDO-CI; ² ZINDO-CI mit Grundzustandsgeometrie aus den DFT-Rechnungen.

Tabelle 22: Theoretische Berechnungen des Grundzustands-, des Übergangsdipolmoments und dem Dipolmoment des angeregten Zustandes in 10^{-30} Cm.

Dipol	24	S_0	S_1 (FC)	S_1 (rel.)	PM3 /	ZINDO ²
	EOA	B3LYP TZVP	B3LYP TZVP	B3LYP TZVP	ZINDO ¹	
μ_g	14.4 - 15.4	16.1	16.1	16.1	8.2	12.4
μ_{ag}	21.8	---	21.0	16.7	28.5	30.6
$\Delta\mu$	30.3 - 49.0	---	32.1	28.3	26.1	25.9

¹ Geometrieoptimierung von S_0 mit PM3, S_1 - S_{10} mit ZINDO-CI; ² ZINDO-CI mit Grundzustandsgeometrie aus den DFT-Rechnungen.

Aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen wurden experimentell die Werte für den *Franck-Condon*-Übergang erhalten. In den quantenmechanischen Berechnungen kann man sowohl den Zustand nach *Franck-Condon*-Anregung als auch den

schwingungsrelaxierten angeregten S_1 -Zustand berechnen. Bei den Daten der Rechnungen ergeben die DFT-Methoden für das Grundzustandsdipolmoment bekanntermaßen einen zu großen Wert vorhersagen. In beiden Fällen kann mit der semiempirischen ZINDO-CI-Methode eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt werden. Die Werte des Übergangsdipolmoments μ_{ag} bei der Anregung aus dem Grundzustand in den *Frank-Condon*-Zustand können mit der aufwendigen TD-DFT-Methode erstaunlich akkurat berechnet werden, wohingegen bei den semiempirischen Methoden ein relativ großer Fehler auftritt. Die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ wird bei **23** durch die semiempirischen Rechnungen PM3/ZINDO und DFT/ZINDO-CI mit 37.7 bzw. 35.0×10^{-30} Cm recht gut wiedergegeben. Die experimentell ermittelten Werte betragen $42.0 - 45.6 \times 10^{-30}$ Cm, während der durch die TD-DFT Rechnung erhaltene Wert mit 47.5×10^{-30} Cm etwas zu hoch ausfällt. Im Fall der Verbindung **24** weist der experimentelle Wert der Dipoldifferenz ein großes Intervall von $30.3 - 49.0 \times 10^{-30}$ Cm auf. Die berechneten Werte liegen allesamt am unteren Ende dieses Bereichs, wobei die TD-DFT Methode die beste Übereinstimmung aufweist. Der Vergleich der theoretisch berechneten Werte des Absorptionsmaximums mit dem experimentellen Wert, liefert eine gute Übereinstimmung bei allen verwendeten Methoden. Lediglich die Berechnung des Maximums aus dem HOMO-LUMO Abstand weist im Fall von **23** mit 419 nm eine etwas größere Abweichung vom experimentellen Wert von 458 nm auf. Überraschenderweise liefert die Vorhersage des Emissionsmaximums mit 649 nm einen sehr präzisen Wert, welcher nur um wenige Nanometer von dem experimentellen Wert von 652 nm abweicht (Tabelle 23). Gleiches ist auch für die Werte von Verbindung **24** zutreffend (Tabelle 24).

Tabelle 23: Theoretische Berechnungen des Absorptions- und Emissionsmaximums.

	23	S₀	S₁ (rel.)	S₁ (FC)	S₁ (FC)	PM3 /	ZINDO²
	Exp.	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	ZINDO¹	
		TZVP	TZVP	6-31G*	TZVP		
$\lambda_{\text{absorption}}$	458 nm	419 nm	---	470 nm	480 nm	479 nm	485 nm
$\lambda_{\text{emission}}$	652 nm	---	649 nm	---	---	---	---

¹ Geometrieoptimierung von S_0 mit PM3, S_1 - S_{10} mit ZINDO-CI; ² ZINDO-CI mit Grundzustandsgeometrie aus den DFT-Rechnungen.

Tabelle 24: Theoretische Berechnungen des Absorptions- und Emissionsmaximums.

	24	S₀	S₁ (rel.)	S₁ (FC)	S₁ (FC)	PM3 /	ZINDO²
	Exp.	B3LYP TZVP	B3LYP TZVP	B3LYP 6-31G*	B3LYP TZVP	ZINDO¹	
$\lambda_{\text{absorption}}$	448 nm	414 nm	---	455 nm	457 nm	485 nm	488 nm
$\lambda_{\text{emission}}$	622 nm	---	608 nm	---	---	---	---

¹ Geometrieoptimierung von S₀ mit PM3, S₁-S₁₀ mit ZINDO-CI; ² ZINDO-CI mit Grundzustandsgeometrie aus den DFT-Rechnungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Methoden die Tendenz der jeweiligen Dipolmomente richtig beschreiben. Der Kosten-Nutzen-Faktor der semiempirischen Methoden in der Berechnung der verschiedenen Dipolmomente für die Klasse der Phenothiazin-Merocyanine **23** ist, verglichen mit den aufwendigen und langwierigen TD-DFT-Rechnungen, jedoch deutlich höher zu bewerten. Die Berechnung des Absorptionsmaximums liefert methodenunabhängig gute Übereinstimmungen. Überraschend ist auch die Genauigkeit, mit der das Emissionsmaximum durch die TD-DFT-Methode vorhergesagt wurde, auch wenn zu berücksichtigen ist, dass es sich bei dem berechneten Wert nicht um den *Frank-Condon*-Übergang, sondern um den absoluten Übergang S₁ (v 0) → S₀ (v 0) handelt.

3.5.3 Theoretische Berechnungen zu 2,4-Diphenylbenzo-[1,4]diazepinen

Die 3*H*-1,4-Benzodiazepine und die 3*H*-1,5-Benzodiazepine stellen eine bedeutende Klasse heterocyclischer Verbindungen dar. Vor allem die 3*H*-1,5-Benzodiazepine sind wirksame Antiepileptika¹⁶⁷, Analgetika, Sedativa, Antidepressiva und weisen zudem eine entzündungshemmende Wirkung auf.¹⁶⁸ Die am weitesten verbreitete Syntheseroute der 3*H*-1,5-Benzodiazepine ist die Cyclokondensation von einem 1,2-Diaminobenzol mit einer 1,3-Dicarbonylverbindung.¹⁶⁹ Aufgrund der großen Bedeutung der 3*H*-1,5-Benzodiazepine wurde im Arbeitskreis *Müller* im Rahmen der Dissertation von Dr. *B. Willy* eine alternative Synthesestrategie entwickelt.¹⁷⁰ Die Verbindungen zeigen in den NMR-Spektren bei 298 K nur ein Signal für die Methylenprotonen an der 3-Position bei einer Verschiebung von δ 3.30. Die Ursache dafür ist, dass dieses Brückenatom bei dieser Temperatur in einer hohen Frequenz zwischen beiden Konformeren schwingt. Wird die Messtemperatur auf 218 K abgesenkt, spaltet sich das Signal in zwei Dubletts bei Verschiebungen von δ 2.19 und δ 4.46 auf. Unter Anwendung der *Eyring*-Gleichung konnte eine Inversionsbarriere von 50.1 kJ/mol berechnet werden. Dieses Ergebnis sollte durch eine erstmalig durchgeführte theoretische Bestimmung der Inversionsbarriere überprüft werden. Als Modellsystem bei den Berechnungen wurde das 2,4-Diphenyl-1,5-benzodiazepin verwendet (Abbildung 76).

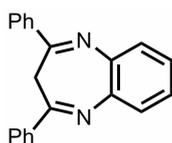


Abbildung 76: Das als Modellsystem verwendete 2,4-Diphenyl-1,5-benzodiazepin

In einer initialen DFT-Rechnung mit dem B3LYP Funktional und dem Single- ζ -Basissatz LANL2MB, mit dem innerhalb weniger Stunden Rechenzeit gute Ergebnisse erzielt werden können, wurde das Molekül in die Planarität gezwungen. Durch eine anschließende Geometrieoptimierung am Scheitelpunkt konnte der Übergangszustand erfolgreich bestimmt werden. Die Übereinstimmung der theoretischen Daten mit den experimentellen Werten wird umso besser, je hochwertiger der *Poplesche*-Basissatz gewählt wurde. Der berechnete Wert von 47.3 kJ/mol stimmt gut mit den experimentell bestimmten Werten von *Vögtle*¹⁷¹ und *Willy* von 50.6 kJ/mol bzw. 50.1 kJ/mol überein.

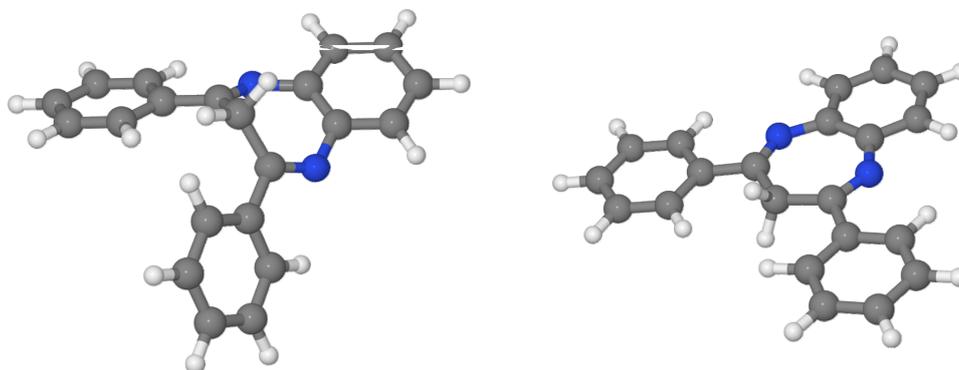


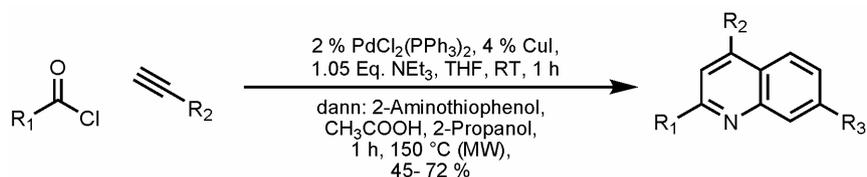
Abbildung 77: Oben links: Grundzustand des Benzodiazepins. Oben rechts: planarisierter Übergangszustand bei der Inversionsschwingung.

Tabelle 25: Die berechneten Schwingungsbarrieren abhängig von verschiedenen Basissätzen.

Nr.	Methode	ΔG_{298}^\ddagger [kJ/mol]
1	Experiment	50.6
2	B3LYP/3-21G	36.8
3	B3LYP/3-21G*	39.6
4	B3LYP/6-31G	41.2
5	B3LYP/6-31G**	44.0
6	B3LYP/6-311G	47.3
7	B3LYP/TZVP	46.9

3.5.4. Theoretische Berechnungen zur Synthese von Chinolinen

Chinoline stellen eine bedeutende Substanzklasse bicyclischer stickstoffhaltiger Heterocyclen dar. Chinoline sind fester Bestandteil von Naturstoffen¹⁷² von denen viele biologisch aktiv sind.¹⁷³ Sie finden Verwendung als Antimalariamittel,¹⁷⁴ als Liganden für Übergangsmetallkomplexe¹⁷⁵ und aufgrund ihrer Fluoreszenz auch als blauemittierende Chromophore.¹⁷⁶ Deshalb stellt die Synthese divers substituierter Chinoline und die Entwicklung von neuen Synthesestrategien ein aktuelles Forschungsgebiet dar. Eine alternative Ein-Topf-Synthese der Chinoline wurde im Arbeitskreis Müller von Rotzoll entwickelt. Ausgehend von einem Carbonsäurechlorid und einem terminalen Alkin wurde in einer *Sonogashira*-Reaktion bei Raumtemperatur zunächst das entsprechende Alkinon gebildet. Nach beendeter Reaktion wurde ein 2-Aminothiophenolderivat zugegeben, worauf die Bildung von Benzo[*b*][1,5]thiazepinen erfolgte.¹⁷⁷ Diese Verbindungen sind dafür bekannt unter erhöhten Temperaturen elementaren Schwefel abzuspalten und in die entsprechenden Chinoline überzugehen.¹⁷⁸ Durch Erhitzen der Reaktion unter Mikrowellenbestrahlung bei 150 °C konnte die Schwefelextrusion vollständig realisiert werden und die Chinoline wurden in Ausbeuten von 45-72 % erhalten werden.¹⁷⁹



Schema 57: Ein-Topf-Synthese von Chinolinen nach Rotzoll und Müller.

Die Extrusion des Schwefels ist zweifelsfrei der interessanteste Schritt in diesem Reaktionsmechanismus. In einer theoretischen Studie auf DFT-Niveau mit dem B3LYP-Funktional und dem def-SVP-Basissatz wurde dieser Schritt eingehend untersucht. In dem Programm *Turbomole* wurden zunächst die Strukturen des Benzo[*b*][1,5]thiazepins, des entsprechenden Chinolins und von Schwefel-S₈ geometrieoptimiert und durch anschließende Frequenzanalysen verifiziert. Daraufhin wurde der siebengliedrige Thiazepinring in einer elektrocyclischen Ringschlussreaktion kontrahiert, wobei nach Durchlaufen eines Übergangszustandes die Ausbildung eines 1*aH*-1-Thia-4-azacyclopropa[*d*]naphthalens beobachtet wurde. Der Übergangszustand liegt energetisch 104.6 kJ/mol über dem Ausgangsniveau und weist eine imaginäre Frequenz auf. Das gebildete 1*aH*-1-Thia-4-azacyclopropa[*d*]naphthalen ist 82.1 kJ/mol weniger stabil als das Benzo[*b*][1,5]thiazepin. Im Übergangszustand ist der Abstand der beiden

Kohlenstoffatome, die den Thiiranring bilden, signifikant verkürzt und die Schwefel-Kohlenstoffbindungen sind dementsprechend elongiert. Die Bildung des Chinolins und der Schwefel-S₈-Krone resultiert in einem Energiegewinn von 143.2 kJ/mol.

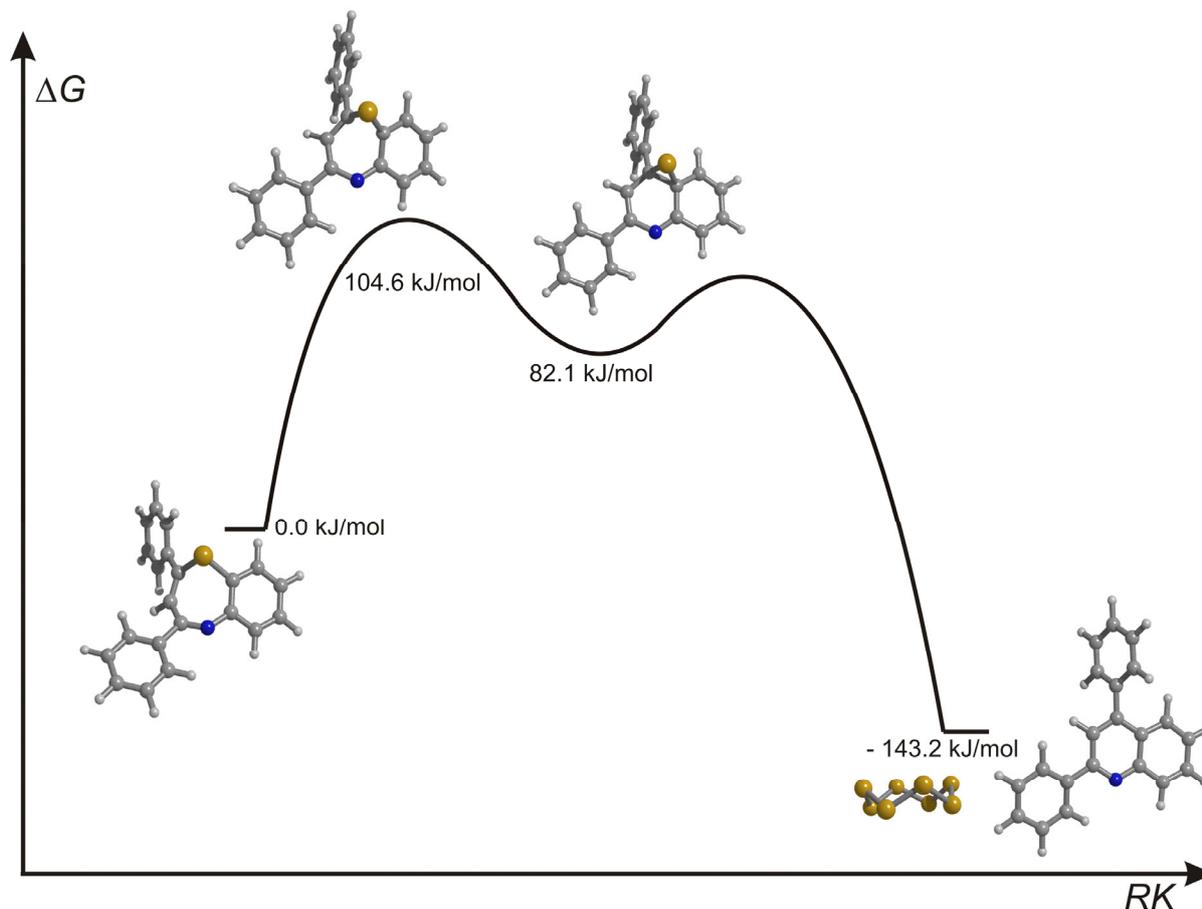
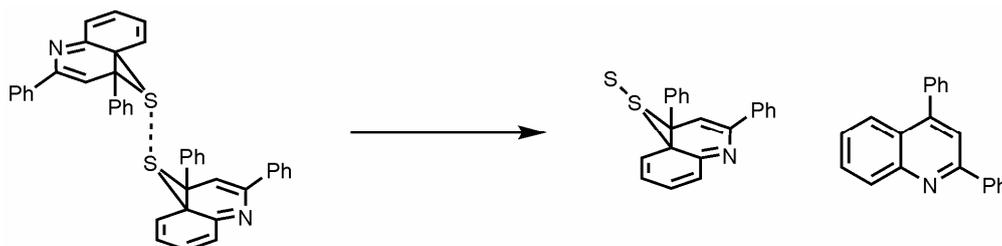


Abbildung 78: Mechanismus der Schwefelextrusion bei der Chinolinsynthese (B3LYP/def-SVP).

Der finale Extrusionsschritt konnte aufgrund der großen Anzahl an Basisfunktionen nicht berechnet werden. In der Literatur wurde jedoch von *Gleiter*,¹⁸⁰ *Miller*¹⁸¹ und *Kassae*¹⁸² an Thiapien-Modellsystemen beschrieben, wie dieser Schritt vonstatten geht. Bei der Reaktion zweier Thiirane kommt es zur Bildung einer S-S-Bindung worauf ein Thiiran geöffnet und ein Chinolinmolekül gebildet wird. Dieser Prozess wiederholt sich so oft, bis das verbleibende Thiiran Schwefel in Form der stabilen S₈-Krone eliminiert (Schema 58).



Schema 58: Finaler Schritt der Schwefelextrusion.

4 Ausblick

Die Berechnungen des Mechanismus der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion unter Zuhilfenahme eines elektrostatischen Feldes könnten zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Kontaktionspaares führen. Des Weiteren würden genauere Energiewerte durch Möller-Plesset-Single-Point-Rechnungen mit den optimierten Strukturen erhalten werden. Ob die Fluoreszenzlöschung der *N*-Dansyl-Spirochromophore durch einen photoinduzierten Elektronentransfer stattfindet, könnte durch die räumliche Separation der beiden Chromophore überprüft werden. Eine Distanz von 50 Å sollte zu einer Abschwächung von k_{ET} um den Faktor 1000 führen, da die Geschwindigkeitskonstante des PET exponentiell von dem Abstand der beiden Chromophore abhängt. Die Fluoreszenz würde daraufhin wieder bevorzugt ablaufen, was sich in einer Erhöhung der Quantenausbeuten widerspiegeln sollte. Die Brücke, die die Separation der Chromophore ermöglicht, sollte möglichst starr und rigide sein, damit sich die Chromophore in Lösung nicht wieder annähern können. Sie sollte außerdem in organischen Lösungsmitteln gut löslich sein und über eine nucleophile und eine elektrophile Funktionalität verfügen. Geeignete Verbindungen, die diese Anforderungen erfüllen, sind Peptide. Diese können zuerst am *N*-Terminus dansyliert und anschließend am *C*-Terminus zum Säurechlorid umgesetzt werden. In einer nucleophilen Substitution kann das Säurechlorid des Dansyl-Peptids wie beschrieben mit einem *N*-H-Spirochromophor gekuppelt werden. Zudem ermöglicht dieser Ansatz den Abstand zwischen den beiden Chromophoren gezielt über die Länge der Peptidsequenz einzustellen. Bereits das kommerziell erhältliche Triglycin bewirkt eine Vergrößerung des Abstandes um 10 Å. Die Anthrylspiroverbindungen könnten dahingehend modifiziert werden, dass die Konjugation der Anthrylgruppe mit dem zentralen Butadienchromophor aufgehoben wird (Abbildung 79).

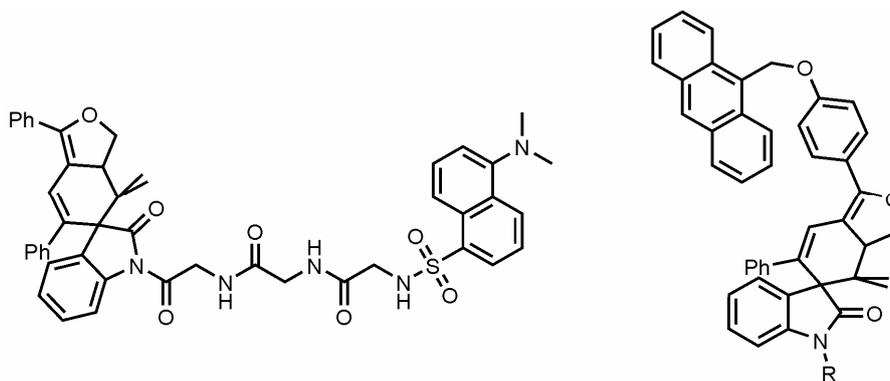


Abbildung 79: Denkbare Funktionalisierungen der Spirochromophore.

Dies könnte durch eine Etherverknüpfung an ein entsprechendes Phenolderivat realisiert werden. Ein weiterer interessanter Aspekt wäre die Verknüpfung eines Spirochromophors mit einer Verbindung, die in dem Emissionsbereich der Spirochromophore (500 nm) absorbiert und dementsprechend bei Licht niedriger Energie emittiert. Ein solcher Chromophor ist Nilrot, das ein Absorptionsmaximum bei ca. 525 nm und ein Emissionsmaximum bei ca. 600 nm aufweist. Allerdings ist die freie Reaktionsenergie des Elektronentransfers ΔG^0_{PET} , die sich aus der *Rehm-Weller*-Gleichung berechnen lässt, für eine oxidative Löschung der Fluoreszenz des Spirocyclus deutlich negativ, sodass auch hier ein Abstandhalter zwischen diesen beiden Chromophoren eingebaut werden müsste.¹⁸³ Ein weiterer Vertreter ist das 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran (DCM). Dieser Chromophor absorbiert bei ca. 470 nm und emittiert je nach der Polarität des verwendeten Lösungsmittels bei ca. 620 nm. Eine Funktionalisierung, wie z. B. eine Carboxygruppe kann leicht an der Aminogruppe angebracht werden.¹⁸⁴ Allerdings ist bei diesem Chromophor das Redoxpotential nicht literaturbekannt, sodass im Vorfeld keine Aussage über einen möglichen Elektronentransfer getroffen werden kann. (Abbildung 80)

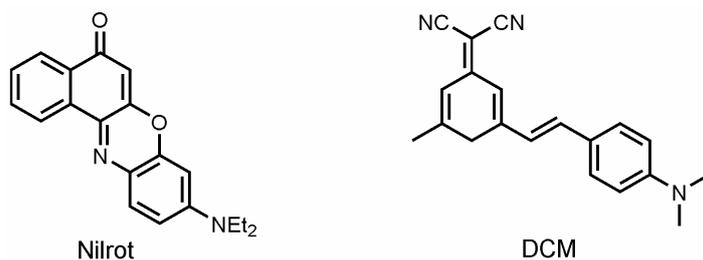


Abbildung 80: Im Emissionsbereich der Spirochromophore absorbierende Farbstoffe.

Die 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole könnten funktionalisiert werden, indem eine weitere Koordinationsstelle für Protonen oder Metallkationen angebracht wird. Zum Beispiel könnten 4-Ethynylpyridin, 3-Ethynylphenothiazin oder 3-Ethynylcarbazol als Alkinkomponenten bei der Synthese verwendet werden. Dadurch wären zwei Stickstoffatome mit unterschiedlicher Basizität im Molekül vorhanden, was gegebenenfalls eine weiterführende Selektivität gegenüber bestimmten Metallkationen zur Folge hat (Abbildung 81).

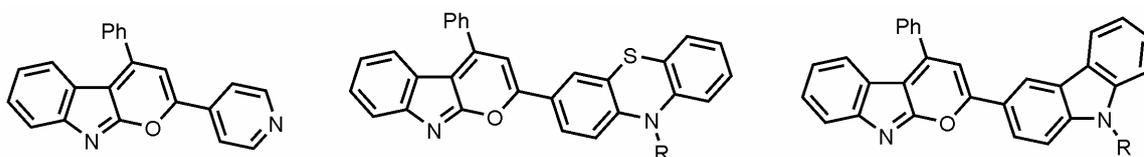


Abbildung 81: Weiterführend funktionalisierte 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indole.

5 Experimenteller Teil

5.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen

Sämtliche Kreuzkupplungs- und Tieftemperaturreaktionen wurden in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung der Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Reaktionen bei tiefer Temperatur wurden mit Kühlbädern (Aceton/Trockeneis bzw. Eis/Kochsalz-Mischungen) gekühlt. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und destilliert.¹⁸⁵ Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran und Dichlormethan wurden mit einer MB-SPS-800 Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching getrocknet. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatografie qualitativ verfolgt. Es wurden Aluminiumfertiolfolien GF254 (Kieselgel 60) der Firma Merck KGaA, Darmstadt verwendet. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm bestrahlt oder mit einer 10 %igen Lösung von Molybdätophosphorsäure in Ethanol angefärbt. Bei der Säulenchromatografie kam Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma Macherey und Nagel, Düren, zum Einsatz. Die säulenchromatografischen Trennungen wurden mit der Flash-Technik durchgeführt, wobei ein Überdruck von 2 bar (Druckluft) verwendet wurde. Alle weiteren nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka und ABCR erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf dem Gerät Avance DRX 500 der Firma Bruker gemessen. Als interner Standard dienten sowohl bei den ¹H-NMR- als auch bei den ¹³C-NMR-Spektren die jeweiligen Lösungsmittelsignale der deuterierten Lösungsmittel: bei ¹H-NMR-Spektren Aceton-d⁶ (2.05), CDCl₃ (7.26), CD₂Cl₂ (5.32), und bei ¹³C- Spektren Aceton-d⁶ (29.92), CDCl₃ (77.23), CD₂Cl₂ (53.80).¹⁸⁶ Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), t (Triplet), td (Triplet vom Dublett), quart. (Quartett), quint. (Quintett) oder m (Multiplet) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären C-Atome, CH-, CH₂-, und CH₃-Gruppen erfolgte mittels DEPT-135-Spektren. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vector 22 FT-IR aufgenommen. In der Auswertung wurden die Intensitäten der IR-Banden mit w (schwach), m (mittel) und s (stark) abgekürzt. Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem 84252 A Diode Array Spectrophotometer der Firma Hewlett Packard aufgenommen. Die

Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften erfolgte mit Hilfe eines Perkin Elmer LS55. Dazu wurden die Substanzen in Dichlormethan auf ca. 10^{-6} M verdünnt. Als Standard zur Bestimmung der Quantenausbeute dienten 9,10-Diphenylanthracen ($\Phi = 0.9$),¹³⁰ Chininsulfat ($\Phi = 0.54$),¹²⁹ Coumarin 153 ($\Phi = 0.38$)¹⁵⁸ oder Dansylglycin ($\Phi = 0.66$).¹³¹ Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Winlab der Firma Perkin Elmer. Die kristallografischen Messungen wurden von und Dr. Frank Rominger am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mit einem Bruker SMART APEX-Diffraktometer aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden im im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Düsseldorf durchgeführt.

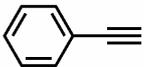
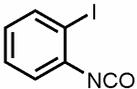
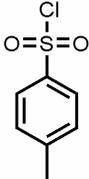
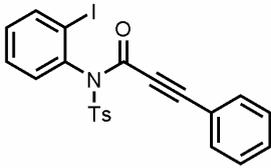
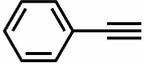
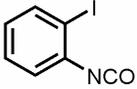
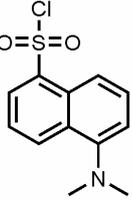
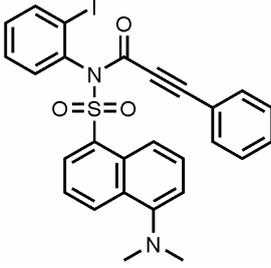
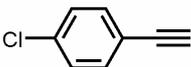
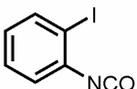
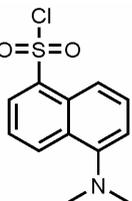
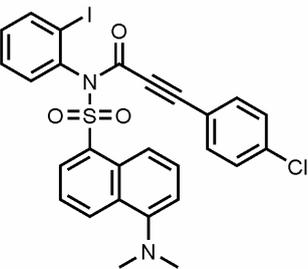
Literaturbekannte Synthesen:

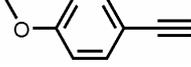
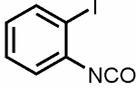
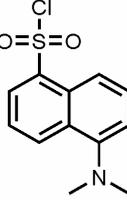
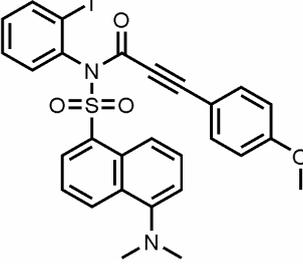
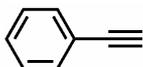
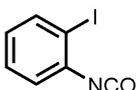
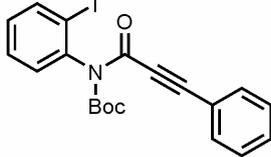
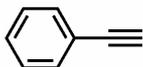
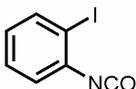
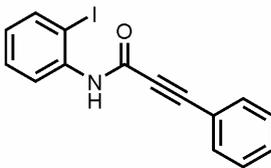
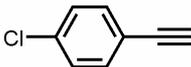
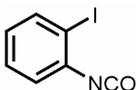
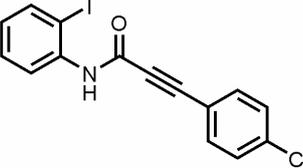
2-Iodobenzoylchlorid¹⁸⁷, 2-Iodphenylisocyanat¹⁸⁹, 1-(4-Ethynylphenyl)pyrrolidin¹⁴¹, 4-Bromphenylacetylen¹⁴², 1-Ethynyl-3,5-bis(trifluormethyl)benzol¹⁴³, *N,N*-Dibutyl-4-ethinylanilin¹⁴⁴, 4-Chlorphenylacetylen¹⁵⁵, 1-Ethynyl-4-methoxybenzol¹⁵⁶, 4-Ethynylbenzoesäuremethylester¹⁵⁷, 1-(Anthracen-9-yl)prop-2-in-1-ol¹⁸⁸

5.2 Synthese von *N*-(2-Iodphenyl)alkinylamiden

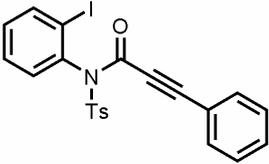
Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Synthese von *N*-(2-Iodphenyl)alkinylamiden:

In einen ausgeheizten, mit Argon befüllten 250 ml Schlenk Kolben wurden 120 ml absolutes THF vorgelegt und ein terminales Alkin darin gelöst. Nach dem Abkühlen auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten das *n*-Butyllithium zugegeben und die Reaktion 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe des 2-Iodphenylisocyanats. Die Reaktion wurde weitere zwei Stunden lang bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, ehe das entsprechende Elektrophil zugegeben wurde. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur über Nacht wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan / Essigester) gereinigt.

Nr.	Alkin	Isocyanat	Elektrophil	Ausbeute
1	 1.0 g (10 mmol)	 2.0 g (8 mmol)	 1.8 g (10 mmol)	 1a 1.9 g (46 %)
2	 2.0 g (20 mmol)	 4.2 g (17 mmol)	 5.4 g (20 mmol)	 1b 3.6 g (36 %)
3	 0.7 g (5.5 mmol)	 1.2 g (5 mmol)	 1.6 g (6 mmol)	 1c 2.1 g (64 %)

Nr.	Alkin	Isocyanat	Elektrophil	Ausbeute
4	 2.9 g (22 mmol)	 4.9 g (20 mmol)	 5.9 g (22 mmol)	 1d 8.2 g (67 %)
5	 1.0 g (10 mmol)	 2.0 g (8 mmol)	Boc ₂ O 3.5 g (16 mmol)	 1e 2.1 g (59 %)
6	 15.0 g (0.15 mol)	 27.0 g (0.11 mol)	H ₂ O 150 mmol 2.7 g	 1f 16.0 g (42 %)
7	 2.0 g (15 mmol)	 3.7 g (15 mmol)	H ₂ O 0.3 g (15 mmol)	 1g 2.1 g (36 %)

N-(2-Iodphenyl)-4-methyl-*N*-(3-phenylpropinoyl)-benzolsulfonamid¹⁸⁹ (**1a**)

	$C_{22}H_{16}INO_3S$ 501.4 g/mol
---	-------------------------------------

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester 3:1) und anschließender Umkristallisation aus Diethylether / *n*-Hexan wurden 1.9 g (3.8 mmol, 46 %) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

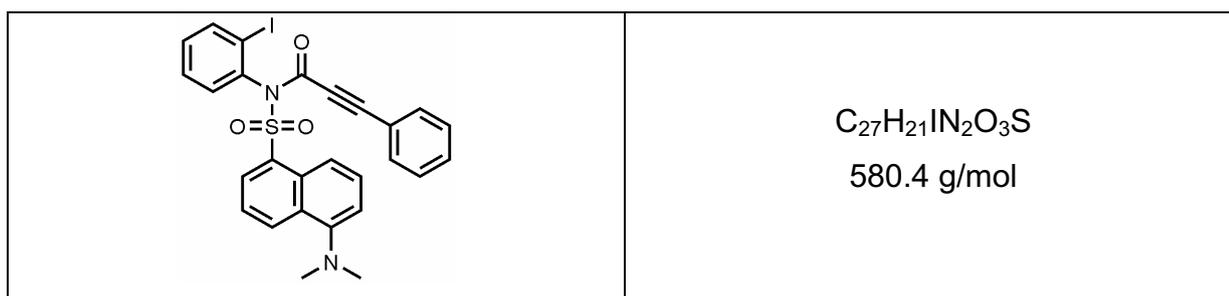
Schmelzpunkt: 138 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.47 (s, 3H), 7.04 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H), 7.22-7.24 (m, 2H), 7.39 (m, 4H), 7.44 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H), 7.51 (dt, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H), 8.04 (dd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H), 8.12 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 21.7 (CH₃), 81.9 (C_{quart.}), 93.5 (C_{quart.}), 102.6 (C_{quart.}), 119.0 (C_{quart.}), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.4 (CH), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 131.4 (CH), 131.6 (CH), 132.9 (CH), 135.7 (C_{quart.}), 139.6 (C_{quart.}), 140.3 (CH), 145.7 (C_{quart.}), 151.9 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 501 ([M]⁺, 2), 374 ([M-I]⁺, 100), 346 ([M-SO₂C₆H₄CH₃]⁺, 14), 318 (25), 311 (42).

N-(5-(Dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-*N*-(2-iodphenyl)-3-phenylpropiolamid (**1b**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester 3:1) und anschließender Umkristallisation aus Diethylether / *n*-Hexan wurden 3.6 g (6.2 mmol, 36 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 80 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 2.91 (s, 6H), 7.06 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2H), 7.24 (m, 4H), 7.36 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.47 (m, 3H), 7.64 (t, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 8.06 (dd, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, $J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1H), 8.36 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 8.69 (t, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2H).

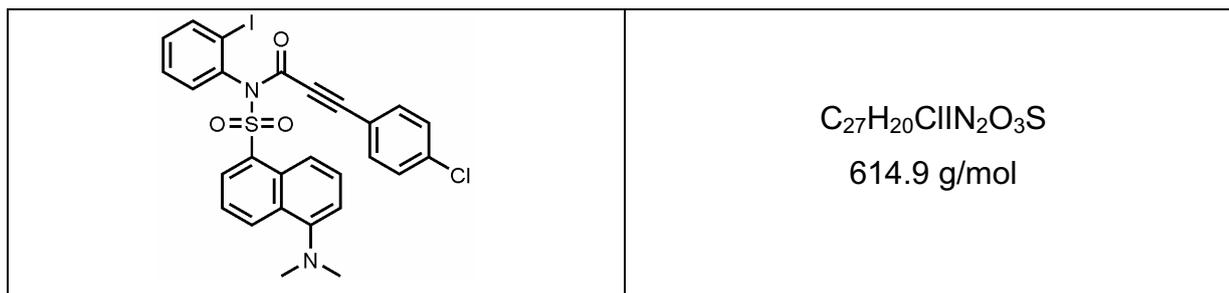
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ 45.7 (CH_3), 82.2 ($C_{quart.}$), 93.6 ($C_{quart.}$), 103.5 ($C_{quart.}$), 115.5 (CH), 119.3 ($C_{quart.}$), 120.1 (CH), 123.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 130.1 ($C_{quart.}$), 130.5 ($C_{quart.}$), 131.1 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 133.1 (CH), 133.1 (CH), 134.3 ($C_{quart.}$), 134.4 (CH), 139.6 ($C_{quart.}$), 140.6 (CH), 152.2 ($C_{quart.}$).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 580 ($[M]^+$, 66), 330 (90), 271 (29), 220 (22), 170 (76) 129 (100).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 2942$ (w), 2832 (w), 2788 (w), 2215 (s), 1683 (s), 1572 (m), 1489 (w), 1462 (m), 1365 (m), 1287 (m), 1234 (w), 1202 (w), 1149 (s), 1058 (m), 1021 (w), 973 (w), 918 (w), 837 (w), 793 (m), 758 (m), 722 (w), 694 (m), 626 (s), 584 (s), 566 (m), 535 (m).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 362 nm (25000).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{27}H_{21}IN_2O_3S$ (580.4): Ber.: C 55.87, H 3.65, N 4.83: Gef.: C 55.62, H 3.50, N 4.74.

3-(4-Chlorphenyl)-*N*-(5-(dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-*N*-(2-iodphenyl)propiolamid (**1c**)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester 3:1) und anschließender Umkristallisation aus Diethylether / *n*-Hexan wurden 2.1 g (3.3 mmol, 64 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 101 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 2.87 (s, 6H), 6.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.19 (m, 4H), 7.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.60 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 8.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 8.30 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 45.7 (CH_3), 83.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 92.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 103.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 115.5 (CH), 117.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 120.0 (CH), 123.4 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 130.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.6 (CH), 132.6 (CH), 133.1 (CH), 134.2 (CH), 134.5 (CH), 137.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 139.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.6 (CH), 152.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 152.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

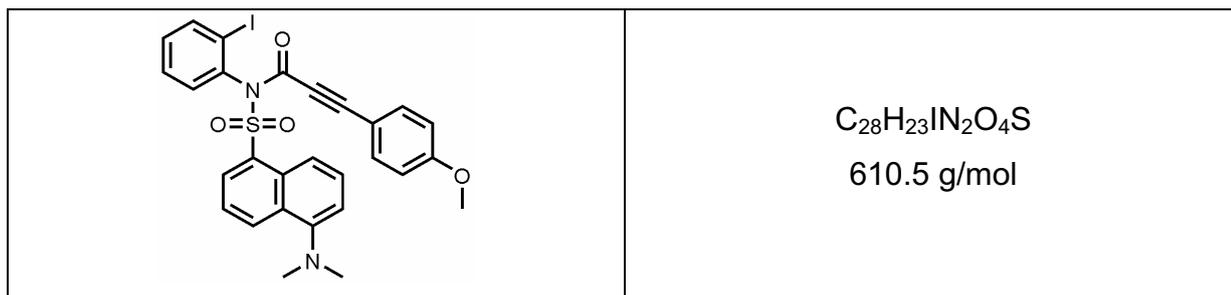
EI MS (70 eV, m/z (%)): 614 ($[\text{M}]^+$, 21), 264 (100), 305 (15), 216 (13), 170 (72), 163 (80), 154 (29), 127 (24), 99 (11).

IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 2939$ (w), 2222 (s), 1676 (s), 1637 (w), 1571 (w), 1543 (w), 1508 (w), 1476 (m), 1465 (m), 1400 (w), 1362 (s), 1298 (s), 1182 (m), 1163 (s), 1089 (m), 1053 (m), 1013 (w), 975 (w), 946 (w), 917 (w), 868 (w), 831 (m), 787 (w), 756 (w), 725 (w), 695 (m), 620 (s), 588 (s), 564 (m), 533 (m).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 366 nm (25500).

Elementaranalyse: Analyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ClIN}_2\text{O}_3\text{S}$ (614.9): Ber.: C 52.74, H 3.28, N 4.56: Gef.: C 52.46, H 3.24, N 4.51.

N-(5-(Dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-*N*-(2-iodphenyl)-3-(4-anisyl)propiolamid (**1d**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester 3:1) und anschließender Umkristallisation aus Diethylether / *n*-Hexan wurden 8.2 g (13 mmol, 67 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 82 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 2.88 (s, 6H), 3.74 (s, 3H), 6.71 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 2H), 6.95 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 2H), 7.20 (m, 3H), 7.43 (m, 3H), 7.61 (t, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 8.02 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1H), 8.35 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 8.66 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ 45.7 (CH_3), 55.6 (CH_3), 82.0 ($C_{quart.}$), 94.8 ($C_{quart.}$), 103.7 ($C_{quart.}$), 111.1 ($C_{quart.}$), 114.4 (CH), 115.5 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 130.5 ($C_{quart.}$), 131.4 (CH), 132.3 (CH), 133.6 (CH), 134.4 (CH), 134.5 ($C_{quart.}$), 135.1 (CH), 139.8 ($C_{quart.}$), 140.6 (CH), 152.4 ($C_{quart.}$), 161.2 ($C_{quart.}$)

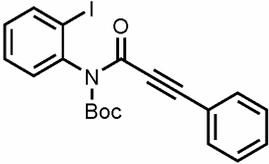
EI MS (70 eV, m/z (%)): 610 ($[M]^+$, 32), 360 (31), 349 (16), 334 (16), 302 (34), 250 (15), 222 (11), 170 (22), 159 (100), 71 (12).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2938$ (w), 2190 (b), 1774 (w), 1719 (w), 1676 (s), 1601 (s), 1570 (s), 1508 (s), 1459 (m), 1398 (w), 1363 (m), 1289 (m), 1254 (s), 1145 (s), 1056 (w), 1021 (m), 973 (w), 917 (w), 834 (m), 791 (m), 721 (w), 699 (m), 622 (s), 592 (m), 858 (m), 537 (m).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 367 nm (28200).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{27}H_{20}ClIN_2O_3S$ (610.5): Ber.: C 55.09, H 3.80, N 4.59: Gef.: C 54.81, H 3.67, N 4.59.

Tert-Butyl-2-iodphenyl(3-phenylpropiolyl)carbamat (**1e**)

	$C_{20}H_{18}INO_3$ 447.3 g/mol
---	------------------------------------

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester 9:1) und anschließender Umkristallisation aus Diethylether / *n*-Hexan wurden 2.1 g (4.8 mmol, 59 %) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 140 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 1.39 (s, 9H), 7.05 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.25 (m, 3H), 7.35 (m, 4H), 7.86 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H).

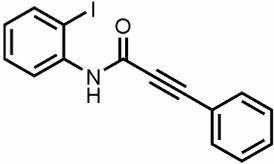
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ 28.1 (CH_3), 83.3 ($C_{quart.}$), 84.4 ($C_{quart.}$), 94.0 ($C_{quart.}$), 100.1 ($C_{quart.}$), 120.3 ($C_{quart.}$), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 133.2 (CH), 139.7 (CH), 141.0 ($C_{quart.}$), 150.1 ($C_{quart.}$), 153.0 ($C_{quart.}$).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 347 ($[M-Boc]^+$, 4), 245 (14), 220 (38), 129 (100), 101 (11), 75 (26), 57 (78).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3066$ (w), 2981 (m), 2932 (w), 2207 (s), 1747 (s), 1659 (s), 1578 (w), 1489 (w), 1468 (m), 1443 (w), 1393 (w), 1328 (m), 1280 (s), 1254 (m), 1152 (s), 1119 (m), 1096 (m), 1040 (w), 1022 (w), 952 (m), 847 (m), 787 (w), 755 (m), 731 (m), 706 (w), 690 (m), 671 (w), 627 (w), 538 (w), 516 (w).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{20}H_{18}INO_3$ (447.3): Ber.: C 53.71, H 4.06, N 3.13: Gef.: C 53.87, H 4.18, N 3.09.

N-(2-Iodphenyl)-3-phenylpropiolamid¹⁸⁹ (**1f**)

	<p>C₁₅H₁₀INO 347.2 g/mol</p>
---	--

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan / Essigester 5:1) und anschließender Umkristallisation aus Diethylether / *n*-Hexan wurden 16.0 g (46.1 mmol, 42 %) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 113 °C.

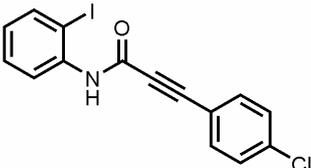
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 6.87 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.34-7.46 (m, 4H), 7.60 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 7.79 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 8.24 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 83.4 (C_{quart.}), 88.6 (C_{quart.}), 89.7 (C_{quart.}), 120.0 (C_{quart.}), 122.5 (CH), 126.7 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (CH), 133.0 (CH), 138.0 (C_{quart.}), 139.2 (CH), 151.1 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 347 ([M]⁺, 3), 220 (50), 129 (100).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ = 2978 (w), 2214 (m), 1628 (s), 1578 (m), 1534 (s), 1464 (w), 1432 (m), 1305 (s), 1239 (w), 1188 (m), 1019 (w), 966 (w), 865 (w), 760 (m), 745 (m), 689 (w), 603 (w), 517 (w).

3-(4-Chlorphenyl)-*N*-(2-Iodphenyl)phenylpropiolamid (**1g**)

	<p>C₁₅H₉ClINO 381.6 g/mol</p>
---	---

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan / Essigester 5:1) und anschließender Umkristallisation aus Diethylether / *n*-Hexan wurden 2.1 g (5.4 mmol, 36 %) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 162 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 6.87 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.35 (m, 3H), 7.53 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 7.79 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 8.22 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 84.4 (C_{quart.}), 85.6 (C_{quart.}), 89.9 (C_{quart.}), 118.6 (C_{quart.}), 122.8 (CH), 127.1 (CH), 129.5 (CH), 128.8 (CH), 134.4 (CH), 137.3 (C_{quart.}), 138.1 (C_{quart.}), 139.4 (CH), 151.1 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 381 ([M]⁺, 3), 254 (23), 219 (52), 163 (100), 99 (20).

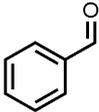
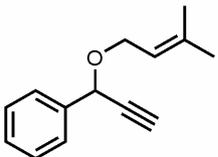
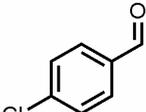
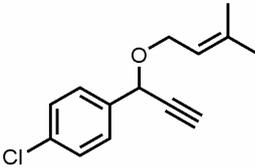
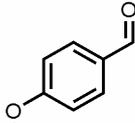
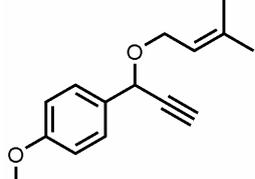
IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 2218 (m), 1644 (s), 1575 (m), 1524 (s), 1488 (m), 1462 (w), 1434 (m), 1300 (s), 1241 (w), 1190 (w), 1174 (w), 1088 (m), 1016 (m), 972 (w), 829 (m), 787 (w), 745 (m), 669 (w), 606 (w), 532 (w).

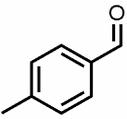
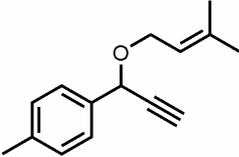
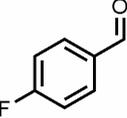
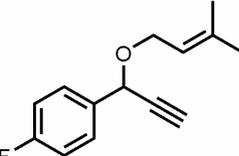
Elementaranalyse: Analyse für C₁₅H₉ClINO (381.6): Ber.: C 47.21, H 2.38, N 3.67: Gef.: C 47.11, H 2.25, N 3.55.

5.3 Synthese von Arylpropargylallylethern

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Propargylallylethern:

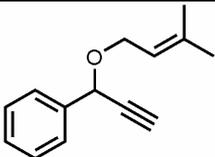
In einen ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkcolben wurden 1.1 eq Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.0 eq des entsprechenden Aldehyds, gelöst in wenig THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 30 min lang bei 0 °C und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.2 eq Prenylbromid und 10 % DMSO zugegeben. Die Reaktion wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung versetzt, die organische Phase abdekantiert, die wässrige Phase drei mal mit je 50 ml Ether extrahiert und anschließend noch 5 mal mit je 250 ml saturierter NH₄Cl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingeeengt. Die 1-Arylpropargylether wurden nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan / Ethylacetat) als gelbe Öle erhalten.

Nr.	Aldehyd	HCCMgBr ^{a)}	Prenylbromid	Ausbeute
1	 2.5 g (18.0 mmol)	40 ml (18.0 mmol)	3.0 g (19.9 mmol)	 2a 1.9 g (55 %)
2	 2.3 g (22.0 mmol)	50 ml (22.0 mmol)	3.6 g (24.0 mmol)	 2b 2.1 g (40 %)
3	 3.0 g (22.0 mmol)	50 ml (22.0 mmol)	3.6 g (24.0 mmol)	 2c 2.6 g (50 %)

Nr.	Aldehyd	HCCMgBr ¹	Prenylbromid	Ausbeute
4	 2.4 g (20.0 mmol)	50 ml (22.0 mmol)	4.4 g (30.0 mmol)	 2d 2.1 g (50 %)
5	 2.5 g (20.0 mmol)	50 ml (22.0 mmol)	4.4 g (30.0 mmol)	 2e 1.6 g (36 %)

^{a)} 0.5 M in THF

[1-(3-Methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol¹⁸⁹ (**2a**)

	$C_{14}H_{16}O$ 200.3 g/mol
--	--------------------------------

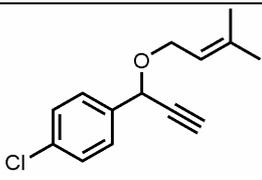
Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 7:1) wurde der Ether in einer Ausbeute von 1.9 g (9.9 mmol, 55 %) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.70 (s, 3 H), 1.78 (s, 3 H), 2.65 (d, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H), 4.16 (m, 2 H), 5.21 (d, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H), 5.41 (m, 1 H), 7.30-7.42 (m, 3 H), 7.54 (m, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.0 (CH₃), 25.8 (CH₃), 64.6 (CH₂), 70.0 (CH), 75.3 (CH), 81.8 (C_{quart.}), 120.3 (CH), 127.4 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 138.2 (C_{quart.}), 138.3 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 200 ([M]⁺, 1), 131 ([M-CH₂CHC(CH₃)₂]⁺, 27), 115 ([M-OCH₂CHC(CH₃)₂]⁺, 100), 85 ([OCH₂CHC(CH₃)₂]⁺, 21), 77 (12), 69 ([CH₂CHC(CH₃)₂]⁺, 25).

1-Chlor-4-[1-(3-methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol¹⁸⁹ (**2b**)

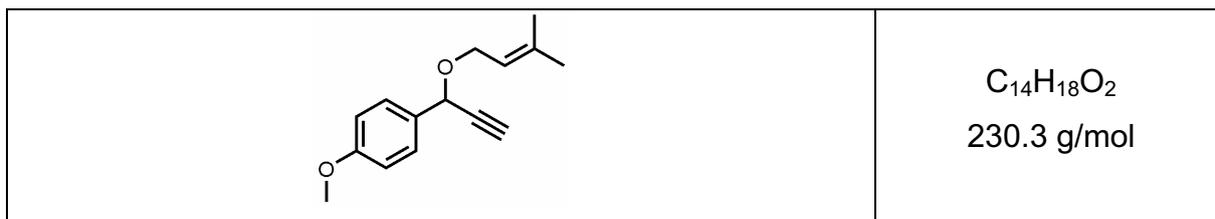
	<p>C₁₄H₁₅ClO 234.7 g/mol</p>
---	--

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 7:1) wurde der Ether in einer Ausbeute von 2.1 g (8.8 mmol, 40 %) als gelbes Öl, das bei –8 °C erstarrte, erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.69 (s, 3 H), 1.76 (s, 3 H), 2.64 (d, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H), 4.14 (m, 2 H), 5.15 (d, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H), 5.37 (m, 1 H), 7.33 (m, 2 H), 7.46 (m, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.1 (CH₃), 25.8 (CH₃), 64.7 (CH₂), 69.3 (CH), 75.7 (CH), 81.4 (C_{quart.}), 120.1 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 134.2 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 138.6 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 235 ([M]⁺ (³⁷Cl), 1), 233 ([M]⁺ (³⁵Cl), 1), 219 ([M–CH₃]⁺ 18), 165 ([M–CH₂CHC(CH₃)₂]⁺, 17), 149 ([M–OCH₂CHC(CH₃)₂]⁺, 100).

1-Methoxy-4-[1-(3-methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol¹⁸⁹ (**2c**)

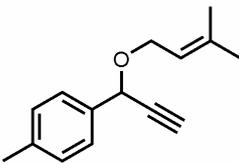
Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan / Ethylacetat 7:1) wurde der Ether in einer Ausbeute von 2.6 g (11.0 mmol, 50 %) als gelbes Öl erhalten.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 1.68 (s, 3 H), 1.75 (s, 3 H), 2.63 (d, $^3J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 4.11 (m, $^3J_{H,H} = 11.3$ Hz, 2 H), 5.14 (d, $^3J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1 H), 5.38 (m, 1 H), 6.89 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 2 H), 7.45 (d, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ 18.0 (CH_3), 25.8 (CH_3), 55.2 (CH_3), 64.4 (CH_2), 69.6 (CH), 75.1 (CH), 82.0 ($C_{quart.}$), 113.8 (CH), 120.4 (CH), 128.8 (CH), 130.6 ($C_{quart.}$), 138.0 ($C_{quart.}$), 159.6 ($C_{quart.}$).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 230 ($[M]^+$, 2), 215 ($[M-CH_3]^+$, 35), 161 ($[M-C_5H_9]^+$, 30), 145 ($M^+-C_5H_9O$, 100), 135 ($C(O)-C_6H_4OCH_3$, 57).

1-Methyl-4-(1-(3-methylbut-2-enyloxy)prop-2-ynyl)benzol¹⁸⁹ (**2d**)

	<p>C₁₅H₁₈O 214.3 g/mol</p>
---	--

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 6:1) wurden 2.1 g (10.0 mmol, 50 %) des Produktes als gelbes Öl erhalten.

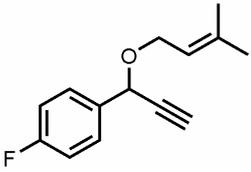
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.66 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.60 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H), 4.09 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H), 5.13 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H), 5.36 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 1H), 7.15 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 2H), 7.38 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.3 (CH₃), 21.4 (CH₃), 26.0 (CH₃), 64.8 (CH₂), 70.2 (CH), 75.3 (CH), 82.3 (C_{quart.}), 120.7 (CH), 127.6 (CH), 129.4 (CH), 135.7 (C_{quart.}), 138.3 (C_{quart.}), 138.4 (C_{quart.}).

EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 214 ([M]⁺, 1), 199 ([M-CH₃]⁺, 22), 145 ([M-C₅H₉]⁺, 18), 130 (21), 129 ([M-C₅H₉O]⁺, 100), 128 (25), 127 (10), 115 (17), 69 (12), 55 (10), 53 (15).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3288 (m), 2978 (m), 2069 (w), 1714 (s), 1612 (s), 1513 (m), 1454 (m), 1380 (w), 1276 (m), 1179 (m), 817 (m), 755 (m), 690 (w), 500 (m).

1-Fluor-4-(1-(3-methylbut-2-enyloxy)prop-2-ynyl)benzol¹⁸⁹ (**2e**)

	$C_{14}H_{15}FO$ 218.3 g/mol
---	---------------------------------

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 25:1) wurden 1.6 g (7.3 mmol, 36 %) Produkt als gelbes Öl erhalten.

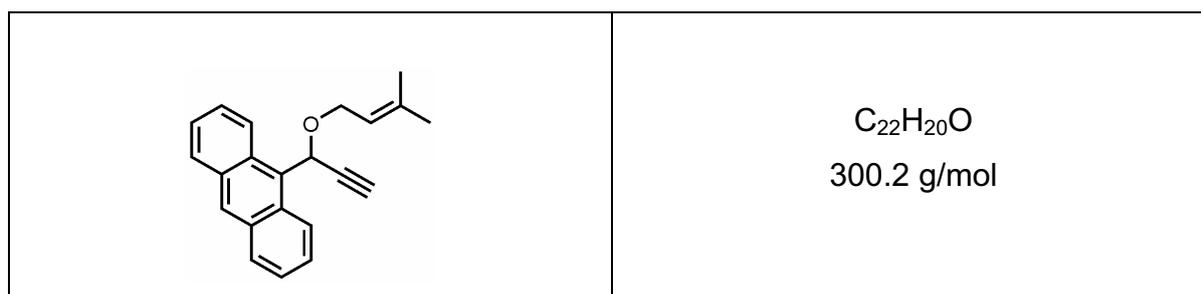
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.87 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 2.84 (d, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H), 4.30 (dd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ³J_{H-H} = 11.3 Hz, 1H), 4.36 (dd, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, ³J_{H,H} = 11.3 Hz, 1H), 5.35 (d, ⁴J_{H,H} = 2.1 Hz, 1H), 5.57 (m, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.69 (m, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.49 (CH₃), 26.24 (CH₃), 65.12 (CH₂), 69.78 (CH), 76.02 (CH), 82.05 (C_{quart.}), 115.75 (d, ²J_{C,F} = 21.6 Hz, CH), 120.62 (CH), 129.65 (d, ³J_{C,F} = 8.3 Hz, CH), 134.7 (d, ⁴J_{C,F} = 3.15 Hz, C_{quart.}), 138.91 (C_{quart.}), 163.14 (d, ¹J_{C,F} = 246.7 Hz, C_{quart.}).

EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 217 ([M-H]⁺, 2), 203 ([M-CH₃]⁺, 18), 149 ([M-C₅H₉]⁺, 13), 134 (26), 133 ([M-C₅H₉O]⁺, 100), 123 ([M-PhF]⁺, 13), 57 (17), 41 (25).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3299 (m), 3077 (w), 2978 (m), 2936 (m), 2098 (w), 1729 (s), 1603 (s), 1509 (s), 1454 (w), 1413 (m), 1382 (m), 1275 (m), 1230 (m), 1157 (m), 1091 (w), 1014 (w), 839 (s), 769 (m), 687 (m), 599 (w), 530 (w), 501 (w).

9-(1-(3-Methylbut-2-enyloxy)prop-2-ynyl)anthracen (**2f**)



In einem ausgeheizten 250 ml Schlenkolben wurden 100 ml absolutes 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt und darin 2.0 g (8.6 mmol) 9-Anthrylpropargylalkohol gelöst. Im Anschluss wurde 1 Äquivalent Natriumhydrid hinzugegen und fünf Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 1.5 g (10.0 mmol) Prenylbromid und einer katalytischen Menge an Natriumiodid. Die Reaktion wurde fünf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel nach beendeter Reaktion unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 12:1) wurden 2.63 g (8.6 mmol, 100 %) des Ethers in Form eines gelbes Öl erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.51 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 2.65 (d, ²J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H), 4.15 (m, 2H), 5.40 (m, 1H), 6.65 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H), 7.49 (m, 4H), 8.00 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H), 8.46 (s, 1H), 8.65 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.2 (CH₃), 26.1 (CH₃), 64.4 (CH), 65.3 (CH₂), 75.8 (CH), 83.0 (C_{quart.}), 120.8 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 126.2 (CH), 129.1 (C_{quart.}), 129.3 (CH), 129.9 (C_{quart.}), 131.8 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}).

EI Ms (70eV, m/z, (%)): 300 ([M]⁺, 24), 215 ([M-C₅H₉O]⁺, 100), 69 ([M-C₁₇H₁₁O]⁺, 34), 55 ([M-C₁₈H₁₃O]⁺, 30).

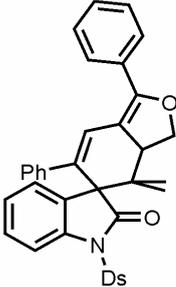
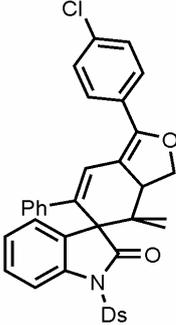
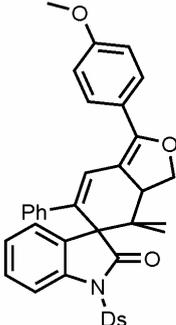
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3581 (w), 3733 (w), 3276 (m), 2911 (m), 2116 (m), 1677 (m), 1622 (m), 1524 (m), 1446 (s), 1383 (m), 1341 (m), 1302 (w), 1288 (m), 1251 (w), 1229 (w), 1202 (w), 1182 (w), 1159 (w), 1122 (w), 1054 (s), 993 (w), 967 (m), 920 (m), 893 (s), 870 (m), 849 (m), 788 (s), 757 (w), 729 (s), 711 (s), 676 (s), 656 (w), 643 (s), 596 (m), 545 (m).

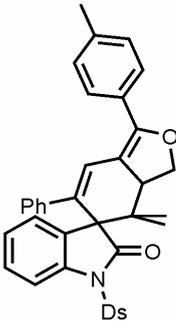
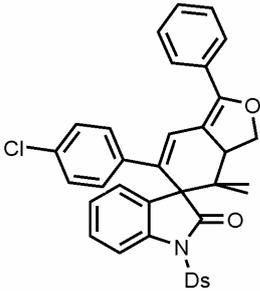
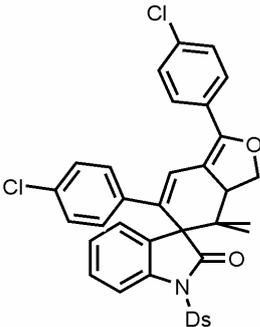
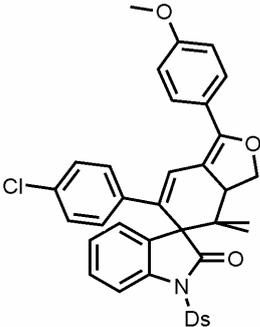
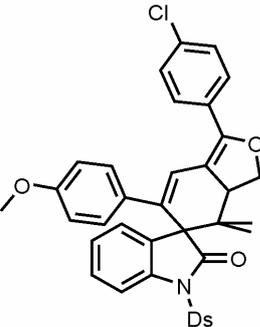
Elementaranalyse: Analyse für C₂₂H₂₀O·0.05 C₄H₁₀O (300.2+3.7): Ber.: C 86.80, H 7.06; Gef.: C 87.06, H 7.36

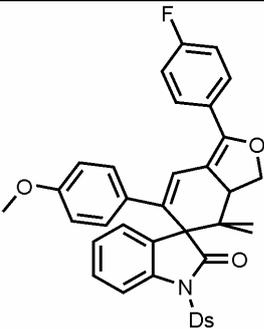
5.4 Synthese von *N*-Dansyl-Spirochromophoren

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von *N*-Dansyl-Spirochromophoren:

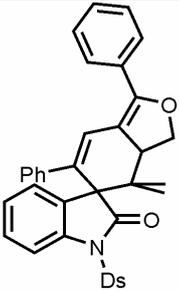
In ein ausgeheiztes, mit Argon befülltes Schlenkrohr wurden 6 ml absolutes THF und 6 ml absolutes Triethylamin vorgelegt und anschließend das Iodphenylalkinylamid und der Arylpropargylallylether darin gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf Minuten lang im Argonstrom entgast. Danach erfolgte die Zugabe von 5 mol% CuI und 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂. Die Reaktion wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, ehe sie 16 h lang bei 130 °C in einem Heizblock unter Rückfluss erhitzt wurde. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem *n*-Hexan / Essigester Gemisch gereinigt.

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
1	1b 870 mg (1.5 mmol)	2a 320 mg (1.6 mmol)		8a 148 mg (15 %)
2	1b 870 mg (1.5 mmol)	2b 374 mg (1.6 mmol)		8b 245 mg (24 %)
3	1b 870 mg (1.5 mmol)	2c 368 mg (1.6 mmol)		8c 287 mg (28 %)

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
4	1b 870 mg (1.5 mmol)	2d 342 mg (1.6 mmol)		8d 80 mg (8 %)
5	1c 615 mg (1.0 mmol)	2a 220 mg (1.1 mmol)		8e 208 mg (30 %)
6	1c 615 mg (1.0 mmol)	2b 257 mg (1.1 mmol)		8f 265 mg (37 %)
7	1c 615 mg (1.0 mmol)	2c 253 mg (1.1 mmol)		8g 326 mg (46 %)
8	1d 915 mg (1.5 mmol)	2b 374 mg (1.6 mmol)		8h 257 mg (24 %)

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
9	1d 915 mg (1.5 mmol)	2e 349 mg (1.6 mmol)		8i 400 mg (38 %)

1-(5-(Dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-1',6'-diphenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indol-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8a**)

	$C_{41}H_{36}N_2O_4S$ 652.8 g/mol
--	--------------------------------------

Nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigester 4:1) und Fällung aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurden 148 mg (0.27 mmol, 15 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 240 °C.

1H -NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 0.60 (s, 3H), 1.09 (s (3H), 2.88 (s, 6H), 3.87 (m, 1H), 4.15 (dd, $^3J_{H,H} = 12.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 4.47 (t, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 1H), 6.27 (t, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2H), 6.43 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2H), 6.62 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 6.96 (s, 1H), 7.16 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H) 7.27 (m, 1H), 7.36 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.63 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H), 8.25 (m, 2H), 8.44 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 8.50 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 16.8 (CH₃), 22.2 (CH₃), 40.9 (C_{quart.}), 45.7 (CH₃), 48.0 (CH), 60.5 (C_{quart.}), 70.6 (CH₂), 100.2 (CH), 110.0 (C_{quart.}), 113.5 (CH), 122.9 (CH), 123.6 (CH), 124.7 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH),

129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 133.4 (CH), 135.2 (C_{quart.}), 138.6 (C_{quart.}), 157.2 (C_{quart.}), 178.7 (C_{quart.}).

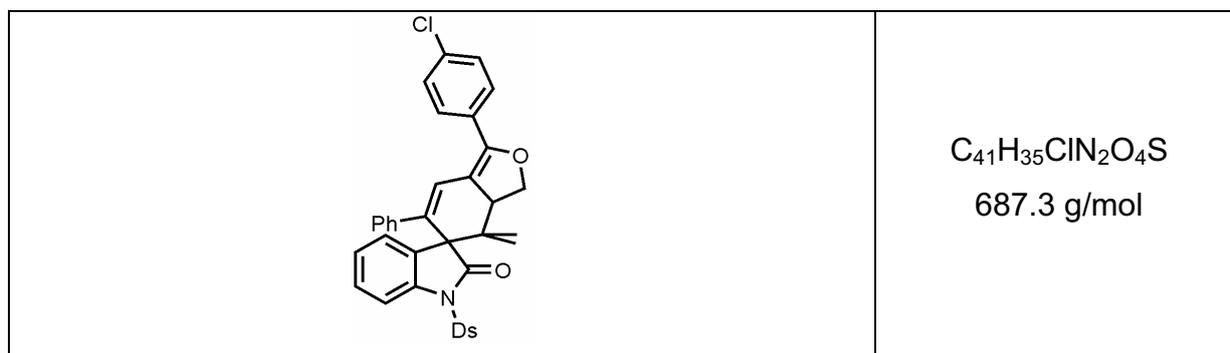
EI MS (70 eV, m/z (%)): 653 ([M]⁺, 29), 487 (14), 418 [M-Dansyl]⁺, 24), 261 (11), 191 (29), 170 (39), 105 (100), 84 (11), 77 (33), 71 (16), 49 (13).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2934 (w), 2345 (w), 1753 (s), 1719 (w), 1685 (w), 1637 (w), 1599 (m), 1543 (w), 1527 (w), 1508 (w), 1491 (w), 1458 (s), 1358 (s), 1321 (w), 1238 (m), 1204 (w), 1171 (m), 1147 (s), 1092 (m), 1065 (s), 968 (w), 946 (w), 788 (m), 773 (m), 758 (m), 620 (m), 576 (m).

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) 348 (9514).

Elementaranalyse: Analyse für C₄₁H₃₆N₂O₄S · 0.05 CH₂Cl₂ (652.8+4.3): Ber.: C 72.40, H 5.40, N 4.08: Gef.: C 72.43, H 5.62, N 3.89.

1'-(4-Chlorphenyl)-1-(5-(dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indol-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8b**)



Nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigester 4:1) und Fällung aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurden 245 mg (0.36 mmol, 24 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 248 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 0.60 (s, 3 H), 1.11 (s, 3H), 2.88 (s, 6H), 3.87 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 4.47 (t, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1H), 6.28 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 6.43 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 6.64 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.16 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.25 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.34 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.51 (m, 1H), 7.57 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 8.25 (m, 2H), 8.47 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 16.6 (CH_3), 21.8 (CH_3), 40.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 45.4 (CH_3), 47.7 (CH), 62.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 70.3 (CH_2), 110.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 113.2 (CH), 115.8 (CH), 118.1 (CH), 112.5 (CH), 123.1 (CH), 124.3 (CH), 127.7 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 128.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 131.4 (CH), 131.8 (CH), 133.0 (CH), 133.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 134.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 134.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 139.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 151.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 152.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 174.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

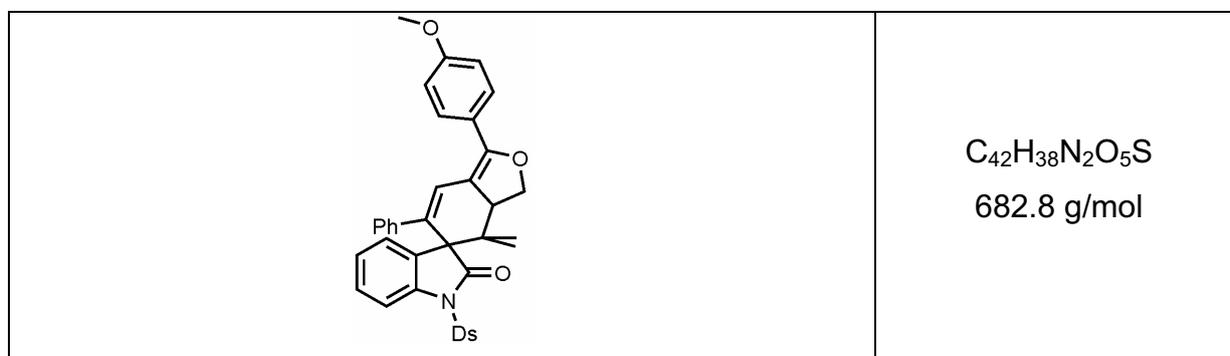
EI MS (70 eV, m/z (%)): 686 ($[\text{M}]^+$, 12), 452 ($[\text{M-Dansyl}]^+$, 17), 307 (17), 293 (61), 170 (41), 149 (100).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2942 cm^{-1} (s), 2832 (s), 2788 (s), 2215 (m), 1683 (w), 1572 (s), 1462 (m), 1365 (m), 1287 (m), 1149 (w), 1058 (s), 793 (s), 758 (s), 626 (m), 584 (m).

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 353 (18849).

Elementaranalyse: Analyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ (687.3): Ber.: C 71.65, H 5.13, N 4.08; Gef.: C 71.53, H 4.95, N 3.83.

1'-(4-Methoxyphenyl)-1-(5-(dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indol-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8c**)



Nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigester 4:1) und Fällung aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurden 287 mg (0.42 mmol, 28 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 251 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 0.59 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 2.89 (s, 6H), 3.81 (s, 3H), 3.84 (m, 1H), 4.13 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 12.5$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H), 4.44 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H), 6.26 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 2H), 6.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H), 6.62 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H), 6.89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 2H), 6.93 (s, 1H), 7.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H), 7.27 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz,

$J_{H,H} = 6.5$ Hz, 2H), 7.48 (m, 3H), 7.58 (d, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 2H), 8.25 (m, 2H), 8.44 (dd, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1H), 8.51 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 16.8 (CH_3), 22.1 (CH_3), 40.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 45.7 (CH_3), 47.8 (CH), 55.5 (CH_3), 62.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 70.4 (CH_2), 108.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 113.3 (CH), 114.2 (CH), 115.3 (CH), 123.0 (CH), 123.5 (CH), 124.5 (CH), 125.9 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 130.4 (CH), 131.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 132.0 (CH), 133.3 (CH), 133.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 139.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 153.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 160.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 175.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

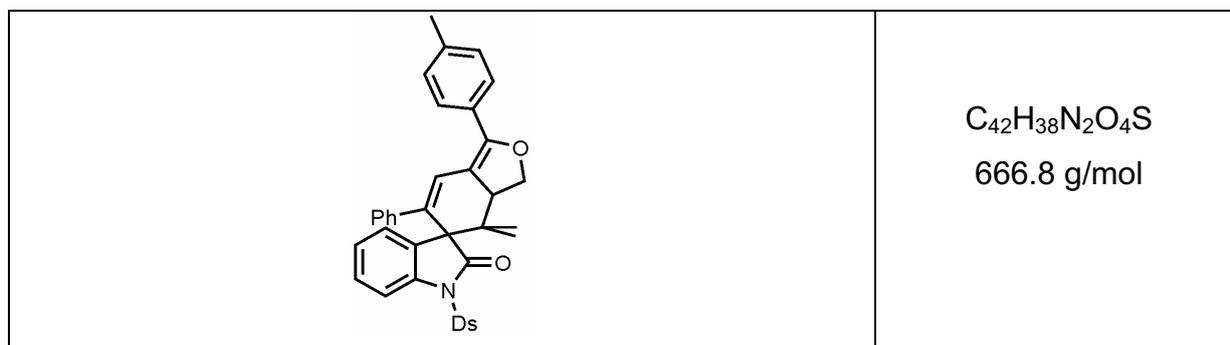
EI MS (70 eV, m/z (%)): 682 ($[\text{M}]^+$, 100), 448 [$\text{M-Dansyl}]^+$, 32), 170 (12), 135 (42).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2937$ (w), 1754 (m), 1719 (w), 1655 (w), 1609 (m), 1543 (w), 1509 (m), 1459 (m), 1363 (m), 1302 (w), 1254 (m), 1204 (w), 1173 (s), 1147 (m), 1058 (m), 967 (w), 837 (m), 788 (m), 758 (m), 689 (w), 624 (m), 586 (m), 574 (w).

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 355 (26254).

Elementaranalyse: Analyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \cdot 0.01 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (682.8+0.9): Ber.: C 73.26, 5.58, N 4.06; Gef.: C 73.01, H 5.36, N 4.05.

1-(5-(Dimethylamino)naphthalin-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-6'-phenyl-1'-*p*-tolyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8d**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan / Ethylacetat 4:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Methylenchlorid / Hexan, wurden 80 mg (0,12 mmol; 8 %) des Produkts als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 272 °C.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.41 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.62 (m, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.83 (s, 6H), 3.28 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, 1H), 3.58 (dd, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 5.5$ Hz, 1H), 5.45 (dd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^2J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1H), 6.32 (dd, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz,

$^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 1H), 6.37 (td, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 0.9$ Hz, 1H), 6.57 (m, 2H), 6.59 (s, 1H), 6.68 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 6.75 (t, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 2H), 6.91 (m, 2H), 7.12 (m, 3H), 7.43 (m, 1H), 7.59 (m, 1H), 8.03 (d, $^3J_{H,H} = 8.1$, 1H), 8.28 (d, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 1H), 8.58 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1H), 8.65 (dd, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 174.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 141.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 134.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 134.3 (CH), 133.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 133.1 (CH), 131.9 (CH), 130.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 129.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 125.7 (CH), 125.5 (CH), 123.4 (CH), 115.4 (CH), 113.2 (CH), 106.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 72.5 (CH_2), 55.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 45.7 (CH_3), 39.5 (CH), 27.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 21.3 (CH_3), 17.1 (CH_3).

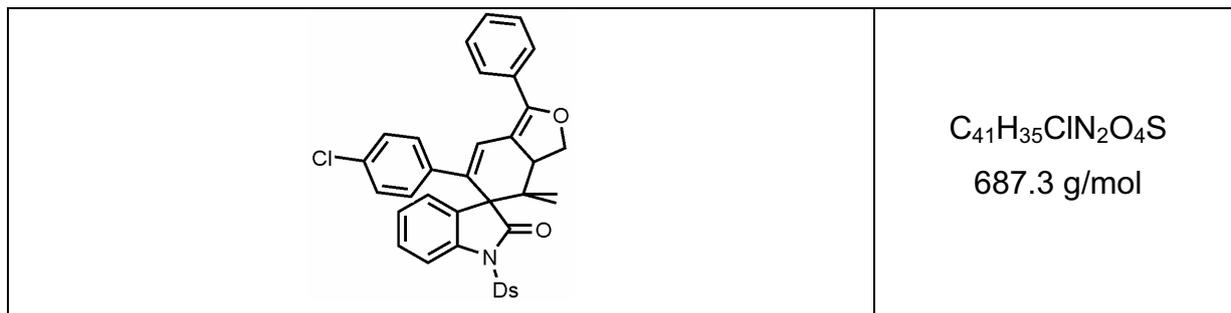
EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 668 (10), 667 (27), 666 ($[\text{M}]^+$, 64), 510 (12), 509 (24), 402 (11), 390 (10), 340 (11), 193 (20), 171 (15), 170 ($[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 34), 168 (11), 131 (11), 119 (59), 105 (17), 101 (13), 100 (100).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3905$ (w), 3873 (w), 3855 (w), 3840 (w), 3822 (w), 3752 (w), 3736 (w), 3691 (w), 3677 (w), 3650 (w), 3568 (m), 2875 (m), 2345 (w), 1750 (s), 1718 (w), 1701 (w), 1685 (w), 1655 (w), 1637 (w), 1602 (m), 1560 (m), 1543 (w), 1509 (m), 1491 (w), 1475 (m), 1459 (m), 1407 (m), 1365 (s), 1324 (m), 1226 (m), 1200 (w), 1174 (m), 1146 (s), 1087 (m), 1071 (m), 963 (m), 942 (m), 915 (w), 877 (w), 828 (w), 793 (s), 761 (m), 748 (m), 690 (m), 674 (m), 624 (s), 586 (m), 561 (m), 518 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) 355 (4900).

Elementaranalyse: Analyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (666.8): Ber.: C 75.65, H 5.74, N 4.20. Gef.: C 75.45, H 5.68, N 4.06.

6'-(4-Chlorphenyl)-1-(5-(dimethylamino)naphthalen-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-1'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indoline-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8e**)



Nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigester 4:1) und Fällung aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurden 208 mg (0.30 mmol, 30 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 303 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.65 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 2.91 (s, 6H), 3.86 (m, 1H), 4.17 (dd, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1H), 4.48 (t, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 1H), 6.16 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 6.33 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 6.93 (s, 1H), 7.20 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.25 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H), 7.34-7.44 (m, 4H), 7.47-7.21 (m, 2H), 7.62 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H), 8.17 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 8.24 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 8.47 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 8.57 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ 17.0 (CH_3), 22.3 (CH_3), 40.6 (C_{quart}), 45.9 (CH_3), 48.0 (CH), 62.3 (C_{quart}), 70.8 (CH_2), 109.7 (C_{quart}), 113.5 (CH), 115.7 (CH), 118.4 (CH), 123.3 (CH), 123.7 (CH), 124.8 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.0 (C_{quart}), 130.6 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 132.5 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.4 (CH), 133.5 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 152.8 (C_{quart}), 153.8 (C_{quart}), 175.1 (C_{quart}).

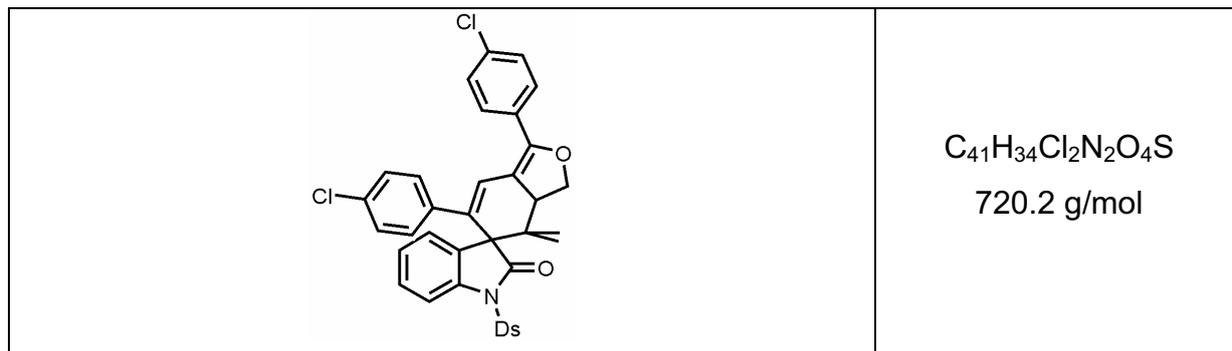
EI Ms: (70 eV, *m/z*, (%)): 686 ($[M]^+$, 39), 452 ($[M-Dansyl]^+$, 28), 277 (27), 262 (51), 183 (28), 170 (40), 105 (57), 84 (100), 77 (19), 49 (89).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940 (s), 1750 (s), 1618 (m), 1459 (m), 1370 (s), 1231 (m), 1177 (m), 1142 (m), 1092 (w), 1059 (b), 836 (w), 792 (m), 758 (m), 695 (w), 625 (w), 576 (m).

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 353 (30183).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{41}H_{34}Cl_2N_2O_4S$ (687.3): Ber.: C 71.65, H 5.13, N 4.08; Gef.: C 71.38, H 5.30, N 4.00.

1',6'-Bis(4-chlorophenyl)-1-(5-(dimethylamino)naphthalen-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8f**)



Nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan / Essigester 4:1) und Fällung aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurden 265 mg (0.37 mmol, 37 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 268 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.64 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 2.90 (s, 6H), 3.85 (m, 1H), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 1H), 4.47 (t, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, 1H), 6.16 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 6.32 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 6.89 (s, 1H), 7.18 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.34 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.43 (m, 2H), 7.51 (m, 1H), 7.55 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 8.15 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.24 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.46 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 8.55 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H).

¹³C-NMR (128 MHz, CDCl₃): δ 16.9 (CH₃), 22.1 (CH₃), 40.6 (C_{quart}), 45.6 (CH₃), 47.9 (CH), 62.3 (C_{quart}), 70.6 (CH₂), 110.3 (C_{quart}), 113.5 (CH), 115.3 (CH), 117.9 (CH), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 124.6 (CH), 126.3 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.9 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 132.4 (CH), 132.5 (C_{quart}), 133.3 (CH), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 152.4 (C_{quart}).

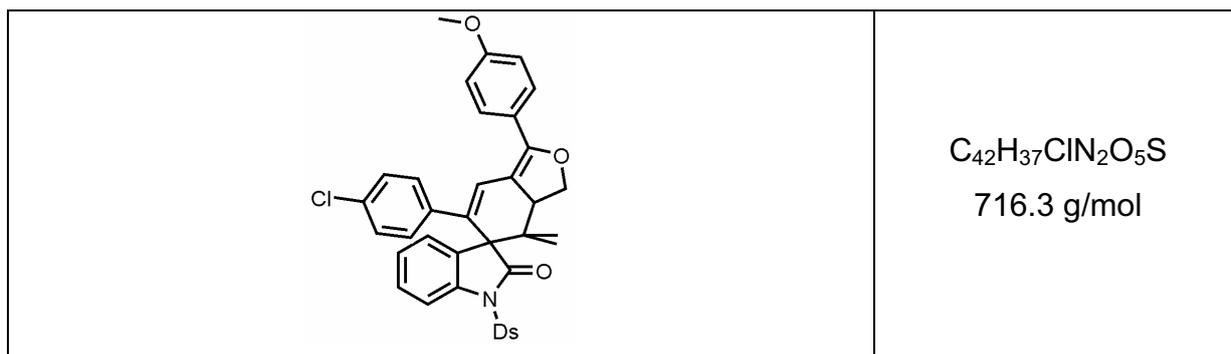
EI Ms: (70 eV, m/z, (%)): 720 ([M]⁺, 11), 486 ([M-Dansyl]⁺, 7), 460 (31), 366 (10), 277 (21), 170 (63), 154 (11), 139 (100), 111 (25), 69 (10).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 (b), 2346 (w), 1757 (s), 1719 (w), 1701 (w), 1686 (w), 1676 (w), 1655 (w), 1638 (w), 1599 (w), 1561 (w), 1544 (w), 1524 (w), 1509 (w), 1490 (m), 1459 (s), 1399 (w), 1364 (m), 1262 (w), 1237 (m), 1204 (w), 1174 (m), 1148 (m), 1092 (s), 1013 (w), 968 (w), 831 (w), 790 (s), 757 (w), 689 (w), 623 (m), 578 (s).

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) 356 (15188).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{41}H_{34}Cl_2N_2O_4S \cdot 0.05 CH_2Cl_2$ (720.2+4.3): Ber.: C 65.23, H 4.62, N 3.67; Gef.: C 65.16, H 4.75, N 3.42.

6'-(4-Chlorphenyl)-1-(5-(dimethylamino)naphthalen-1-ylsulfonyl)-1'-(4-methoxyphenyl)-4',4'-dimethyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indoline-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8g**)



Nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan / Essigester 4:1) und Fällung aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurden 329 mg (0.46 mmol, 46 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 243 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.64 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 2.91 (s, 6H), 3.81 (s, 3H), 3.82 (m, 1H), 4.12 (m, 1H), 4.46 (t, $^3J_{H,H} = 9.2$ Hz, 1H), 6.15 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 6.32 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 6.42 (m, 2H), 6.60 (t, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 1H), 6.89 (m, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.41 (t, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.56 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 2H), 7.60, 8.21 (m, 2H), 8.47 (d, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ 18.8 (CH₃), 22.2 (CH₃), 45.8 (CH₃), 47.9 (CH), 55.6 (CH₃), 70.7 (CH₂), 113.2 (CH), 113.6 (CH), 114.2 (CH), 123.4 (CH), 124.5 (CH), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 133.2 (CH), 134.7 (CH),

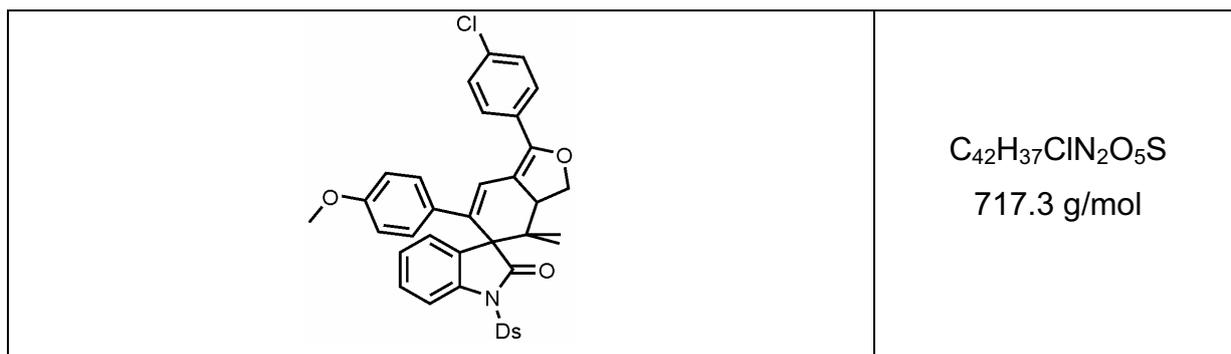
EI Ms: (70 eV, *m/z*, (%)): 716 ([M]⁺, 81), 482 ([M-Dansyl]⁺, 60), 440 (9), 170 (41), 135 (100), 84 (15), 43 (23).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2939 (b), 1757 (s), 1685 (w), 1610 (m), 1544 (w), 1510 (m), 1459 (m), 1365 (s), 1302 (m), 1237 (s), 1174 (s), 1146 (m), 1071 (b), 966 (w), 834 (w), 788 (m), 755 (w), 688 (w), 623 (m), 575 (m).

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 357 (20635).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{42}H_{37}ClN_2O_5S \cdot 0.02CH_2Cl_2$ (716.3+1.7): Ber.: C 70.33, H 5.20, N 4.03; Gef.: C 69.37, H 5.20, N 4.03.

1'-(4-Chlorphenyl)-1-(5-(dimethylamino)naphthalin-1-ylsulfonyl)-6'-(4-methoxyphenyl)-4',4'-dimethyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8h**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan / Ethylacetat 7:1) und anschließender Fällung aus Methylenchlorid / Hexan wurden 257 mg (0,358 mmol; 24%) des Produkts als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 161 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.52 (s, 3H) 1.02 (s, 3H), 2.81 (s, 6H), 3.43 (s, 3H), 3.78 (t, $^3J_{H,H} = 11$ Hz, 1H), 4.07 (m, 1H), 4.39 (m, 1H), 5.82 (d, $^3J_{H,H} = 8.72$ Hz, 2H), 6.32 (d, $^3J_{H,H} = 8.71$ Hz, 2H), 6.80 (s, 1H), 7.09 (d, $^3J_{H,H} = 7.63$ Hz, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.29 (d, $^3J_{H,H} = 8.58$ Hz, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.50 (d, $^3J_{H,H} = 8.60$ Hz, 2H), 8.16 (d, $^3J_{H,H} = 8.72$ Hz, 1H), 8.20 (d, $^3J_{H,H} = 8.19$ Hz, 1H), 8.41 (d, $^3J_{H,H} = 7.42$ Hz, 1H), 8.46 (d, $^3J_{H,H} = 7.56$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 16.6 (CH_3), 21.9 (CH_3), 40.3 ($C_{quart.}$), 45.3 (CH_3), 47.8 (CH), 54.9 (CH_3), 62.2 ($C_{quart.}$), 70.2 (CH_2), 110.4 ($C_{quart.}$), 113.2 (CH), 113.2 (CH), 114.9 (CH), 120.9 (CH), 123.2 (CH), 124.3 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.3 ($C_{quart.}$), 130.3 ($C_{quart.}$), 131.4 ($C_{quart.}$), 131.8 (CH), 132.8 ($C_{quart.}$), 133.0 (CH), 133.3 ($C_{quart.}$), 134.5 ($C_{quart.}$), 134.6 ($C_{quart.}$), 139.6 ($C_{quart.}$), 151.0 ($C_{quart.}$), 158.3 ($C_{quart.}$), 174.8 ($C_{quart.}$).

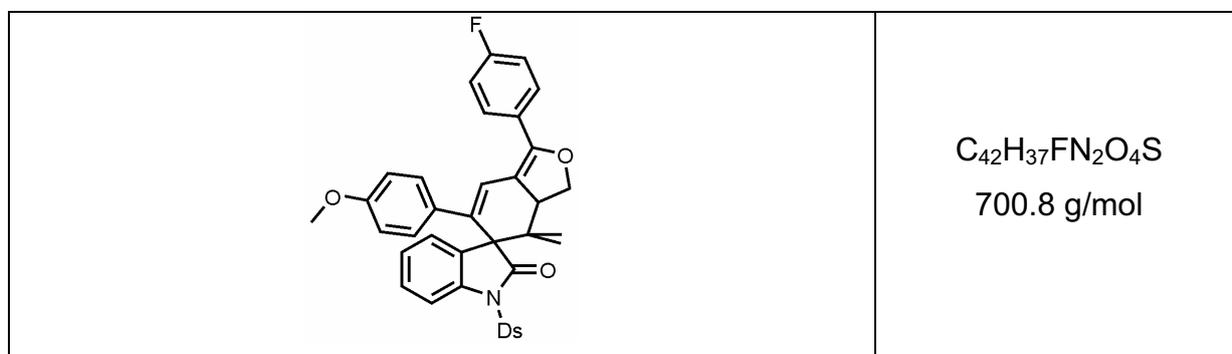
EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 716 ($[M]^+$, 100), 717 ($[M]^+$, 47), 718 ($[M]^+$, 44), 482 ($[M-C_{12}H_{12}NO_2S]^+$, 28), 170 (19), 139 (46).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3651 (m), 2953 (m), 2835 (m), 1756 (s), 1599 (m), 1570 (m), 1502 (s), 1489 (s), 1458 (s), 1396 (m), 1364 (s), 1285 (m), 1245 (s), 1203 (m), 1173 (s), 1145 (s), 1058 (s), 991 (m), 966 (m), 943 (m), 831 (m), 800 (m), 785 (m), 759 (m), 688 (m), 623 (m), 596 (w), 579 (s), 566 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} . (ϵ) 358 (24900).

HR-MS: Berechnet für C₄₂H₃₇NaClN₂O₅S: 739.200391; Gef.: 739.200742.

1-(5-(Dimethylamino)naphthalin-1-ylsulfonyl)-1'-(4-fluorophenyl)-6'-(4-methoxyphenyl)-4',4'-dimethyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**8i**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 3:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Ethylacetat / Hexan wurden 400 mg (0,57 mmol, 38 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 219 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.57 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 2.87 (s, 6H), 3.48 (s, 3H), 3.84 (m, 1H), 4.12 (m, 1H), 4.44 (m, 1H), 5.85 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 6.38 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 6.83 (s, 1H), 7.05 (t, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.47 (m, 4H), 7.61 (m, 2H), 8.19 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H), 8.24 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H), 8.45 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H), 8.51 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 16.85 (CH₃), 22.09 (CH₃), 40.49 (C_{quart.}), 45.54 (CH₃), 47.99 (CH), 55.09 (CH₃), 62.42 (C_{quart.}), 70.40 (CH₂), 109.79 (C_{quart.}), 113.38 (CH), 113.48 (CH), 113.71 (CH), 115.15 (CH), 115.84 (d, ²J_{C-F} = 21.8 Hz, CH), 121.22 (CH), 123.42 (CH), 124.54 (CH), 126.48 (CH), 127.18 (CH), 127.29 (C_{quart.}), 128.83 (CH), 129.31 (d, ³J_{C-F} = 8.0 Hz, CH), 130.50 (C_{quart.}), 131.72 (C_{quart.}), 132.05 (CH), 133.19 (d, ⁴J_{C-F} = 5.43

Hz, C_{quart.}), 133.57 (C_{quart.}), 134.30 (C_{quart.}), 139.81 (C_{quart.}), 151.43 (C_{quart.}), 158.47 (C_{quart.}), 163.1 (d, ¹J_{C-F} = 249 Hz, C_{quart.}), 175.05 (C_{quart.}).

EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 702 (15), 701 (47), 700 ([M]⁺, 100), 467 (12), 466 ([M-Ds]⁺, 29), 170 ([C₁₂H₁₂N]⁺, 18), 123 (45).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3855 (w), 3822 (w), 3752 (w), 3737 (w), 3691 (w), 3677 (w), 3651 (w), 2955 (b), 1755 (s), 1718 (w), 1685 (w), 1627 (m), 1606 (m), 1543 (w), 1506 (s), 1457 (s), 1407 (w), 1363 (s), 1286 (w), 1250 (s), 1232 (s), 1173 (s), 1145 (s), 1077 (s), 967 (w), 943 (w), 842 (m), 830 (m), 799 (m), 783 (m), 764 (w), 729 (w), 688 (w), 642 (w), 623 (m), 580 (s), 566 (w), 536 (w).

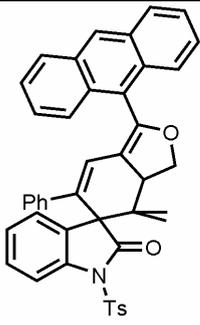
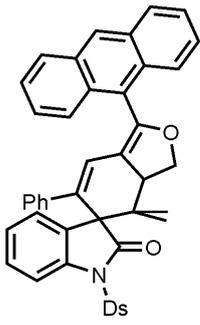
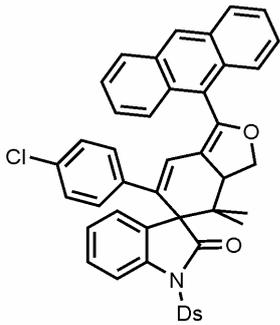
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) 352 (26200).

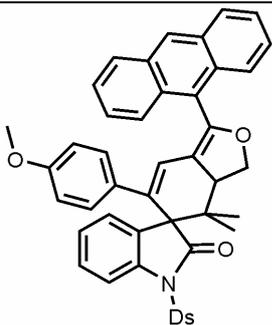
Elementaranalyse: Analyse für C₄₂H₃₇FN₂O₄S (700.8): Ber.: C 71.98, H 5.32, N 4.00. Gef.: C 71.99, H 5.43, N 3.81.

5.5 Synthese von 1-Anthryl-Spirochromophoren

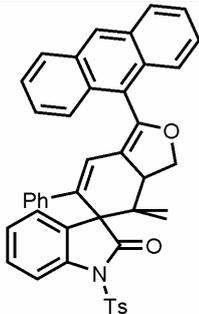
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1-Anthrylspiroverbindungen:

In ein ausgeheiztes, mit Argon befülltes Schlenkrohr wurden 6 ml absolutes THF und 6 ml absolutes Triethylamin vorgelegt und anschließend das Iodphenylalkinylamid und der Arylpropargylallylether darin gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf Minuten lang im Argonstrom entgast. Danach erfolgte die Zugabe von 5 mol% CuI und 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂. Die Reaktion wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, ehe sie 16 h lang bei 130 °C in einem Heizblock zum Sieden erhitzt wurde. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem *n*-Hexan / Essigester Gemisch gereinigt.

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
1	1a 517 mg (1.0 mmol)	2f 330 mg (1.1 mmol)		11a 335 mg (50 %)
2	1b 870 mg (1.5 mmol)	2f 480 mg (1.6 mmol)		11b 140 mg (13 %)
3	1c 921 mg (1.5 mmol)	2f 480 mg (1.6 mmol)		11c 400 mg (50 %)

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
4	1d 610 mg (1.0 mmol)	2f 330 mg (1.1 mmol)		11d 340 mg (29 %)

1'-(Anthracen-9-yl)-4',4'-dimethyl-6'-phenyl-1-tosyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**11a**)

	$C_{44}H_{35}NO_4S$ 673.8 g/mol
--	------------------------------------

Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 4:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Ethylacetat / Hexan wurden 335 mg (0.50 mmol, 50 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 263 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.81 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 4.19 (t, ³J_{H,H} = 11.0 Hz, 1H), 4.56 (m, 1H), 4.75 (t, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.20 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 6.47 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 6.72 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.29 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.37 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.50 (m, 5H), 7.82 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 7.99 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.04 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 3.0 Hz, 2H), 8.14 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.20 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 17.5 (CH₃), 21.9 (CH₃), 22.2 (CH₃), 40.8 (C_{quart.}), 47.7 (CH), 62.8 (C_{quart.}), 71.4 (CH₂), 113.2 (CH), 114.7 (C_{quart.}), 122.5 (CH), 124.5 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.8

(C_{quart.}), 131.0 (C_{quart.}), 131.5 (C_{quart.}), 131.6 (C_{quart.}), 132.0 (C_{quart.}), 134.0 (C_{quart.}), 135.2 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 140.8 (C_{quart.}), 145.4 (C_{quart.}), 150.9 (C_{quart.}).

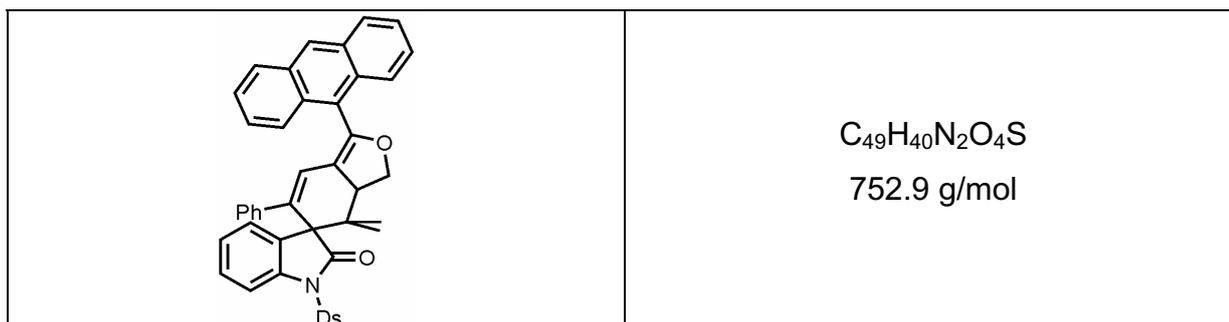
EI Ms: (70 eV, m/z, (%)) 673 ([M]⁺, 37), 518 (21), 340 (17), 299 (12), 252 (28), 205 (64), 177 (57), 135 (56), 91 (81), 57 (67), 43 (100).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2976 (w), 1760 (s), 1655 (w), 1598 (m), 1492 (w), 1459 (m), 1377 (m), 1324 (w), 1295 (w), 1238 (m), 1179 (s), 1145 (m), 1092 (w), 1059 (m), 978 (w), 888 (w), 847 (w), 814 (w), 762 (m), 691 (m), 660 (m), 593 (w), 572 (s), 545 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) 387 (10500), 368 (10600), 321 nm (17200).

Elementaranalyse: Analyse für C₄₄H₃₅NO₄S (673.8): Ber.: C 78.43, H 5.24, N 2.08: Gef.: C 78.18, H 5.39, N 2.00.

1'-(Anthracen-9-yl)-1-(5-(dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**11b**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 4:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Ethylacetat / Hexan wurden 140 mg (0.19 mmol, 13 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 263 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.72 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 2.86 (s, 6H), 4.18 (t, ³J_{H,H} = 11.0 Hz, 1H), 4.52 (dd, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, ³J_{H,H} = 12.0 Hz, 1H), 4.72 (t, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1H), 6.09 (t, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 6.13 (s, 1H), 6.22 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 6.48 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.46 (m, 9H), 8.00 (m, 3H), 8.10 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.21 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.25 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1H), 8.29 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 8.46 (m, 1H), 8.50 (s, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 17.3 (CH_3), 22.1 (CH_3), 41.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 45.7 (CH_3), 47.6 (CH), 62.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 71.4 (CH_2), 113.5 (CH), 114.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 115.3 (CH), 122.2 (CH), 123.4 (CH), 124.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.6 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 132.0 (CH), 133.3 (CH), 133.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 133.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 150.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 175.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

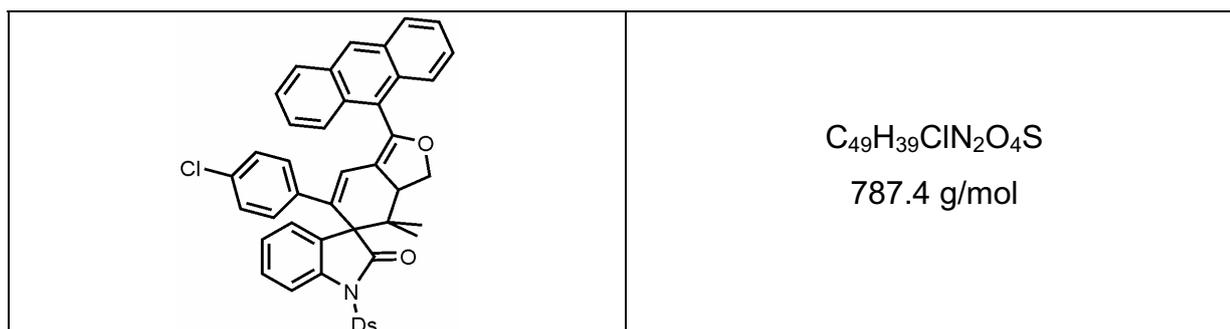
EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 752 ($[\text{M}]^+$, 100), 590 (10), 519 (32), 518 ($[\text{M}-\text{Ds}]^+$, 46), 205 (34), 177 (16), 171 (13), 170 (27), 86 (23), 84 (39), 49 (27), 44 (24), 43 (48).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3855 (w), 3752 (w), 3651 (w), 3424 (s), 2942 (m), 1753 (s), 1718 (w), 1701 (w), 1655 (m), 1638 (m), 1598 (m), 1543 (w), 1508 (w), 1491 (w), 1458 (s), 1360 (s), 1323 (m), 1237 (s), 1203 (m), 1174 (s), 1145 (s), 1059 (s), 966 (m), 885 (w), 842 (w), 784 (m), 760 (s), 688 (m), 625 (s), 575 (s).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) 326 nm (10800), 366 nm (7800), 385 nm (6800).

Elementaranalyse: Analyse für $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (752.9): Ber.: C 78.17, H 5.35, N 3.72. Gef.: C 78.05, H 5.16, N 3.82.

1'-(Anthracen-9-yl)-6'-(4-chlorophenyl)-1-(5-(dimethylamino)naphth-1-ylsulfonyl)-4',4'-dimethyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**11c**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan / Diethylether 4:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Ethylacetat / Hexan wurden 400 mg (0.50 mmol, 50 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 265 °C.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.76 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 2.87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 6H), 4.17 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, 1H), 4.53 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz, 1H), 4.74 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, 1H), 5.97 (m, 2H), 6.12 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 3H), 7.16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H), 7.45 (m, 8H), 8.01 (m, 2H), 8.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H), 8.19 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H), 8.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H), 8.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 17.3 (CH_3), 22.1 (CH_3), 41.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 45.6 (CH_3), 47.5 (CH), 62.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 71.5 (CH_2), 113.5 (CH), 114.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 115.4 (CH), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 124.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.7 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 130.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 132.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 132.4 (CH), 132.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 133.3 (CH), 138.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 139.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 151.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 175.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

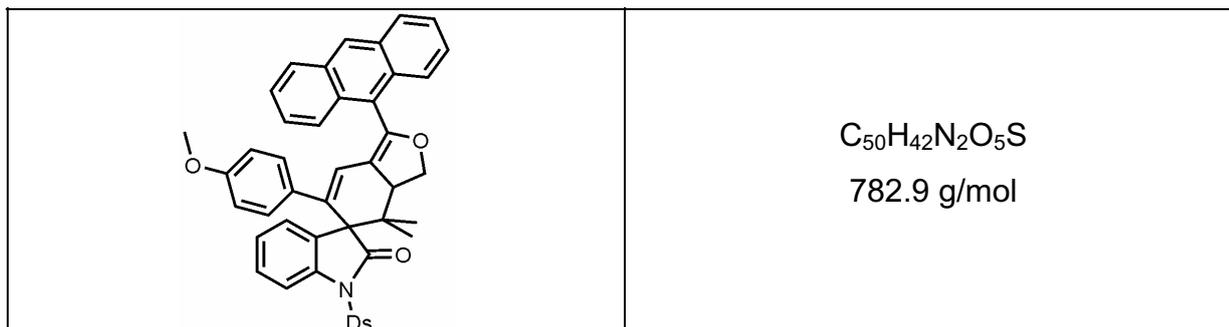
EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 786 ($[\text{M}]^+$, 100), 554 (13), 553 (14), 552 ($[\text{M-Dansyl}]^+$, 35), 392 (14), 205 (31), 177 (15), 170 ($[\text{M-C}_{37}\text{H}_{27}\text{ClNO}_4\text{S}]^+$, 24), 57 (15), 56 (14), 44 ($[\text{N-(CH}_3)_2]^+$, 11), 43 (76), 42 (16), 41 (21).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3855 (w), 3752 (w), 3736 (w), 3713 (w), 3677 (w), 3650 (w), 2938 (m), 1757 (s), 1655 (m), 1543 (m), 1508 (m), 1458 (s), 1364 (s), 1323 (m), 1238 (m), 1174 (s), 1146 (s), 1058 (s), 967 (m), 890 (m), 788 (s), 757 (m), 734 (m), 687 (m), 622 (s), 576 (s).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) 330 nm (22100), 367 nm (16700), 386 nm (14800).

Elementaranalyse: Analyse für $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ (787.4): Ber.: C 74.75, H 4.99, N 3.56: Gef.: C 74.59, H 5.01, N 3.44.

1'-(Anthracen-9-yl)-1-(5-(dimethylamino)naphthyl-1-ylsulfonyl)-6'-(4-methoxyphenyl)-4',4'-dimethyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indoline-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**11d**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan / Ethylacetat 3:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Ethylacetat / Hexan wurden 340 mg (0.43 mmol, 29 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 276 °C.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.70 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 2.85 (s, 6H), 3.37 (s, 3H), 4.17 (m, 1H), 4.50 (dd, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 12.0$ Hz, 1H), 4.71 (t, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 1H), 5.67 (d, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 2H), 6.08 (s, 1H), 6.18 (d, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 2H), 7.13 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.34 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.47 (m, 8H), 8.00 (m, 2H), 8.11 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 8.22 (m, 2H), 8.28 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 8.48 (m, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 17.3 (CH_3), 22.1 (CH_3), 41.2 ($C_{quart.}$), 45.5 (CH_3), 47.7 (CH), 55.0 (CH_3), 62.6 ($C_{quart.}$), 71.3 (CH_2), 113.2 (CH), 113.4 (CH), 114.9 ($C_{quart.}$), 115.1 (CH), 118.3 (CH), 121.0 (CH), 123.4 (CH), 124.6 ($C_{quart.}$), 124.6 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.8 (CH), 129.0 ($C_{quart.}$), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.7 ($C_{quart.}$), 130.5 ($C_{quart.}$), 130.8 ($C_{quart.}$), 130.9 ($C_{quart.}$), 131.5 ($C_{quart.}$), 131.5 ($C_{quart.}$), 131.9 ($C_{quart.}$), 132.1 (CH), 132.7 ($C_{quart.}$), 133.2 (CH), 133.5 ($C_{quart.}$), 133.5 ($C_{quart.}$), 139.9 ($C_{quart.}$), 150.2 ($C_{quart.}$), 158.3 ($C_{quart.}$), 175.2 ($C_{quart.}$).

EI Ms (70 eV, m/z, %): 782 ($[M]^+$, 100), 552 (13), 549 (20), 548 ($[M-Ds]^+$, 28), 250 (31), 205 (54), 177 (25), 171 (16), 170 ($[C_{12}H_{12}N]^+$, 44), 169 (11), 168 (13), 149 (12).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3855 (w), 3752 (w), 2936 (m), 2833 (m), 1757 (s), 1655 (m), 1606 (m), 1509 (s), 1458 (s), 1409 (m), 1362 (s), 1322 (m), 1306 (m), 1240 (s), 1203 (m), 1175 (s), 1145 (s), 1057 (m), 966 (m), 944 (m), 885 (w), 829 (m), 785 (s), 756 (m), 733 (m), 687 (m).

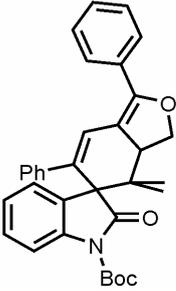
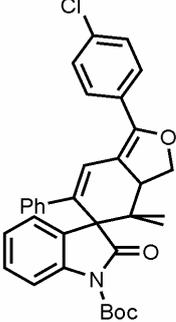
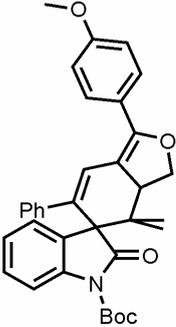
UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max.}$ (ϵ) 327 nm (22900), 366 nm (15700), 384 nm (13800).

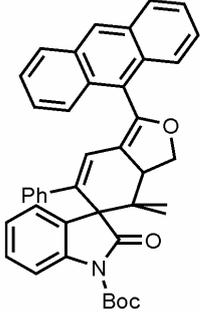
Elementaranalyse: Analyse für $C_{50}H_{42}N_2O_5S$ (782.9): Ber.: C 76.70, H 5.41, N 3.58. Gef.: C 76.48, H 5.17, N 3.43.

5.6 Synthese von *N*-Boc-Spirochromophoren

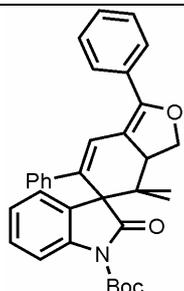
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von *N*-Boc-Spirocyclen:

In ein ausgeheiztes, mit Argon befülltes Schlenkrohr wurden 6 ml absolutes THF und 6 ml absolutes Triethylamin vorgelegt und anschließend das Iodphenylalkinylamid und der Arylpropargylallylether darin gelöst. Die Reaktionsmischung wurde fünf Minuten lang im Argonstrom entgast. Danach erfolgte die Zugabe von 5 mol% CuI und 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂. Die Reaktion wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, ehe sie 16 h lang bei 130 °C in einem Heizblock unter Rückfluss erhitzt wurde. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem *n*-Hexan / Essigester Gemisch gereinigt.

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
1	1e 670 mg (1.5 mmol)	2a 320 mg (1.6 mmol)		12a 332 mg (44 %)
2	1e 670 mg (1.5 mmol)	2b 374 mg (1.6 mmol)		12b 120 mg (21 %)
3	1e 670 mg (1.5 mmol)	2c 368 mg (1.6 mmol)		12c 189 mg (23 %)

Nr.	Amid	Ether	Verbindung	Ausbeute
4	1e 670 mg (1.5 mmol)	2f 480 mg (1.6 mmol)		14 192 mg (21 %)

tert-Butyl-4',4'-dimethyl-2-oxo-1',6'-diphenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indoline-3,5'-isobenzofuran]-1-carboxylat (**12a**)

	$C_{34}H_{33}NO_4$ 519.6 g/mol
--	-----------------------------------

Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 15:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Diethylether / Hexan wurden 332 mg (0,64 mmol, 44 %) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 186 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.63 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.55 (s, 9H), 3.94 (m, 1H), 4.22 (m, 1H), 4.50 (t, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1H), 6.78 (m, 2H), 7.06 (s, 1H), 7.10 (m, 3H), 7.19 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.30 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.38 (m, 4H), 7.68 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 7.88 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 17.2 (CH₃), 22.3 (CH₃), 28.3 (CH₃), 40.1 (C_{quart.}), 48.1 (CH), 62.8 (C_{quart.}), 70.4 (CH₂), 84.3 (C_{quart.}), 110.2 (C_{quart.}), 114.8 (CH), 122.9 (CH), 124.3 (CH), 125.9 (CH), 126.6 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 131.2 (C_{quart.}), 131.6 (C_{quart.}), 135.4 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 141.8 (C_{quart.}), 149.5 (C_{quart.}), 152.7 (C_{quart.}), 174.9 (C_{quart.}).

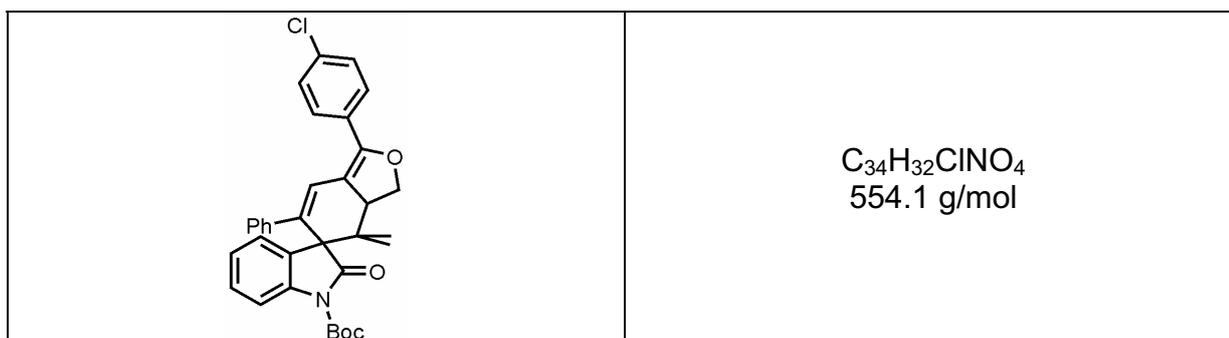
EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 519 ($[M]^+$, 46), 419 ($[M-Boc]^+$, 59), 330 (16), 314 (17), 261 (21), 105 (100), 77 (23), 57 (50).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2978 (w), 1769 (m), 1733 (s), 1628 (w), 1601 (w), 1491 (w), 1476 (m), 1463 (m), 1395 (w), 1370 (w), 1348 (m), 1290 (m), 1252 (m), 1149 (s), 1091 (m), 1067 (w), 1027 (w), 1001 (w), 957 (w), 921 (w), 844 (w), 768 (s), 697 (m), 672 (w), 635 (w), 598 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} . (ϵ) 348 (38300).

Elementaranalyse: Analyse für C₃₄H₃₃NO₄ (519.6): Ber.: C 78.59, H 6.40, N 2.70. Gef.: C 78.38, H 6.26, N 2.67.

tert-Butyl 1'-(4-chlorphenyl)-4',4'-dimethyl-2-oxo-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-1-carboxylat (**12b**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 15:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Diethylether / Hexan wurden 120 mg (0.21 mmol, 21 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 123 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.63 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.55 (s, 9H), 3.93 (m, 1H), 4.20 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, $^2J_{H,H}$ = 12.5 Hz, 1H), 4.49 (m, 1H), 6.77 (m, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.10 (m, 3H), 7.19 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H), 7.28 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 1H), 7.37 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 3H), 7.61 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 2H), 7.88 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 17.2 (CH₃), 22.3 (CH₃), 22.8 (CH₃), 28.3 (CH₃), 40.1 (C_{quart.}), 48.1 (CH), 62.7 (C_{quart.}), 70.5 (CH₂), 84.4 (C_{quart.}), 110.7 (C_{quart.}), 114.9 (CH), 122.5 (CH), 124.3 (CH), 125.9 (CH), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 129.6 (C_{quart.}), 131.4 (C_{quart.}), 134.9 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 149.4 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 174.8 (C_{quart.}).

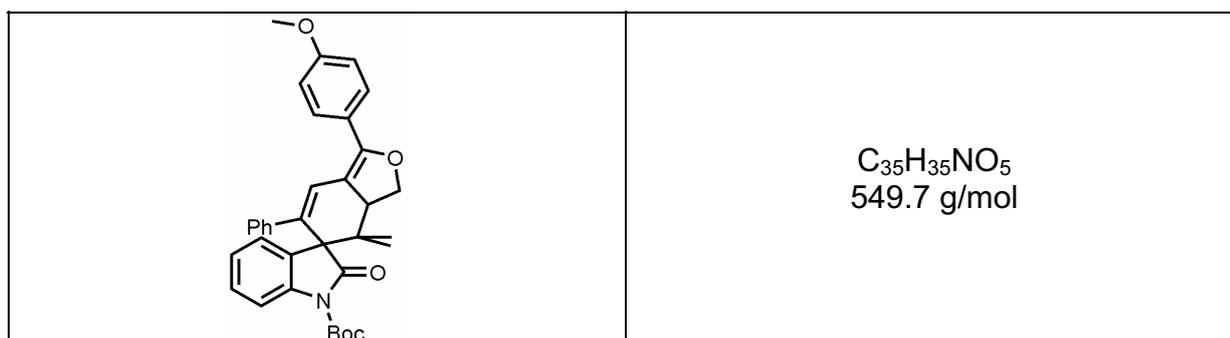
EI Ms: (70 eV, m/z, (%)) 553 ($[M]^+$, 6), 453 ($[M-Boc]^+$, 10), 86 (11), 84 (23), 71 (16), 69 (24), 67 (11), 57 ($[C_4H_9]^+$, 95), 56 (97), 55 (30), 43 (84), 42 (59), 41 (100).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 1769 (s), 1728 (s), 1599 (w), 1489 (m), 1475 (m), 1465 (m), 1394 (w), 1370 (w), 1345 (m), 1289 (s), 1252 (m), 1148 (s), 1091 (m), 1078 (m), 1010 (w), 959 (w), 835 (w), 769 (w), 698 (w), 600 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} . (ϵ) 350 (17300).

Elementaranalyse: Analyse für C₃₄H₃₂ClNO₄ (554.1): Ber.: C 73.70, H 5.82, N 2.53: Gef.: C 73.78, H 6.76, N 2.31.

tert-Butyl 1'-(4-methoxyphenyl)-4',4'-dimethyl-2-oxo-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-1-carboxylat (**12c**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 10:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Diethylether / Hexan wurden 189 mg (0.34 mmol, 23 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 157 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.90 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.55 (s, 9H), 3.85 (s, 3H), 3.85 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.88 (m, 1H), 6.45 (s, 1H), 6.82 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2H), 6.87 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 2H), 6.91 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.34 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H), 7.45 (t, $^3J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H), 7.89 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 2H), 7.94 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 19.1 (CH₃), 22.4 (CH₃), 28.2 (CH₃), 46.0 (C_{quart.}), 51.6 (CH), 55.6 (CH₃), 60.2 (CH₂), 62.9 (C_{quart.}), 85.0 (C_{quart.}), 113.8 (CH), 115.9 (CH), 122.6 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 126.5 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 131.8 (CH), 138.5 (C_{quart.}), 140.6 (C_{quart.}), 149.0 (C_{quart.}), 157.2 (C_{quart.}), 163.6 (C_{quart.}), 173.5 (C_{quart.}).

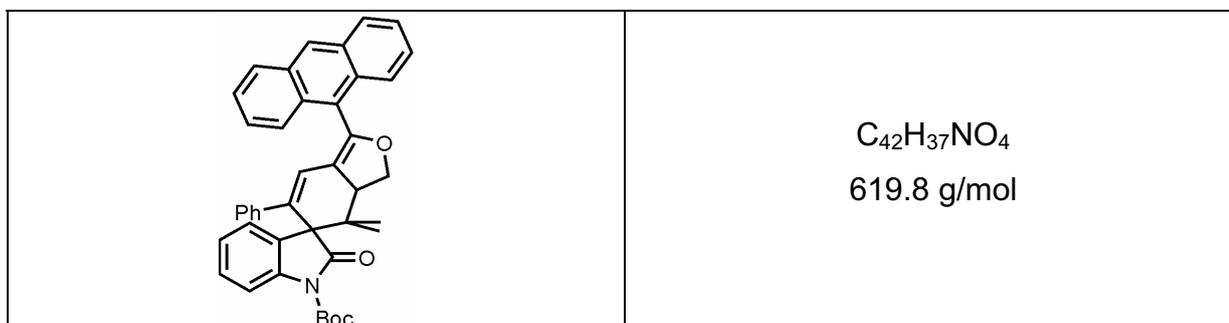
EI Ms: (70 eV, m/z, (%)) 549 ($[M]^+$, 3), 449 ($[M-Boc]^+$, 19), 261 (13), 233 (12), 204 (11), 152 (25), 135 (100), 105 (11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2972 (w), 1719 (w), 1655 (w), 1605 (m), 1543 (w), 1510 (w), 1460 (m), 1343 (w), 1255 (m), 1150 (bs), 1100 (m), 1029 (w), 843 (w), 770 (w), 698 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} . (ϵ) 350 (18900)

Elementaranalyse: Analyse für C₃₅H₃₅NO₅ · 0.1 CH₂Cl₂ (549.7+8.5): Ber.: C 69.62, H 5.97, N 2.27: Gef.: C 69.75, H 5.67, N 2.20.

tert-Butyl-1'-(anthracen-9-yl)-4',4'-dimethyl-2-oxo-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-1-carboxylat (**14**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 6:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Ethylacetat / Hexan wurden 192 mg (0.31 mmol, 21 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 189 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.74 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.57 (s, 9H), 4.24 (t, ³J_{H,H} = 11.0 Hz, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.75 (t, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.56 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 6.93 (m, 3H), 7.29 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 7.46 (m, 1H), 7.52 (m, 2H), 7.57 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.91 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 8.01 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.05 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.18 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.25 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.53 (s, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 17.7 (CH₃), 22.1 (CH₃), 28.3 (CH₃), 40.7 (C_{quart.}), 47.6 (CH), 62.9 (C_{quart.}), 71.3 (CH₂), 84.3 (C_{quart.}), 109.6 (C_{quart.}), 115.0 (CH), 124.6 (C_{quart.}), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 128.3

(CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 130.9 (C_{quart.}), 131.6 (C_{quart.}), 134.0 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 149.4 (C_{quart.}), 150.5 (C_{quart.}), 175.0 (C_{quart.}).

EI Ms: (70 eV, m/z, (%)) 619 ([M]⁺, 17), 519 ([M-Boc]⁺, 100), 450 (12), 299 (51), 287 (14), 255 (14), 215 (17), 205 (35), 191 (16), 177 (65), 150 (16), 56 (54), 44 (20), 41 (50).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2979 (w), 1767 (m), 1724 (m), 1655 (w), 1602 (w), 1476 (m), 1463 (m), 1395 (w), 1370 (w), 1346 (m), 1303 (m), 1289 (m), 1252 (m), 1148 (s), 1098 (m), 1060 (w), 1003 (w), 936 (w), 891 (w), 844 (w), 750 (m), 735 (m), 699 (m), 645 (m).

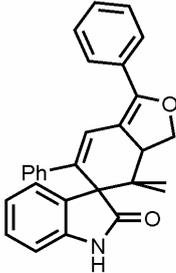
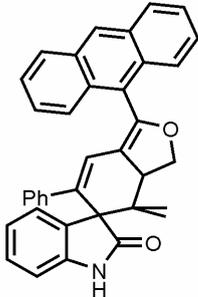
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) 387 (10600), 367 (10100), 320 nm (19300).

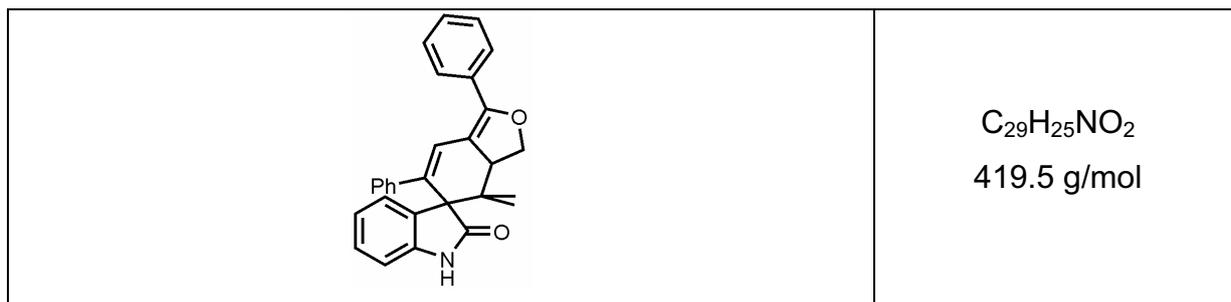
Elementaranalyse: Analyse für C₄₂H₃₇NO₄ · 0.02 CH₂Cl₂ (619.8+1.7): Ber.: C 80.26, H 5.96, N 2.22: Gef.: C 80.03, H 5.93, N 2.20.

5.7 Entschützung von *N*-Boc Spirochromophoren

Allgemeine Vorschrift zur Entschützung von *N*-Boc Spirochromophoren:

In einen ausgeheizten, mit Argon befüllten Schleckkolben wurden 5 ml absolutes Dichlormethan vorgelegt und anschließend der *N*-Boc geschützte Spirocyclus darin gelöst. Dann erfolgte die Zugabe von zwei Äquivalenten wasserfreiem Zinkbromid. Die Reaktion wurde im Anschluss zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem *n*-Hexan / Essigester Gemisch gereinigt.

Nr.	Spiro	ZnBr ₂	Verbindung	Ausbeute
1	12a 52 mg (0.1 mmol)	47 mg (0.21 mmol)		13 41 mg (93 %)
2	14 118 mg (0.2 mmol)	88 mg (0.39 mmol)		15 97 mg (97 %)

4',4'-Dimethyl-1',6'-diphenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indolin-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**13**)

Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 3:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Essigester / Hexan wurden 41 mg (0,097 mmol, 93 %) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 270 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.66 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 12.5 Hz, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1H), 4.23 (dd, ³J_{H,H} = 13.5 Hz, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 4.52 (m, 1H), 6.76 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 6.83 (m, 2H), 7.04 (s, 1H), 7.07 (m, 3H), 7.26 (m, 2H), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.69 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 8.33 (s, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 15.7 (CH₃), 20.9 (CH₃), 40.0 (C_{quart.}), 47.3 (CH), 61.8 (C_{quart.}), 69.2 (CH₂), 108.6 (C_{quart.}), 109.3 (CH), 121.3 (CH), 121.4 (CH), 125.1 (CH), 124.4 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 130.0 (C_{quart.}), 132.4 (C_{quart.}), 134.3 (C_{quart.}), 139.8 (C_{quart.}), 140.9 (C_{quart.}), 151.2 (C_{quart.}), 178.8 (C_{quart.}).

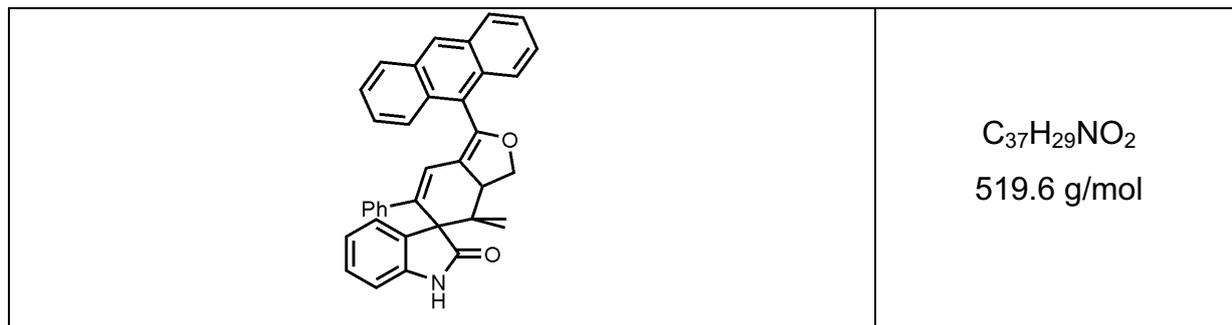
EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 419 ([M]⁺, 69), 314 (28), 246 (14), 185 (10), 165 (15), 132 (12), 115 (13), 105 (100), 91 (11), 77 (53).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2963 (bw), 2892 (w), 1718 (s), 1618 (m), 1597 (w), 1491 (w), 1472 (m), 1445 (w), 1392 (w), 1370 (w), 1326 (w), 1260 (w), 1236 (w), 1179 (w), 1093 (m), 1067 (m), 1024 (w), 954 (w), 802 (w), 766 (m), 698 (m), 674 (w), 630 (w), 559 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max.} (ε) 347 nm (19100).

Elementaranalyse: Analyse für C₂₉H₂₅NO₂ · 0.05 C₄H₈O₂ (419.5+4.4): Ber.: C 81.61, H 6.16, N 3.17; Gef.: C 81.38, H 6.18, N 3.14.

1'-(Anthracen-9-yl)-4',4'-dimethyl-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indoline-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**15**)



Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan / Ethylacetat 3:1 mit 2 Vol% Triethylamin) gereinigt. Nach anschließender Fällung aus Diethylether / Hexan wurden 97 mg (0,19 mmol, 97 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 236 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.80 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 4.30 (t, ³J_{H,H} = 11.0 Hz, 1H), 4.61 (dd, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, ³J_{H,H} = 11.0 Hz, 1H), 4.79 (t, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.64 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H), 6.81 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 6.94 (m, 3H), 7.17 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.31 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 1H), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.48 (m, 1H), 7.48 (m, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.59 (m, 1H), 8.03 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.07 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 8.23 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H), 8.28 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1H), 8.55 (s, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 17.6 (CH₃), 22.4 (CH₃), 40.0 (C_{quart.}), 48.4 (CH), 63.4 (C_{quart.}), 71.6 (CH₂), 110.1 (CH), 115.5 (C_{quart.}), 122.2 (CH), 122.7 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 131.1 (C_{quart.}), 131.2 (C_{quart.}), 131.7 (C_{quart.}), 131.8 (C_{quart.}), 133.9 (C_{quart.}), 134.0 (C_{quart.}), 134.9 (CH), 135.2 (C_{quart.}), 141.3 (C_{quart.}), 141.8 (C_{quart.}), 150.4 (C_{quart.}), 180.2 (C_{quart.}).

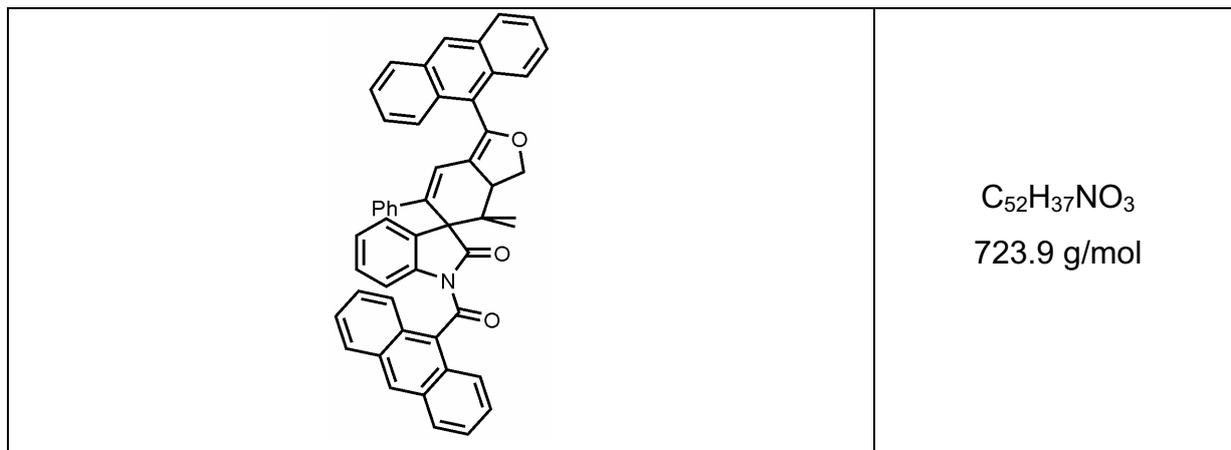
EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 519 ([M]⁺, 100), 299 (62), 205 (27), 191 (11), 177 (42), 151 (12), 86 (25), 84 (31), 74 (39), 69 (22), 56 (66), 45 (30).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2951 (w), 1705 (s), 1655 (m), 1616 (m), 1508 (w), 1491 (w), 1468 (m), 1389 (w), 1318 (w), 1178 (m), 1136 (w), 1037 (w), 976 (w), 845 (w), 749 (m), 698 (m), 635 (w), 548 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max.} (ε) 386 (9200), 367 (9500), 318 (18500).

Elementaranalyse: Analyse für C₃₇H₂₉NO₂ · 0.05 CH₂Cl₂ (519.6+4.3): Ber.: C 81.83, H 5.46, N 2.56; Gef.: C 81.69, H 5.60, N 2.32.

1'-(Anthracen-9-yl)-1-(anthracen-9-carbonyl)-4',4'-dimethyl-6'-phenyl-3a',4'-dihydro-3'H-spiro[indoline-3,5'-isobenzofuran]-2-on (**16**)



In einem ausgeheizten, mit Argon befülltem Schlenkrohr wurden 35 mg (67 μ mol) des NH-Spirocyclus **12** in 3 ml THF abs. gelöst. Anschließend wurden 2 mg Natriumhydrid (84 μ mol) zugegeben und für fünf Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 40 mg (0.17 mmol) Anthracencarbonsäurechlorid und die Reaktion wurde 30 Minuten lang bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (SiO_2 , *n*-Hexan / Ethylacetat 12:1) gereinigt. Es wurden 33 mg (46 μ mol; 69 %) des Produkts in Form eines gelben Feststoffes isoliert.

Schmelzpunkt: 276 °C.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.83 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 4.30 (t, $^3J_{H,H} = 11.0$ Hz, 1H), 4.48 (m, 1H), 4.76 (t, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, 1H), 6.08 (s, 1H), 6.46 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H), 6.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H), 6.94 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 1H), 7.14 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.35 – 7.53 (m, 8H), 7.57 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.64 (t, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 7.86 (d, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 1H), 7.89 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 7.97 – 8.01 (m, 4H), 8.23 (d, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.82 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 17.5 (CH_3), 22.8 (CH_3), 40.8 ($C_{quart.}$), 47.9 (CH), 62.8 ($C_{quart.}$), 71.0 (CH_2), 100.2 ($C_{quart.}$), 114.4 ($C_{quart.}$), 116.8 (CH), 119.5 ($C_{quart.}$), 122.2 (CH), 124.1 (CH), 124.4 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.8 ($C_{quart.}$), 130.9 ($C_{quart.}$), 131.2

(C_{quart.}), 131.5 (C_{quart.}), 131.5 (C_{quart.}), 132.7 (C_{quart.}), 132.7 (C_{quart.}), 134.7 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 142.7 (C_{quart.}), 150.4 (C_{quart.}), 157.7 (C_{quart.}), 162.6 (C_{quart.}), 164.4 (C_{quart.}).

EI Ms (70 eV, m/z, (%)): 723 ([M]⁺, 8), 518 ([M-C₁₅H₉O]⁺, 5), 205 (100), 177 (39), 149 (14), 70 (14)43 (66).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3054 (w), 2932 (w), 2363 (w), 2345 (w), 1773 (s), 1734 (w), 1685 (m), 1672 (m), 1600 (w), 1560 (w), 1543 (w), 1523 (w), 1474 (w), 1461 (m), 1413 (w), 1359 (m), 1332 (m), 1301 (m), 1288 (w), 1271 (s), 1183 (m), 1158 (m), 1144 (m), 1094 (m), 1040 (w), 882 (w), 845 (w), 790 (w), 761 (w), 734 (m), 701 (w), 666 (w), 646 (w), 605 (w), 551(w).

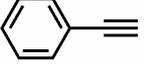
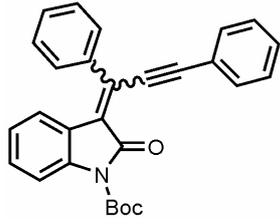
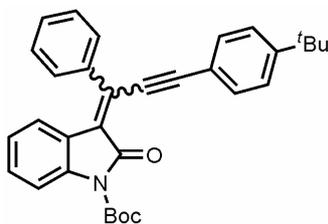
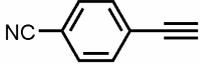
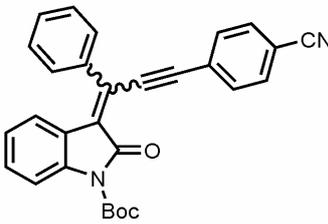
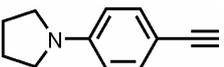
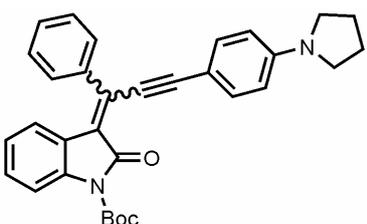
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} . (ϵ) 387 (14900), 368 (15200), 320 (14300).

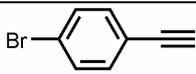
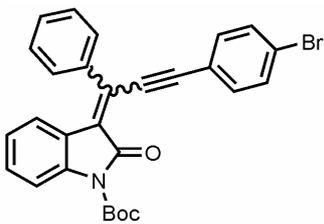
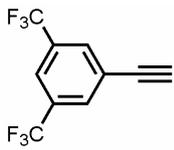
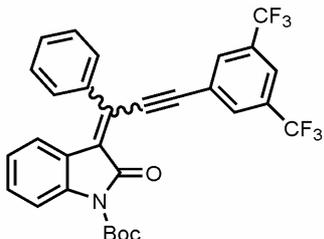
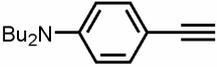
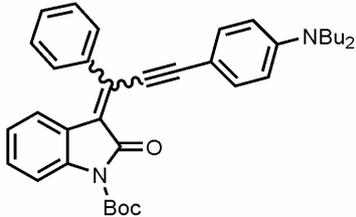
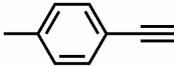
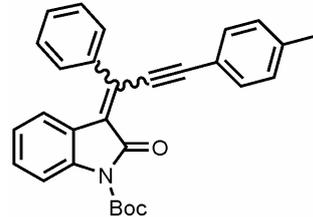
Elementaranalyse: Analyse für C₅₂H₃₇NO₃ · 0.05 CDCl₃ (723.9+6): Ber.: C 82.31, H 4.93, N 1.83. Gef.: C 82.75, H 5.28, N 1.77.

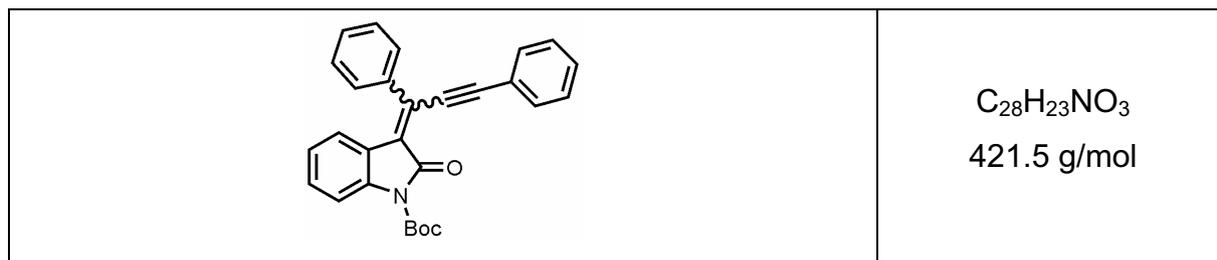
5.8 Synthese von *N*-Boc-InyлідидиҺydroindolonen:

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von *N*-Boc-InyлідидиҺydroindolonen:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argon Atmosphäre *N*-(2-Iodphenyl)alkinylamid, 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI in 5 ml abs. THF vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe der Aminbase und die Reaktion wurde fünf Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden 1.2 Äquivalente des Alkins zugegeben und 15 h lang bei gleicher Temperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan und Essigester als Eluenten gereinigt.

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
1	1e 134 mg (0.3 mmol)	 4a 60 mg (0.5 mmol)	 17a 133 mg (96 %)
2	1e 134 mg (0.3 mmol)	 4b 79 mg (0.5 mmol)	 17b 115 mg (75 %)
3	1e 134 mg (0.3 mmol)	 4c 64 mg (0.5 mmol)	 17c 81 mg (55 %)
4	1e 134 mg (0.3 mmol)	 4d 86 mg (0.5 mmol)	 17d 135 mg (55 %)

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
5	1e 224 mg (0.5 mmol)	 4e 107 mg (0.6 mmol)	 17e 350 mg (69 %)
6	1e 224 mg (0.5 mmol)	 4f 143 mg (0.6 mmol)	 17f 242 mg (87 %)
7	1e 447 mg (1.0 mmol)	 4g 252 mg (1.1 mmol)	 17g 289 mg (53 %)
8	1e 447 mg (1.0 mmol)	 4h 151 mg (1.3 mmol)	 17h 150 mg (34 %)

t-Butyl 3-(1,3-diphenylprop-2-ynylidene)-2-oxoindoline-1-carboxylat (**17a**)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan/ Essigester 9:1) wurden 133 mg des Oxindolinones (0.32 mmol, 96 %) als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 170 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*E*)-Isomers: δ 1.61 (s, 9H), 7.20 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.6 Hz, *J*_{H,H} = 1.1 Hz, 1H), 7.36 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.1 Hz, *J*_{H,H} = 1.1 Hz, 1H), 7.42 (m, 6H), 7.59 (m, 4H), 7.87 (d, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, 1H), 8.60 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, *J*_{H,H} = 1.3 Hz, 1H).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*Z*)-Isomers: δ 1.69 (s, 9H), 6.52 (d, ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz, 1H), 6.78 (t, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, 1H), 7.34 (m, 3H), 7.42 (m, 3H), 7.51 (m, 3H), 7.63 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.6 Hz, *J*_{H,H} = 1.9 Hz, 2H), 7.82 (d, ³*J*_{H,H} = 8.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 28.1 (CH₃), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 132.0 (C_H), 132.6 (CH).

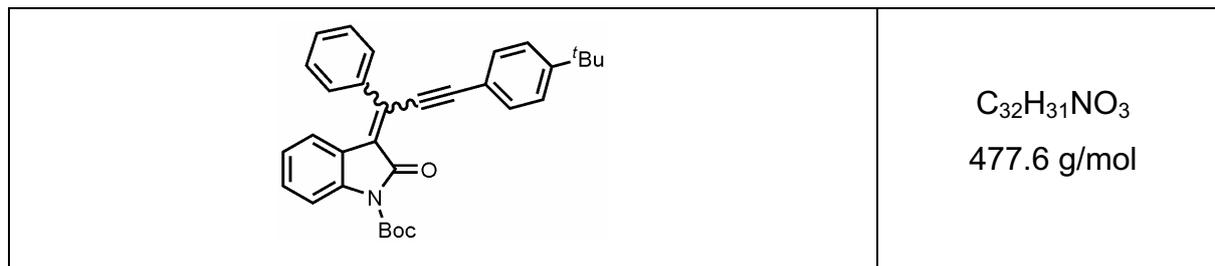
EIMS: (70 eV, *m/z*, (%)): 421 ([M]⁺, 4), 321 ([M-Boc]⁺, 64), 291 (15), 57 (100).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2986 (w), 2365 (w), 2177 (w), 1746 (s), 1727 (s), 1598 (w), 1569 (w), 1508 (w), 1463 (m), 1442 (w), 1390 (w), 1352 (s), 1296 (m), 1252 (m), 1202 (w), 1149 (s), 1092 (m), 1058 (w), 995 (w), 850 (w), 791 (w), 754 (m), 868 (w), 614 (w), 528 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs} (ϵ): 351 nm (24100).

Elementaranalyse: Analyse für C₂₈H₂₃NO₃ (421.5): Ber.: C 79.79, H 5.50, N 3.32; Gef.: C 79.52, H 5.28, N 3.37.

t-Butyl3-(3-(4-*t*-butylphenyl)-1-phenylprop-2-ynyliden)-2-oxoindoline-1-carboxylat
(17b)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan/ Essigester 9:1) wurden 115 mg des Oxoindolinones (0.24 mmol, 73 %) in Form eines gelben, fluoreszierenden Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 184 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*E*)-Isomers: δ 1.26 (s, 9H), 1.53 (s, 9H), 7.14 (m, 1H), 7.29 (m, 1H), 7.35 (m, 4H), 7.43 (m, 3H), 7.52 (m, 2H), 7.79 (d, ³*J*_{H,H} = 8.1 Hz, 1H), 8.53 (d, ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz, 1H).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*Z*)-Isomers: δ 1.24 (s, 9H), 1.61 (s, 9H), 6.44 (d, ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz, 1H), 6.70 (t, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, 1H), 7.25-7.55 (m, 12H), 7.75 (d, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, 1H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*E*)-Isomers: δ 28.3 (CH₃), 28.4 (C_q), 31.3 (CH₃), 35.2 (C_q), 84.3 (C_q), 91.4 (C_q), 107.6 (C_q), 114.8 (CH), 119.4 (C_q), 123.4 (CH), 123.9 (C_q), 124.0 (CH), 126.0 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 130.2 (CH), 132.1 (CH), 133.5 (C_q), 137.2 (C_q), 139.4 (C_q), 149.5 (C_q), 153.8 (C_q), 164.2 (C_q).

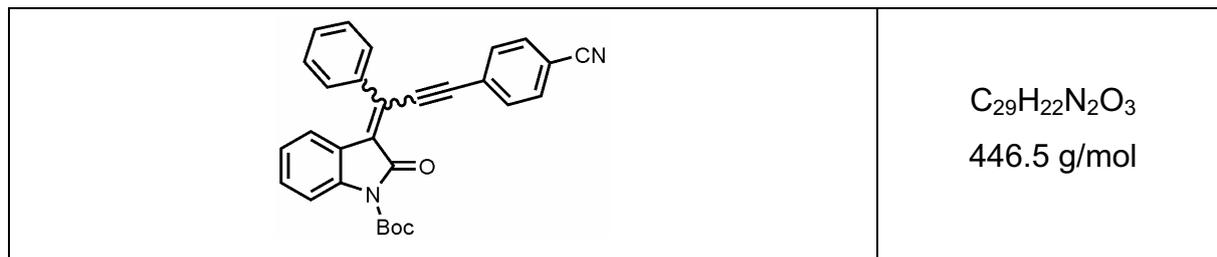
EIMS: (70 eV, *m/z*, (%)): 478 ([M]⁺, 12) 378 ([M-Boc]⁺, 100), 363 (29), 57 (15).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2969 (w), 2178 (w), 1750 (m), 1638 (m), 1561 (w), 1509 (w), 1465 (w), 1335 (m), 1301 (m), 1254 (w), 1150 (m), 1094 (m), 833 (w), 744 (w), 696 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs} (ε): 358 nm (11300).

Elementaranalyse: Analyse für C₃₂H₃₁NO₃ (477.6): Ber.: C 80.47, H 6.54, N 2.93; Gef.: C 80.27, H 5.89, N 2.84.

t-Butyl-3-(3-(4-cyanophenyl)-1-phenylprop-2-ynyliden)-2-oxoindoline-1-carboxylat
(17c)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan/ Essigester 9:1) wurden 81 mg des Oxoindolinones (0.182 mmol, 55 %) in Form eines gelben, fluoreszierenden Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 150 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*Z*)-Isomers: δ 1.69 (s, 9H), 6.55 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H), 6.80 (t, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.51 (m, 5H), 7.62 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 7.71 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H), 7.82 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 1H).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): Charakteristische Signale des (*E*)-Isomers: δ 1.60 (s, 9H), 8.46 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*Z*)-Isomers: δ 28.2 (CH₃), 84.5 (C_q), 94.6 (C_q), 103.5 (C_q), 112.4 (C_q), 114.9 (CH), 118.4 (C_q), 122.1 (C_q), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 127.7 (C_q), 128.0 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 130.5 (CH), 130.7 (C_q), 130.9 (C_q), 131.9 (CH), 132.8 (CH), 137.3 (C_q), 139.1 (C_q), 149.0 (C_q), 164.2 (C_q).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): Signalsatz des (*E*)-Isomers: δ 28.1 (CH₃), 84.4 (C_q), 94.5 (C_q), 103.3 (C_q), 113.0 (C_q), 114.8 (CH), 118.1 (C_q), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 126.8 (C_q), 128.1 (CH), 128.4 (C_q), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (C_q), 129.9 (C_q), 130.7 (CH), 131.2 (C_q), 132.1 (CH), 132.3 (CH), 132.4 (CH), 136.2 (C_q), 139.6 (C_q), 149.1 (C_q), 163.6 (C_q).

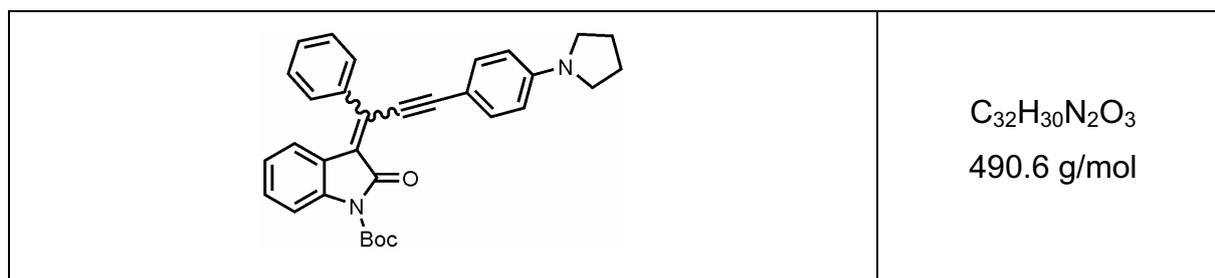
EI Ms: (70 eV, *m/z*, (%)): 478 ([M]⁺, 12) 378 ([M-Boc]⁺, 100), 363 (29), 57 (15).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2978 (w), 2370 (w), 2224 (m), 1780 (m), 1729 (s), 1655 (s), 1601 (m), 1462 (m), 1353 (s), 1304 (m), 1254 (w), 1154 (s), 1094 (m), 1008 (w), 981 (w), 834 (m), 790 (w), 751 (m), 703 (w), 630 (w), 553 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs.} (ε): 351 nm (24100).

Elementaranalyse: Analyse für C₂₉H₂₂N₂O₃ · 0.06 CH₂Cl₂ (446.5+5.1): Ber.: C 74.20, H 4.81, N 5.90; Gef.: C 74.36, H 4.97, N 5.95.

t-Butyl-2-oxo-3-(1-phenyl-3-(4-(pyrrolidin-1-yl)phenyl)prop-2-ynylidene)indoline-1-carboxylat (**17d**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan / Essigester 9:1) wurden 135 mg des Oxindolinones (0.28 mmol, 55 %) in Form eines dunkelroten, fluoreszierenden Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 165 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.61 (s, 9H), 1.70 (s, 9H), 2.03 (m, 8H), 3.33 (m, 8H), 6.48 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H), 6.53 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H), 6.78 - 6.73 (m, 1H), 7.18 - 7.14 (m, 1H), 7.23 (td, *J* = 1.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H), 7.36 - 7.31 (m, 2H), 7.42 (m, 6H), 7.53 - 7.47 (m, 6H), 7.63 - 7.59 (m, 2H), 7.81 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H), 7.85 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 8.67 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 1H).

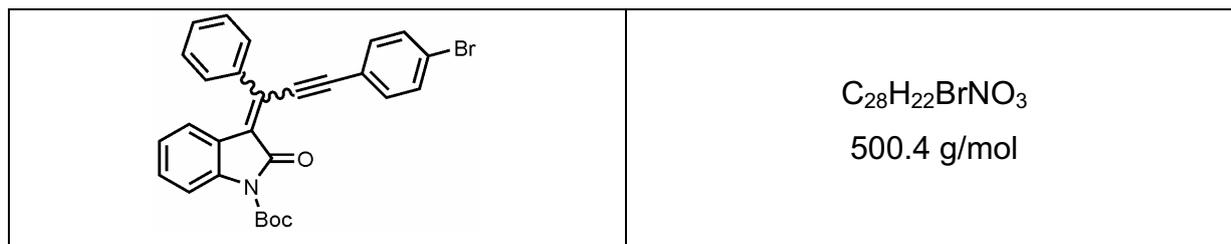
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 25.4 (CH₂), 28.1 (CH₃), 28.2 (CH₃), 47.4 (CH₂), 47.5 (CH₂), 83.8 (C_q), 83.8 (C_q), 92.3 (C_q), 92.8 (C_q), 107.6 (C_q), 108.5 (C_q), 111.4 (CH), 111.7 (CH), 114.3 (CH), 114.5 (CH), 122.5 (CH), 122.7 (CH), 123.1 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (C_q), 124.2 (C_q), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 132.9 (CH), 133.8 (CH), 134.5 (C_q), 134.7 (CH), 137.5 (C_q), 138.0 (C_q), 138.6 (C_q), 148.6 (C_q), 148.7 (C_q), 149.4 (C_q), 149.5 (C_q), 164.3 (C_q), 164.6 (C_q).

EIMS: (70 eV, *m/z*, (%)): 490 ([M]⁺, 1), 390 ([M-Boc]⁺, 100), 171 (24), 115 (16).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2969 (w), 2346 (w), 2147 (s), 1725 (m), 1605 (m), 1551 (m), 1529 (w), 1482 (w), 1460 (w), 1389 (w), 1355 (m), 1298 (w), 1205 (w), 1177 (w), 1148 (m), 1089 (m), 998 (w), 812 (w), 698 (w), 617 (w), 568 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs.} (ε): 482 nm (75400).

Elementaranalyse: Analyse für C₃₂H₃₀N₂O₃ · 0.01 CH₂Cl₂ (490.6+0.9): Ber.: C 77.43, H 6.11, N 5.63; Gef.: C 77.39, H 6.25, N 5.70.

t-Butyl-3-(3-(4-bromphenyl)-1-phenylprop-2-ynyliden)-2-oxindolin-1-carboxylat (**17e**)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan / Essigester, 6:1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 350 mg (0.69 mmol, 69 %) als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 167°C

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): Charakteristische Signale des (*Z*)-Isomers: δ 7.80 (d, $J = 8.2$, 1H), 7.21 (t, $J = 7.1$, 1H), 6.77 (t, $J = 7.7$, 1H), 6.50 (d, $J = 7.9$, 1H), 1.67 (s, 9H); Charakteristische Signale des (*E*)-Isomers: δ 8.50 (d, $J = 7.8$, 1H), 7.85 (d, $J = 8.2$, 1H), 7.35 (t, $J = 8.0$, 1H), 7.19 (t, $J = 7.7$, 1H), 1.58 (s, 9H). Nicht eindeutig zuzuordnen δ 7.58 - 7.51 (m, 5H), 7.51 - 7.43 (m, 15H), 7.43 - 7.38 (m, 5H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 164.58 ($C_{quart.}$), 164.07 ($C_{quart.}$), 149.44 ($C_{quart.}$), 139.59 ($C_{quart.}$), 139.01 ($C_{quart.}$), 138.00 ($C_{quart.}$), 136.82 ($C_{quart.}$), 134.16 (CH), 133.50 (CH), 132.57 ($C_{quart.}$), 132.26 (CH), 131.86 (CH), 130.50 (CH), 130.19 (CH), 129.67 (CH), 129.50 (CH), 129.44 (CH), 129.39 (CH), 128.28 (CH), 127.60 ($C_{quart.}$), 124.69 ($C_{quart.}$), 124.26 ($C_{quart.}$), 124.04 (CH), 123.69 (CH), 123.60 ($C_{quart.}$), 123.46 (CH), 123.32 (CH), 122.58 ($C_{quart.}$), 122.06 ($C_{quart.}$), 121.27 ($C_{quart.}$), 115.04 (CH), 114.90 (CH), 105.79 ($C_{quart.}$), 105.40 ($C_{quart.}$), 92.64 ($C_{quart.}$), 92.54 ($C_{quart.}$), 84.54 ($C_{quart.}$), 84.44 ($C_{quart.}$), 28.39 (CH_3), 28.32 (CH_3).

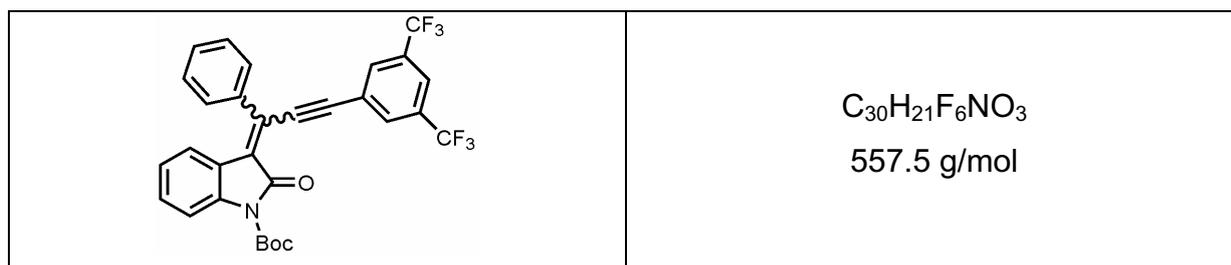
EI Ms: (70 eV, m/z , (%)): 501 ($[^{81}Br-M]^+$, 10), 499 ($[^{79}Br-M]^+$, 10), 447 (21), 401 ($[M-Boc]^+$, 26), 399 ($[M-Boc]^+$, 26), 362 (50), 360 (100), 358 (50), 347 (41), 277 (30), 220 (70).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3056 (w), 2980 (w), 2345 (w), 2180 (w), 1748 (s), 1729 (s), 1599 (w), 1566 (w), 1485 (w), 1464 (m), 1352 (s), 1303 (s), 1255 (m), 1150 (s), 1094 (m), 1067 (m), 1009 (m), 816 (m), 789 (m), 747 (m), 724 (w), 696 (w), 520 (w).

UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{abs.}$ (ϵ) 356 nm (17000).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{28}H_{22}BrNO_3$ (500.4): Ber.: C 67.21, H 4.43, N 2.80; Gef.: C 67.01, H 4.29, N 2.70.

t-Butyl-3-(3-(3,5-di-(trifluor)-methylphenyl)-1-phenylprop-2-ynyliden)-2-oxindolin-1-carboxylat (**17f**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan / Essigester, 3:1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 242 mg (0.43 mmol, 87 %) als gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 182°C

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.02 (s, 2H), 7.84 (d, $J = 8.2$, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.55 - 7.48 (m, 5H), 7.24 (t, $J = 7,7$, 1H), 6.79 (t, $J = 7,7$, 1H), 6.54 (d, $J = 7.3$, 1H), 1.67 (s, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 164.41 ($C_{quart.}$), 149.42 ($C_{quart.}$), 139.45 ($C_{quart.}$), 137.31 ($C_{quart.}$), 132.42 (CH), 132.02 ($C_{quart.}$), 131.31 ($C_{quart.}$), 130.86 (CH), 130.69 ($C_{quart.}$), 129.95 (CH), 129.69 (CH), 128.25 ($C_{quart.}$), 125.48 ($C_{quart.}$), 123.87 (CH), 123.74 (CH), 122.66 (CH), 122.22 ($C_{quart.}$), 115.20 (CH), 93.76 ($C_{quart.}$), 84.80 ($C_{quart.}$), 28.35 (CH_3).

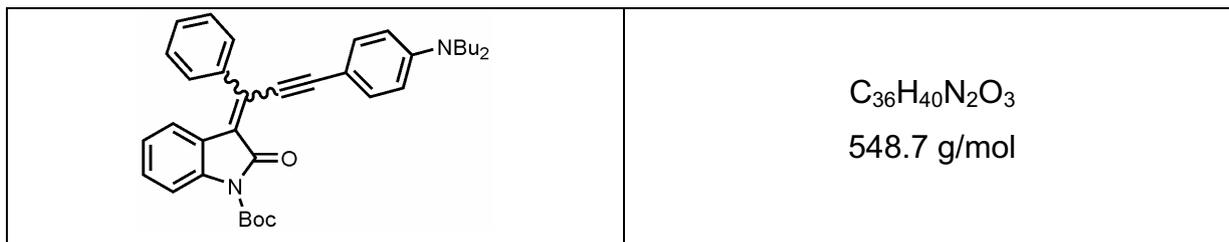
EI Ms: (70 eV, m/z , (%)): 457 ($[M-Boc]^+$, 100), 456 ($[M-Boc-H]^+$, 54).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 3072 (w), 2985 (w), 1754 (s), 1727 (s), 1599 (m), 1399 (m), 1353 (s), 1282 (s), 1177 (s), 1145 (s), 1095 (m), 993 (m), 896 (m),

UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{abs.}$ (ϵ) 353 nm (21600).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{30}H_{21}F_6NO_3$ (557.5): Ber.: C 64.63, H 3.80, N 2.51; Gef.: C 64.72, H 3.80, N 2.42.

tert-Butyl 3-(3-(4-dibutylamino)phenyl-1-phenylpropinylyden)-2-oxoindol-1-carboxylat
(17g)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester, 3:1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 289 mg (0,53 mmol, 53 %) als roter Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 147 °C.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 0.95 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H), 1.35 (sext, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 4H), 1.56 (m, 13H), 3.30 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 4H), 6.59 (d, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 2H), 7.20 (td, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1H), 7.31 (m, 1H), 7.39 (m, 5H), 7.59 (m, 2H), 7.83 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 8.64 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 14.2 (CH_3), 20.5 (CH_2), 28.4 (CH_3), 29.5 (CH_2), 51.0 (CH_2), 84.1 ($C_{quart.}$), 92.4 ($C_{quart.}$), 100.2 ($C_{quart.}$), 111.6 (CH), 114.6 (CH), 122.9 (CH), 123.8 (CH), 124.5 ($C_{quart.}$), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 134.2 (CH), 134.8 ($C_{quart.}$), 134.9 ($C_{quart.}$), 137.7 ($C_{quart.}$), 138.9 ($C_{quart.}$), 149.5 ($C_{quart.}$).

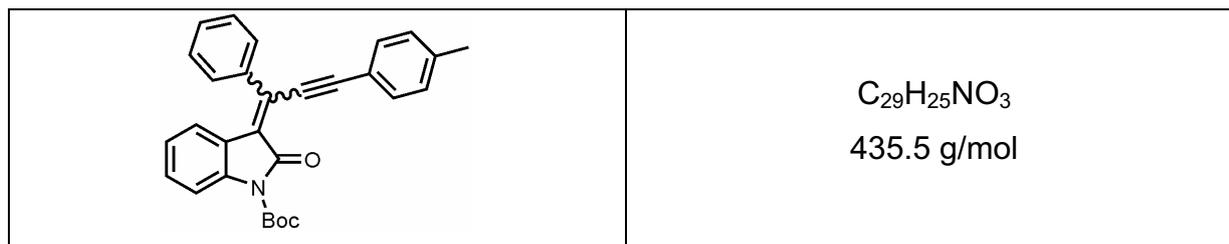
EI Ms: (70 eV, *m/z*, (%)): 548 ($[M]^+$, 18), 448 ($[M-Boc]^+$, 86), 405 (100), 363 (97), 349 (19), 319 (15), 291 (25), 181 (38), 57 (15).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2956 (w), 2871 (w), 2157 (s), 1776 (w), 1737 (m), 1604 (m), 1578 (w), 1558 (m), 1521 (w), 1462 (m), 1497 (w), 1356 (s), 1302 (m), 1253 (m), 1183 (m), 1150 (s), 1090 (m), 1055 (w), 1022 (w), 996 (w), 926 (w), 814 (m), 788 (w), 748 (w), 696 (w).

UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{abs.}$ (ϵ) 485 nm (29300).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{36}H_{40}N_2O_3 \cdot 0.01 CH_2Cl_2$ (548.7+0.9): Ber.: C 77.81, H 7.27, N 5.03; Gef.: C 77.99, H 7.16, N 4.85.

tert-Butyl 2-oxo-3-(1-phenyl-3-*p*-tolylprop-2-ynyliden)indolin-1-carboxylat (**17h**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester, 5:1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 150 mg (0,34 mmol, 34 %) als roter Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 185 °C.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 1.59 (s, 9H), 2.38 (s, 3H), 7.20 (m, 3H), 7.35 (m, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.45 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2H), 7.58 (m, 2H), 7.85 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 8.58 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 21.9 (CH_3), 28.3 (CH_3), 84.3 ($C_{quart.}$), 91.3 ($C_{quart.}$), 107.5 ($C_{quart.}$), 114.6 (CH), 119.4 ($C_{quart.}$), 124.4 (CH), 123.9 ($C_{quart.}$), 124.0 (CH), 126.9 ($C_{quart.}$), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 130.2 (CH), 132.2 (CH), 133.4 ($C_{quart.}$), 137.2 ($C_{quart.}$), 139.4 ($C_{quart.}$), 149.7 ($C_{quart.}$), 149.5 ($C_{quart.}$), 164.2 ($C_{quart.}$).

EI Ms: (70 eV, m/z , (%)): 435 ($[M]^+$, 5), 335 ($[M-Boc]^+$, 100), 318 (18), 306 (19), 291 (23), 146 (16), 57 (26).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2980 (w), 2361 (w), 2172 (m), 1747 (m), 1727 (s), 1599 (w), 1578 (w), 1565 (m), 1509 (w), 1463 (m), 1370 (w), 1354 (m), 1298 (m), 1253 (m), 1202 (w), 1181 (w), 1147 (s), 1091 (m), 1057 (w), 1020 (w), 998 (w), 841 (w), 813 (m), 788 (w), 766 (w), 742 (w), 696 (m), 650 (w), 613 (w), 529 (w).

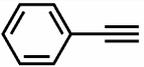
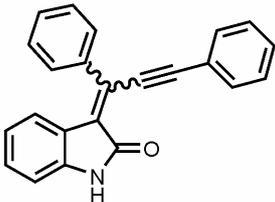
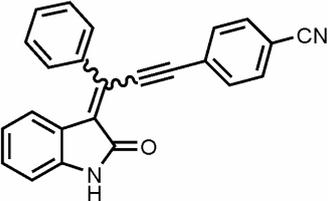
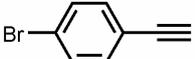
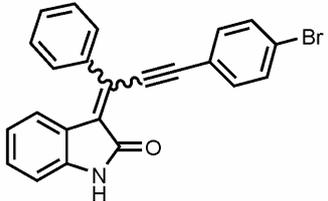
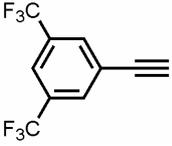
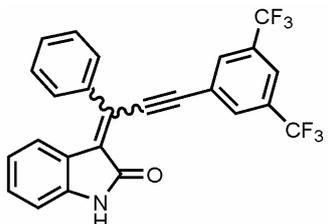
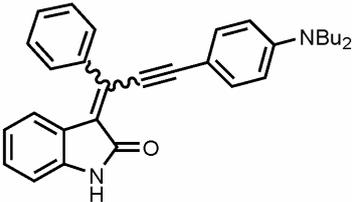
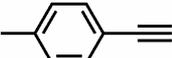
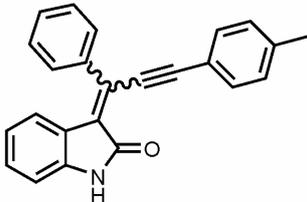
UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{abs.}$ (ϵ) 367 nm (15300).

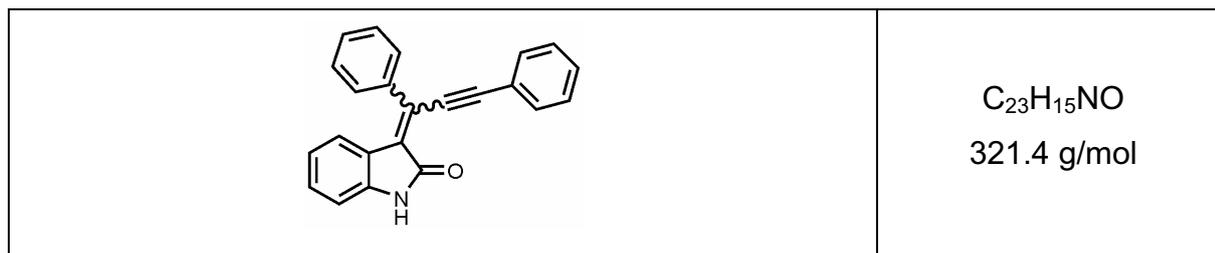
Elementaranalyse: Analyse für $C_{29}H_{25}NO_3 \cdot 0.02 CDCl_3$ (435.5+2.4): Ber.: C 78.42, H 5.68, N 3.14; Gef.: C 78.41, H 5.89, N 3.05.

5.9 Synthese von *N*-H-Inylidendihydroindolonen

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von *N*-H-Inylidendihydroindolonen:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argon Atmosphäre *N*-(2-Iodphenyl)alkinylamid, 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI in 5 ml abs. THF vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe der Aminbase und die Reaktion wurde fünf Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden 1.2 Äquivalente des Alkins zugegeben und 15 h lang bei gleicher Temperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan und Essigester gereinigt.

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
1	1f 694 mg (2.0 mmol)	4a  264 mg (2.2 mmol)	 18a 334 mg (52 %)
2	1f 694 mg (2.0 mmol)	4c  254 mg (2.2 mmol)	 18b 474 mg (68 %)
3	1f 694 mg (2.0 mmol)	4e  362 mg (2.2 mmol)	 18c 400 mg (50 %)
4	1f 694 mg (2.0 mmol)	4f  524 mg (2.2 mmol)	 18d 401 mg (44 %)
5	1f 312 mg (0.9 mmol)	4g  229 mg (1.0 mmol)	 18e 187 mg (47 %)
6	1f 347 mg (1.0 mmol)	4h  151 mg (1.3 mmol)	 18f 263 mg (79 %)

3-(1,3-Diphenylprop-2-ynylidene)indolin-2-on (**18a**)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Essigester 9:1) wurden 334 mg des Oxindolinones (1.04 mmol, 52 %) in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 182 °C.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ 6.52 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1H), 6.66 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 6.81 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.28 - 7.22 (m, 1H), 7.38 - 7.33 (m, 3H), 7.46 - 7.39 (m, 6H), 7.54 - 7.49 (m, 3H), 7.61 - 7.55 (m, 4H), 7.65 (m, 4H), 8.26 (s, 1H), 8.42 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 8.60 (s, 1H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 91.2 ($C_{quart.}$), 91.2 ($C_{quart.}$), 105.4 ($C_{quart.}$), 105.5 ($C_{quart.}$), 109.4 (CH), 109.7 (CH), 121.4 (CH), 121.9 (CH), 122.3 ($C_{quart.}$), 122.6 ($C_{quart.}$), 123.0 ($C_{quart.}$), 123.7 (CH), 123.9 (CH), 123.9 ($C_{quart.}$), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 128.8 ($C_{quart.}$), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.1 ($C_{quart.}$), 131.8 ($C_{quart.}$), 132.0 (CH), 132.2 ($C_{quart.}$), 132.4 (CH), 136.6 ($C_{quart.}$), 138.0 ($C_{quart.}$), 140.3 ($C_{quart.}$), 140.8 ($C_{quart.}$), 167.4 ($C_{quart.}$), 168.2 ($C_{quart.}$).

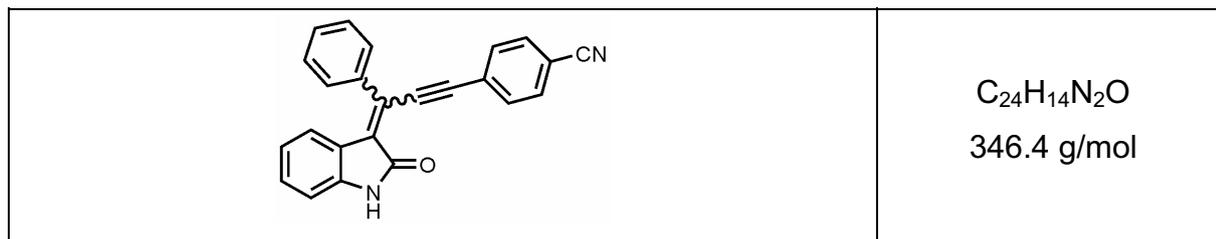
EI Ms: (70 eV, *m/z*, (%)): 321 ($[M]^+$, 100) 292 (44), 244 (11), 198 (12).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2369 (w), 2345 (w), 2184 (w), 1700 (s), 1676 (w), 1618 (m), 1560 (w), 1543 (w), 1490 (w), 1465 (m), 1440 (w), 1341 (w), 1319 (w), 1207 (m), 1103 (w), 793 (w), 747 (m), 689 (m), 605 (w), 528 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 355 nm (14500).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{23}H_{15}NO \cdot 0.09 CH_2Cl_2$ (321.4+7.7): Ber.: C 79.09, H 4.48, N 3.94; Gef.: C 79.05, H 4.45, N 4.07.

3-(3-(4-Cyanophenyl)-1-phenylprop-2-ynyliden)-2-oxoindolin (**18b**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan / Essigester 5:3) wurde das Indolon in einer Ausbeute von 474 mg (1.39 mmol, 68%) als roter Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 217 °C

1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6): Signalsatz des (*E*)-Isomers: δ 6.94 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.08 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.32 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.44 – 7.39 (m, 3H), 7.67 (m, 2H), 7.92 – 7.84 (m, 4H), 8.38 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 9.46 (s, 1H).

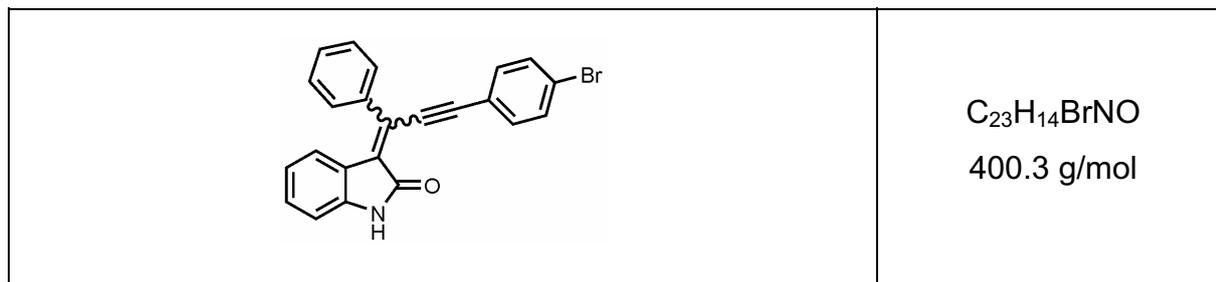
^{13}C NMR (126 MHz, Aceton): δ 95.2 ($C_{quart.}$), 111.0 (CH), 114.3 ($C_{quart.}$), 119.4 ($C_{quart.}$), 122.4 ($C_{quart.}$), 122.4 ($C_{quart.}$), 123.0 (CH), 125.4 (CH), 128.2 ($C_{quart.}$), 129.2 (CH), 129.6 ($C_{quart.}$), 130.4 (CH), 130.8 ($C_{quart.}$), 131.0 (CH), 132.1 (CH), 133.9 (CH), 134.1 (CH), 137.6 ($C_{quart.}$), 143.7 ($C_{quart.}$), 172.7 ($C_{quart.}$).

EI Ms: (70 eV, *m/z*, (%)): 346 ($[M]^+$, 81), 318 (100).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3171$ cm^{-1} (w), 3140 (w), 3036 (w), 3031 (w), 2345 (w), 2227 (m), 1704 (s), 1618 (m), 1560 (m), 1466 (m), 1341 (w), 1209 (w), 840 (w), 746 (w), 694 (w), 611 (w), 554 (w).

UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max.}$ (ϵ) 354nm (14712).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{24}H_{14}N_2O \cdot 0.06$ CH_2Cl_2 (346.4 +5.1): Ber.: C 79.23, H 3.98, N 7.62; Gef.: C 78.98, H 3.71, N 7.29.

3-(3-(4-Bromphenyl)-1-phenylprop-2-ynyliden)-2-oxoindolin (**18c**)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan / Essigester 3:1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 400 mg (1.0 mmol, 50 %) als roter Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 216°C

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) Ausgewählte Signale des E-Isomers: δ 6.81 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 7.05 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 7.25 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 7.97 (s, 1H), 8.33 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) Ausgewählte Signale des Z-Isomers: δ 6.49 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 6.65 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 6.77 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 7.11 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 7.75 (s, 1H).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) Restliche Signale δ 7.44 – 7.39 (m, 5H), 7.46 (s, 4H), 7.55 – 7.48 (m, 10H), 7.63 – 7.60 (m, 2H), 7.70 – 7.67 (m, 1H).

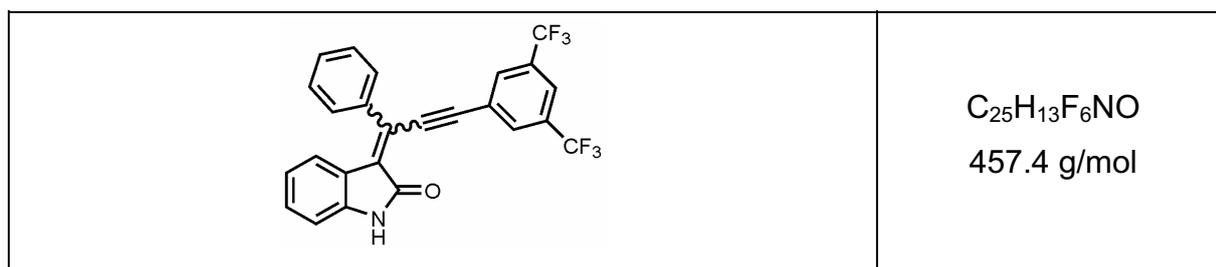
EI Ms: (70 eV, m/z , (%)): 401 ($[^{81}Br-M]^+$, 100), 399 ($[^{79}Br-M]^+$, 99), 291 (25), 146 (18).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 3166 (w), 3135 (w), 3063 (w), 3015 (w), 2969 (w), 2932 (w), 2368 (w), 2345 (w), 2190 (w), 1695 (s), 1618 (m), 1555 (m), 1485 (m), 1462 (m), 1383 (w), 1342 (w), 1290 (w), 1209 (w), 1072 (m), 1011 (w), 852 (w), 824 (m), 787 (w), 747 (m), 688 (w), 655 (w), 608 (w).

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 356 nm (16000).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{23}H_{14}BrNO$ (400.3): Ber.: C 69.02, H 3.53, N 3.50; Gef.: C 68.60, H 3.84, N 3.34.

3-(3-(3,5-Di-(trifluor)-methylphenyl)-1-phenylprop-2-ynyliden)-2-oxoindolin (**18d**)



Nach Säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Essigester, 3:1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 401 mg (0.87 mmol, 44 %) als roter Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 207°C

1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6) Ausgewählte Signale des Z-Isomers: δ 9.66 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.19 (s, 2H), 7.20 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.67 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H).

1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6) Ausgewählte Signale des E-Isomers: δ 9.49 (s, 1H), 8.38 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.32 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.06 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H).

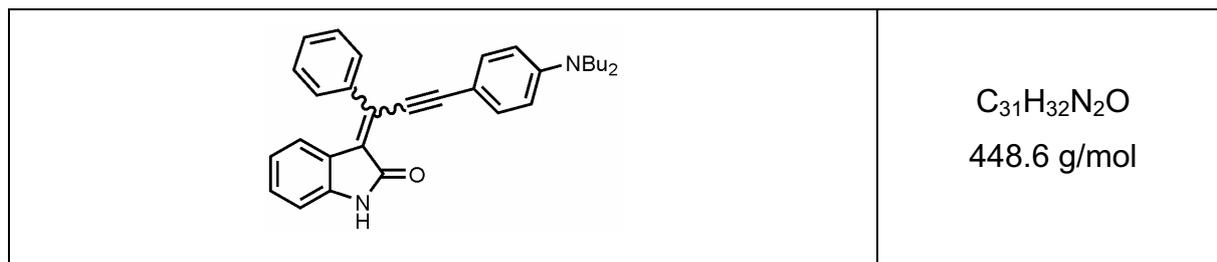
1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6) Restliche Signale (Keine Zuordnung möglich) δ 7.70 (dd, $J = 6.6$ Hz, 2.9 Hz, 2H), 7.61 (ddd, $J = 12.3$ Hz, 7.4 Hz, 5.5 Hz, 8H), 7.45 – 7.39 (m, 2H).

EI Ms: (70 eV, m/z , (%)): 457 ($[M]^+$, 100).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 3146 (w), 3076 (w), 2346 (w), 1705 (s), 1618 (m), 1561 (w), 1466 (m), 1388 (m), 1338 (w), 1288 (s), 1175 (s), 1133 (s), 899 (m), 849 (w), 794 (w), 743 (m), 696 (m), 607 (m), 532 (w).

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} . (ϵ): 350nm (15700).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{25}H_{13}F_6NO$ (457.4): Ber.: C 65.65, H 2.86, N 3.06; Gef.: C 65.27, H 2.96, N 2.93.

3-(3-(4-(dibutylamino)phenyl)-1-phenylprop-2-ynylidene)indolin-2-on (**18e**)

Nach Säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan / Essigester 3:2) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 187 mg (0.42 mmol, 47 %) als roter Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 214 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.96 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 6H), 1.36 (sext., ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 4H), 1.58 (quint., ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 4H), 3.30 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 4H), 6.60 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 6.75 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.05 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.20 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.41 (m, 5H), 7.66 (m, 2H), 8.01 (s, 1H), 8.47 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H).

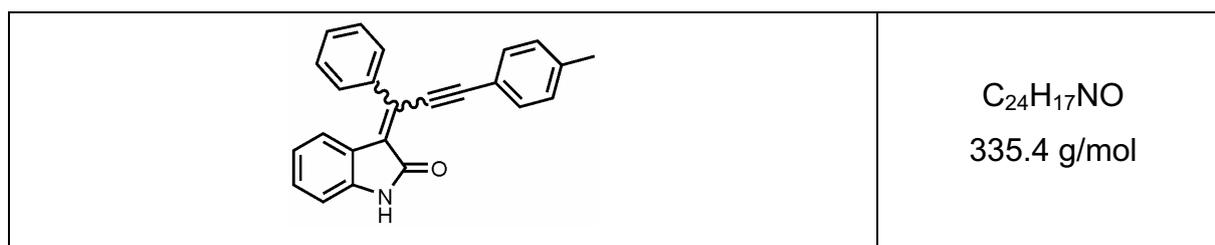
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.2 (CH₃), 20.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 50.9 (CH₂), 91.7 (C_{quart.}), 107.7 (C_{quart.}), 109.3 (CH), 109.9 (C_{quart.}), 111.5 (CH), 121.8 (CH), 123.6 (CH), 124.8 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 127.9 (CH), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 134.0 (C_{quart.}), 134.1 (CH), 137.5 (C_{quart.}), 140.5 (C_{quart.}), 149.3 (C_{quart.}), 168.1 (C_{quart.}).

EI Ms: (70 eV, *m/z*, (%)): 448 ([M]⁺, 100), 405 (88), 363 (87), 349 (17), 319 (13), 291 (23), 262 (10), 181 (44), 145 (11), 57 (10), 41 (10).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2957 (w), 2167 (s), 1685 (s), 1605 (m), 1578 (w), 1545 (s), 1521 (w), 1466 (m), 1405 (w), 1368 (w), 1325 (w), 1291 (w), 1178 (m), 1102 (w), 1052 (w), 816 (w), 793 (w), 745 (w), 690 (w), 605 (w), 520 (w).

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max.} (ε): 469 nm (23100).

Elementaranalyse: Analyse für C₃₁H₃₂N₂O (448.6): Ber.: C 83.00, H 7.19, N 6.24; Gef.: C 83.15, H 7.43, N 6.24.

3-(1-Phenyl-3-*p*-tolylprop-2-ynyliden)indolin-2-on (**18f**)

Nach Säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Essigester, 4:1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 263 mg (0,79 mmol, 79 %) als roter Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 214 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.39 (s, 3H), 6.77 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 7.05 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 1H), 7.21 (d, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 2H), 7.24 (m, 1H), 7.41-7.42 (m, 3H), 7.46 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2H), 7.64 (dd, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, $^4J_{H,H} = 3.0$ Hz, 2H), 7.73 (s, 1H), 8.41 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 21.9 (CH_3), 91.1 ($C_{quart.}$), 106.2 ($C_{quart.}$), 109.5 (CH), 119.5 ($C_{quart.}$), 122.1 (CH), 128.1 (CH), 128.5 ($C_{quart.}$), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 132.2 (CH), 132.8 ($C_{quart.}$), 136.9 ($C_{quart.}$), 140.5 ($C_{quart.}$), 140.8 ($C_{quart.}$), 167.5 ($C_{quart.}$).

EI Ms: (70 eV, m/z , (%)): 335 ($[M]^+$, 100), 334 ($[M-H]^+$, 94), 320 ($[M-CH_3]^+$, 10), 306 (30), 291 (35), 166 (13), 160 (11), 152 (17), 145 (29), 139 (15), 125 (11).

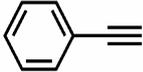
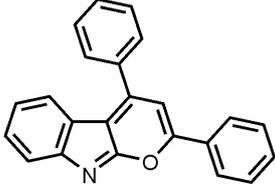
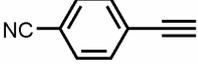
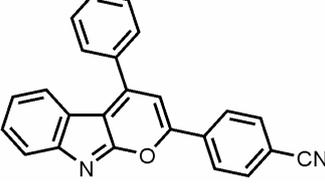
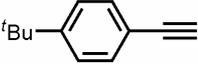
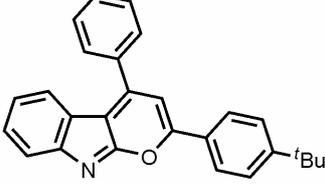
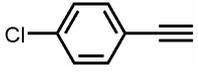
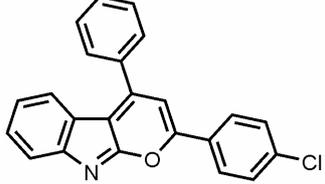
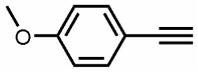
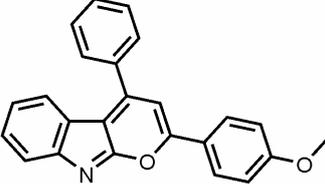
IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3177 (b), 2181 (m), 1700 (s), 1618 (m), 1558 (m), 1466 (m), 1341 (w), 1204 (m), 1103 (w), 814 (m), 792 (w), 766 (w), 744 (w), 694 (m), 609 (m), 528 (w).

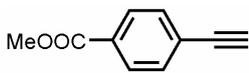
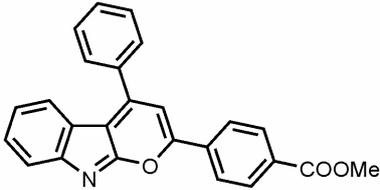
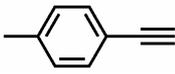
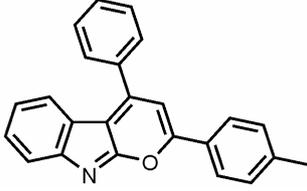
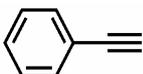
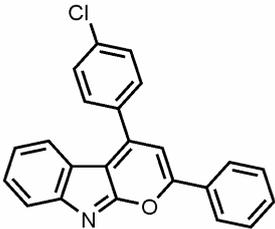
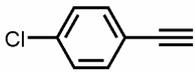
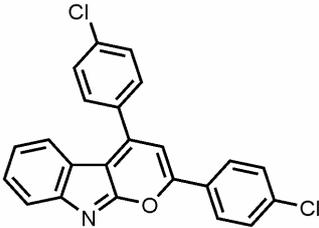
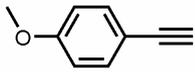
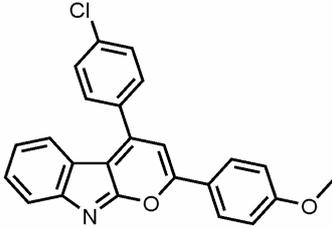
UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max.}$ (ϵ): 361 nm (16000).

Elementaranalyse: Analyse für $C_{24}H_{17}NO$ (335.4): Ber.: C 83.00, H 7.19, N 6.24; Gef.: C 83.15, H 7.43, N 6.24.

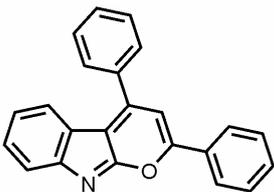
5.10 Synthese von 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indolen

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von substituierten 2,4-Diphenyl-pyrano[2,3-*b*]indolen: In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argon Atmosphäre *N*-(2-Iodphenyl)alkinylamid, 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI in 4 ml abs. THF und abs. Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte Die Reaktion wurde fünf Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor 1.2 Äquivalente des Alkins zugegeben wurden. Dann wurde 48 h lang bei gleicher Temperatur gerührt und im Anschluss für 48 h bei 90° C unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan und Aceton und 2% Triethylamin gereinigt.

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
1	1f 347 mg (1.0 mmol)	 122 mg (1.2 mmol)	 20a 80 mg (25 %)
2	1f 347 mg (1.0 mmol)	 152 mg (1.2 mmol)	 20b 50 mg (15 %)
3	1f 347 mg (1.0 mmol)	 190 mg (1.2 mmol)	 20c 90 mg (14 %)
4	1f 347 mg (1.0 mmol)	 164 mg (1.2 mmol)	 20d 156 mg (32 %)
5	1f 347 mg (1.0 mmol)	 158 mg (1.2 mmol)	 20e 193 mg (54 %)

Nr.	Amid	Alkin	Ausbeute
6	1f 347 mg (1.0 mmol)	 192 mg (1.2 mmol)	 20f 65 mg (17 %)
7	1f 347 mg (1.0 mmol)	 139 mg (1.2 mmol)	 20g 85 mg (25 %)
8	1g 382 mg (1.0 mmol)	 122 mg (1.2 mmol)	 20h 85 mg (24 %)
9	1g 382 mg (1.0 mmol)	 164 mg (1.2 mmol)	 20i 94 mg (24 %)
10	1g 382 mg (1.0 mmol)	 158 mg (1.2 mmol)	 20j 161 mg (41 %)

2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indol (**20a**)

	$C_{23}H_{15}NO$ 321.4 g/mol
---	---------------------------------

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 5:1) wurden 80 mg des Pyranoindols (0.25 mol, 25 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 228 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.09 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.44 - 7.49 (m, 1H), 7.59 - 7.53 (m, 3H), 7.69 - 7.61 (m, 4H), 7.73 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1.5 Hz, 2H), 8.09 (dd, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1.5 Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 105.4 (CH), 119.6 (CH), 119.7 ($C_{quart.}$), 121.8 (CH), 122.8 (CH), 123.3 ($C_{quart.}$), 126.5 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.7 (CH), 131.4 (CH), 132.4 ($C_{quart.}$), 137.0 ($C_{quart.}$), 147.2 ($C_{quart.}$), 153.0 ($C_{quart.}$), 156.5 ($C_{quart.}$), 165.9 ($C_{quart.}$).

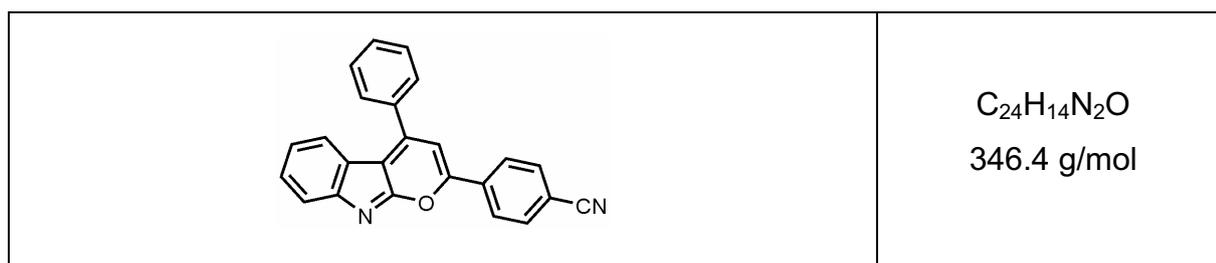
EI Ms: (70 eV, m/z (%)): 321 ($[M]^+$, 100), 291 (40).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 3046$ cm $^{-1}$ (w), 2937 (w), 2370 (w), 2346 (w), 1648 (s), 1529 (s), 1436 (m), 1421 (m), 1376 (w), 1277 (w), 1193 (m), 1072 (w), 757 (m), 702 (m), 567 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 383 nm (17400), 274 nm (19600), 265 nm (19200).

Elementaranalyse: Ber. für $C_{23}H_{15}NO$ (321.4): C 85.96, H 4.70, N 4.36; Gef.: C 85.86, H 4.53, N 4.21.

2-(Benzonitril)-4-phenylpyrano[2,3-*b*]indol (**20b**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 4:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan wurden 50 mg des Pyranoindols (0.15 mmol, 15 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 217 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.02 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.40 (t, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 7.56 - 7.59 (m, 4H), 7.65 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 7.73 – 7.76 (m, 4H), 8.09 (dd, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H).

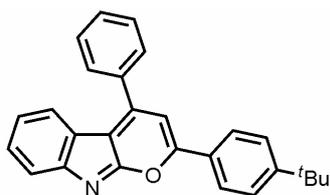
¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ 107.5 (CH), 114.8 (C_{quart.}), 119.0 (C_{quart.}), 120.1 (CH), 121.5 (C_{quart.}), 122.5 (CH), 123.4 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 133.7 (CH), 136.6 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 153.5 (C_{quart.}), 154.1 (C_{quart.}), 165.8 (C_{quart.}).

EI Ms: (70 eV, *m/z* (%)): 346 ([M]⁺, 53), 252 (100).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2228 (m), 1638 (m), 1605 (w), 1550 (s), 1530 (s), 1508 (w), 1474 (w), 1439 (m), 1413 (w), 1371 (m), 1281 (w), 1194 (m), 1094 (w), 1074 (w), 978 (w), 950 (w), 835 (m), 761 (m), 702 (m), 571 (w), 545 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs} (ε): 383 nm (19300), 350 nm (14200), 287 nm (21500).

Elementaranalyse: Ber. für C₂₄H₁₄N₂O · 0.06 CH₂Cl₂ (346.4+5.1): C 82.11, H 4.05, N 7.96; Gef.: C 82.04, H 3.87, N 8.08.

2-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-phenylpyrano[2,3-*b*]indol (**20c**)

C₂₇H₂₃NO
377.5 g/mol

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 7:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan wurden 90 mg des Pyranoindols (0.24 mmol, 24 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 164 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.29 (s, 9H), 6.99 (m, 1H), 7.11 (s, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.50 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H), 7.55 (m, 4H), 7.63 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.74 (m, 2H), 7.93 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ 30.4 (CH₃), 34.7 (C_{quart.}), 104.2 (CH), 118.8 (CH), 121.0 (CH), 122.0 (CH), 122.5 (C_{quart.}), 125.5 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 129.9 (CH), 136.4 (C_{quart.}), 146.7 (C_{quart.}), 152.1 (C_{quart.}), 154.6 (C_{quart.}), 156.1 (C_{quart.}), 165.2 (C_{quart.}).

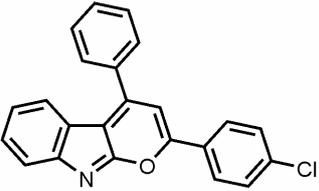
EI Ms: (70 eV, *m/z* (%)): 377 ([M]⁺, 100), 362 ([M-CH₃]⁺, 75), 347 (19), 334 (30), 291 (14), 219 (10), 190 (13), 167 (20), 115 (11).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ = 2962 (bs), 1638 (s), 1528 (s), 1509 (m), 1469 (w), 1438 (m), 1412 (w), 1370 (m), 1269 (w), 1193 (m), 1112 (w), 1014 (w), 951 (w), 831 (m), 760 (m), 734 (w), 702 (w), 632 (w), 545 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs} (ε): 385 nm (22300), 271 nm (27200).

Elementaranalyse: Ber. für C₂₇H₂₃NO · 0.03 CH₂Cl₂ (377.5+2.3): C 83.95, H 6.04, N 3.61; Gef.: C 83.79, H 6.46, N 3.40.

2-(4-Chlorphenyl)-4-phenylpyrano[2,3-*b*]indol (**20d**)

	$C_{23}H_{14}ClNO$ 355.8 g/mol
---	-----------------------------------

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 6:1) wurden 156 mg des Pyranoindols (0.42 mmol, 32 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 223 °C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.10 (t, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 7.47 (t, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.62 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 7.65 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.70 (m, 4H), 7.93 (m, 2H), 8.25 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 101.0 ($C_{quart.}$), 106.2 (CH), 120.1 (CH), 122.3 (CH), 123.2 (CH), 123.7 ($C_{quart.}$), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 130.3 (CH), 131.3 (CH), 131.8 ($C_{quart.}$), 137.3 ($C_{quart.}$), 137.4 ($C_{quart.}$), 147.7 ($C_{quart.}$), 153.8 ($C_{quart.}$), 155.6 ($C_{quart.}$), 165.8 ($C_{quart.}$).

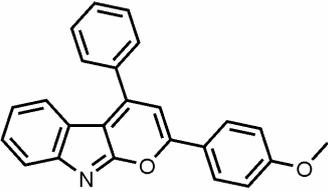
EI Ms: (70 eV, m/z (%)): 355 ($[M]^+$, 100), 291 (17), 190 (15).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3050$ (w), 2346 (w), 1719 (w), 1686 (w), 1637 (m), 1545 (m), 1528 (s), 1491 (m), 1439 (m), 1407 (w), 1369 (m), 1282 (w), 1230 (w), 1194 (m), 1114 (w), 1094 (m), 1073 (w), 1008 (w), 976 (w), 949 (w), 835 (m), 820 (w), 779 (w), 761 (m), 735 (w), 702 (m), 678 (w), 634 (w), 608 (w), 566 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 385 nm (24200), 277 nm (26900), 268 nm (26400).

Elementaranalyse: Ber. für $C_{23}H_{14}ClNO$ (355.8): C 77.64, H 3.97, N 3.94; Gef.: C 77.62, H 3.79, N 3.87.

2-(4-Anisyl)-4-phenylpyrano[2,3-*b*]indol (**20e**)

	$C_{24}H_{17}NO_2$ 351.4 g/mol
---	-----------------------------------

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 5:1) wurden 193 mg des Pyranoindols (0.54 mmol, 54 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 183 °C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 3.87 (s, 3H), 7.06 (m, 3H), 7.09 (s, 1H), 7.43 (t, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1H), 7.63 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H), 7.65 (m, 2H), 7.69 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 8.81 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2H), 8.01 (d, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 55.6 (CH_3), 103.6 (CH), 114.7 (CH), 118.1 ($C_{quart.}$), 119.0 (CH), 121.2 (CH), 122.2 (CH), 122.9 ($C_{quart.}$), 124.3 ($C_{quart.}$), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 130.2 (CH), 136.8 ($C_{quart.}$), 147.3 ($C_{quart.}$), 152.2 ($C_{quart.}$), 156.5 ($C_{quart.}$), 162.2 ($C_{quart.}$), 165.4 ($C_{quart.}$).

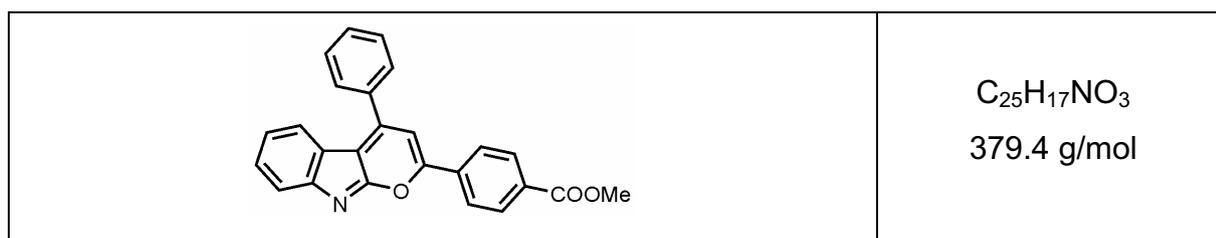
EI Ms: (70 eV, m/z (%)): 351 ($[M]^+$, 100), 336 ($[M-CH_3]^+$, 7).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 2923$ (w), 1719 (w), 1689 (w), 1638 (m), 1606 (m), 1529 (m), 1508 (s), 1417 (w), 1437 (m), 1420 (m), 1373 (m), 1298 (w), 1262 (m), 1211 (m), 1177 (m), 1124 (w), 950 (w), 826 (m), 756 (m), 731 (w), 700 (w), 586 (w), 567 (w), 521 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 393 nm (17200), 278 nm (19700).

Elementaranalyse: Ber. für $C_{24}H_{17}NO_2$ (351.4): C 82.03, H 4.88, N 3.99; Gef.: C 81.74, H 4.84, N 3.85.

2-(4-Methylbenzoat)-4-phenylpyrano[2,3-*b*]indol (**20f**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan wurden 65 mg des Pyranoindols (0.17 mmol, 17 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 226 °C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 3.93 (s, 3H), 7.08 (m, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.46 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.63 (m, 3H), 7.73 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H), 8.15 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 8.18 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H).

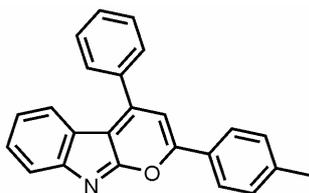
^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 52.1 (CH_3), 106.1 (CH), 119.1 (CH), 121.4 (CH), 122.4 (CH), 125.8 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 145.6 ($C_{quart.}$), 150.9 ($C_{quart.}$), 154.2 ($C_{quart.}$), 167.9 ($C_{quart.}$), 169.3 ($C_{quart.}$).

EI Ms: (70 eV, m/z (%)): 379 ($[M]^+$, 100), 320 ($[M-COOMe]^+$, 8), 277 (26), 190 (15), 184 (18), 174 (10).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 2961$ (w), 1710 (s), 1636 (m), 1609 (w), 1572 (w), 1549 (s), 1509 (m), 1438 (m), 1413 (m), 1368 (m), 1286 (bs), 1015 (w), 977 (w), 953 (w), 840 (w), 818 (w), 771 (w), 754 (m), 730 (w), 706 (m), 675 (w), 608 (w), 568 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 389 nm (18700), 291 nm (20000), 265 nm (17000).

Elementaranalyse: Ber. für $C_{24}H_{14}N_2O \cdot 0.05 CH_2Cl_2$ (379.4+4.3): C 75.70, H 4.40, N 5.50; Gef.: C 75.60, H 4.76, N 5.33.

4-Phenyl-2-*p*-tolylpyrano[2,3-*b*]indol (**20g**)

C₂₅H₁₇NO
335.4 g/mol

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 5:1) wurden 85 mg des Pyranoindols (0.25 mmol, 25 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 194 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.44 (s, 3H), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.36 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.45 (m, 1H), 7.64 (m, 4H), 7.72 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H), 7.82 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H), 7.97 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ 22.0 (CH₃), 105.1 (CH), 119.5 (C_{quart.}), 119.8 (CH), 121.9 (CH), 123.0 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 126.7 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 129.9 (CH), 130.7 (CH), 131.0 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 142.5 (C_{quart.}), 147.7 (C_{quart.}), 153.2 (C_{quart.}), 157.2 (C_{quart.}), 166.2 (C_{quart.}).

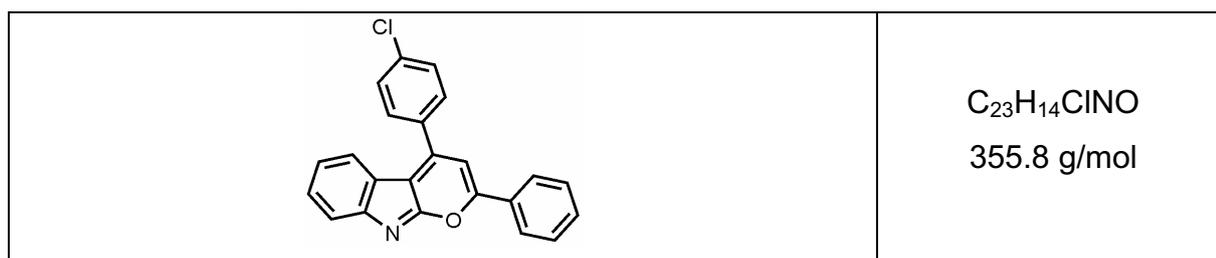
EI Ms: (70 eV, *m/z* (%)): 335 ([M]⁺, 100), 291 (10), 190 (12), 145 (14), 111 (12), 97 (11).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 1638 (s), 1571 (w), 1528 (s), 1508 (m), 1469 (w), 1436 (m), 1373 (m), 1278 (w), 1230 (w), 1193 (m), 1120 (w), 1094 (w), 1072 (w), 1015 (w), 976 (w), 950 (w), 816 (m), 779 (w), 760 (m), 734 (w), 700 (m), 688 (w), 640 (w), 610 (w), 582 (w), 565 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs} (ε): 386 nm (19700), 274 nm (22800).

Elementaranalyse: Ber. für C₂₅H₁₇NO (335.4): C 85.94, H 5.11, N 4.18; Gef.: C 85.72, H 5.05, N 4.11.

4-(4-Chlorphenyl)-2-phenylpyrano[2,3-*b*]indol (**20h**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 4:1) wurden 85 mg des Pyranoindols (0.24 mmol, 24 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 243 °C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.03 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.40 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.46 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.55 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.60 (m, 2H), 7.69 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H) 7.94 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H).

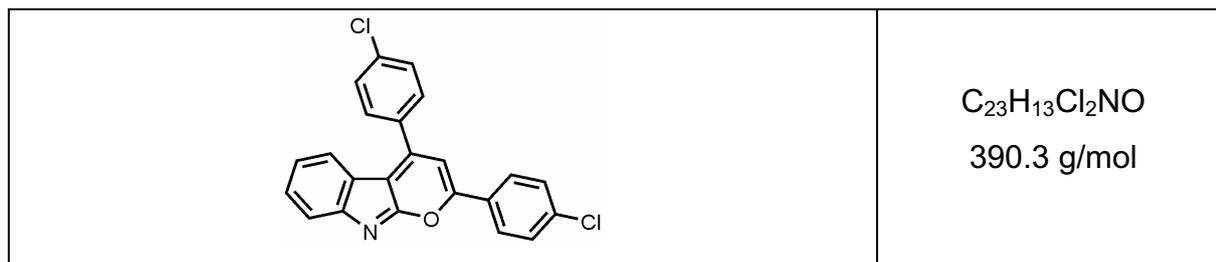
^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 105.0 (CH), 119.7 (CH) 119.8 ($C_{quart.}$), 122.0 (CH), 122.8 (CH), 123.1 ($C_{quart.}$), 126.6 (CH), 129.7 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.5 (CH), 131.6 (CH), 132.3 ($C_{quart.}$), 135.5 ($C_{quart.}$), 136.8 ($C_{quart.}$), 145.8 ($C_{quart.}$), 153.1 ($C_{quart.}$), 156.7 ($C_{quart.}$), 165.8 ($C_{quart.}$).

EI Ms: (70 eV, *m/z* (%)): 355 ($[M]^+$, 45), 255 (100), 227 (36), 190 (27), 165 (45), 144 (83), 127 (14), 110 (49), 95 (30), 81 (26).

IR (KBr, $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 3111$ (w), 2346 (w), 1718 (w), 1701 (w), 1689 (w), 1647 (m), 1542 (m), 1527 (s), 1492 (m), 1438 (m), 1424 (m), 1369 (m), 1281 (w), 1193 (m), 1085 (w) 1013 (w), 947 (w), 838 (w), 820 (w), 778 (w), 758 (m), 735 (w), 714 (w), 685 (w), 611 (w), 567 (w), 519 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 384 nm (26700), 281 nm (26700), 265 nm (26500).

Elementaranalyse: Ber. für $C_{23}H_{14}ClNO$ (355.8): C 77.64, H 3.97, N 3.94; Gef.: C 77.46, H 4.15, N 3.96.

4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-pyrano[2,3-*b*]indol (**20i**)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 4:1) wurden 94 mg des Pyranoindols (0.24 mmol, 24 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 271 °C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.10 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.47 (t, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 7.56 (m, 3H), 7.63 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.68 (m, 2H), 7.78 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 8.07 (dt, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 105.2 (CH), 119.8 (CH), 120.2 ($C_{quart.}$), 122.1 (CH), 122.9 (CH), 123.0 ($C_{quart.}$), 127.9 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (CH), 130.8 ($C_{quart.}$), 135.4 ($C_{quart.}$), 136.9 ($C_{quart.}$), 137.6 ($C_{quart.}$), 145.5 ($C_{quart.}$), 153.1 ($C_{quart.}$), 155.5 ($C_{quart.}$), 165.6 ($C_{quart.}$).

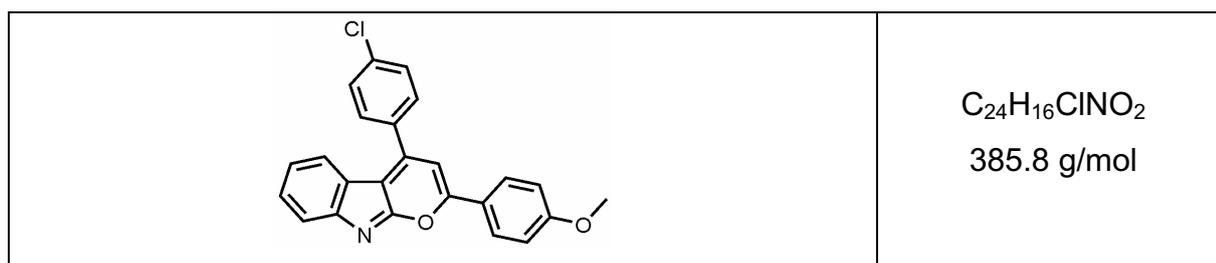
EI Ms: (70 eV, *m/z* (%)): 389 ($[M]^+$, 100), 354 ($[M-Cl]^+$, 4), 291 (18), 253 (14), 190 (26), 163 (18), 145 (37), 137 (10), 131 (18).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2924$ (w), 2362 (w), 1641 (m), 1594 (w), 1570 (w), 1543 (m), 1528 (s), 1490 (m), 1469 (w), 1438 (m), 1426 (w), 1408 (m), 1371 (w), 1281 (w), 1189 (m), 1091 (s), 1010 (m), 949 (w), 821 (s), 777 (w), 759 (m), 735 (w), 679 (w), 640 (w), 611 (w), 568 (w), 538 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 386 nm (20500), 281 nm (23300), 269 nm (22500).

Elementaranalyse: Ber. für $C_{23}H_{13}Cl_2NO$ (390.3): C 70.78, H 3.36, N 3.59; Gef.: C 70.64, H 3.24, N 3.35.

4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-anisyl)-pyrano[2,3-*b*]indol (**20j**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *n*-Hexan / Aceton (2% Triethylamin) 4:1) wurden 161 mg des Pyranoindols (0.41 mmol, 41 %) in Form eines roten Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 216 °C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 3.89 (s, 3H), 7.05 (m, 3H), 7.09 (m, 1H), 7.44 (t, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1H), 7.62 (t, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.66 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H), 7.77 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 8.02 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 55.9 (CH₃), 103.4 (CH), 114.9 (CH), 118.5 (C_{quart.}), 119.4 (CH), 121.6 (CH), 122.4 (CH), 122.9 (C_{quart.}), 124.4 (C_{quart.}), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 135.5 (C_{quart.}), 136.5 (C_{quart.}), 146.1 (C_{quart.}), 152.6 (C_{quart.}), 156.9 (C_{quart.}), 162.5 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

EI Ms: (70 eV, *m/z* (%)): 385 ([M]⁺, 100), 370 ([M-CH₃]⁺, 278 ([M-C₇H₇O]⁺, 12), 190 (17), 139 (18), 131 (23).

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu} = 2950$ (w), 1719 (w), 1639 (m), 1606 (m), 1529 (s), 1508 (s), 1468 (m), 1437 (m), 1420 (m), 1374 (m), 1297 (w), 1257 (m), 1241 (m), 1179 (s), 1123 (w), 1084 (m), 1031 (m), 950 (w), 824 (m), 777 (w), 756 (m), 732 (w), 696 (w), 644 (w), 586 (w), 567 (w), 527 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 397 nm (25200), 281 nm (27100).

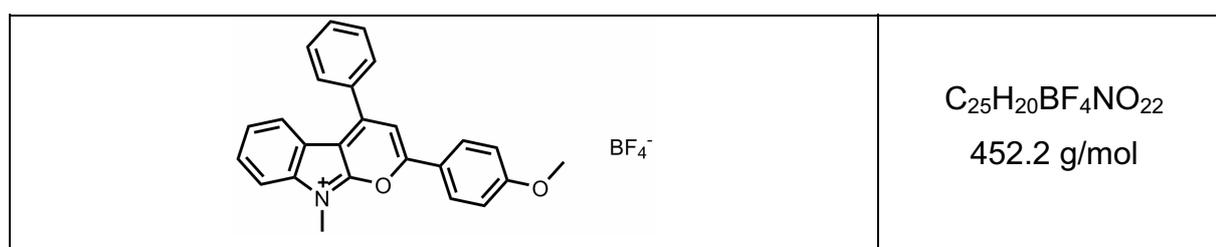
Elementaranalyse: Ber. für $C_{24}H_{16}ClNO_2 \cdot 0.02 CD_2Cl_2$ (385.8+1.7): C 73.67, H 4.19, N 3.57; Gef.: C 73.65, H 4.01, N 3.53.

5.11 Synthese von Methyl-diphenylpyrano[2,3-*b*]indolium-tetrafluoroboraten

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 9-Methyl-2,4-diphenylpyrano[2,3-*b*]indol-9-ium-tetrafluoroboraten:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argon Atmosphäre 0.14 mmol 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indol in 5ml absolutem Dichlormethan gelöst, ehe 0.14 mmol Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zugegeben wurden. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung vier Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von *n*-Hexan worauf das 9-Methyl-2,4-diphenylpyrano[2,3-*b*]indol-9-ium-tetrafluoroborat aus der Lösung als gelber Feststoff ausfällt. Die Salze wurden abfiltriert und durch zweimaliges Umkristallisieren aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan Gemisch gereinigt.

9-Methyl-2-(4-anisyl)-4-phenylpyrano[2,3-*b*]indolium-tetrafluoroborat (**22a**)



Nach zweimaliger Umkristallisation aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan Gemisch wurden 51 mg des Salzes (0.12 mmol, 82 %) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 268 °C.

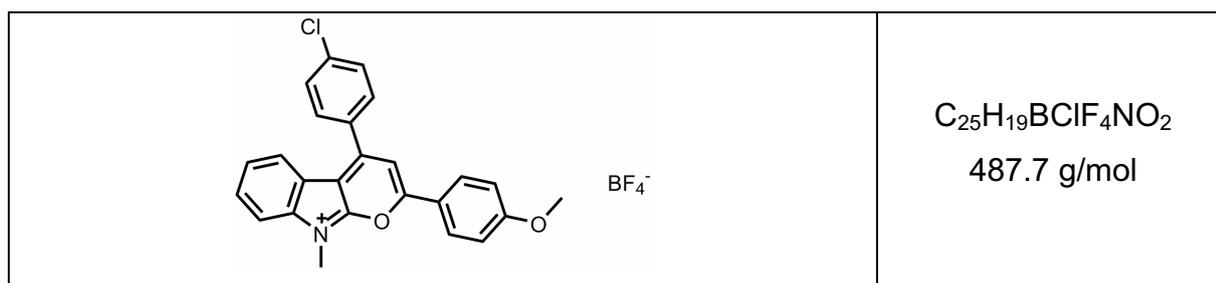
ESI-MS: 366 ($[M^+]$, 100).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3012 (w), 2849 (w), 2201 (w), 1626 (m), 1591 (m), 1574 (m), 1535 (m), 1518 (m), 1474 (w), 1439 (m), 1414 (m), 1381 (w), 1317 (w), 1275 (m), 1250 (m), 1221 (m), 1188 (m), 1119 (w), 1050 (s), 1033 (s), 1018 (s), 999 (m), 968 (w), 844 (s), 765 (m), 750 (s), 731 (w), 705 (m), 640 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 466 nm (32800).

Elementaranalyse: Ber. für $C_{25}H_{20}BF_4NO_2 \cdot 0.01 CH_2Cl_2$ (453.4±0.8): C 65.51, H 4.42, N 3.05; Gef.: C 65.52, H 4.37, N 2.77.

9-Methyl-4-(4-chlorphenyl)-2-(4-anisyl)-pyrano[2,3-*b*]indolium-tetrafluoroborat (**22b**)



Nach zweimaliger Umkristallisation aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan Gemisch wurden 58 mg des Salzes (0.12 mmol, 85 %) in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 263 °C.

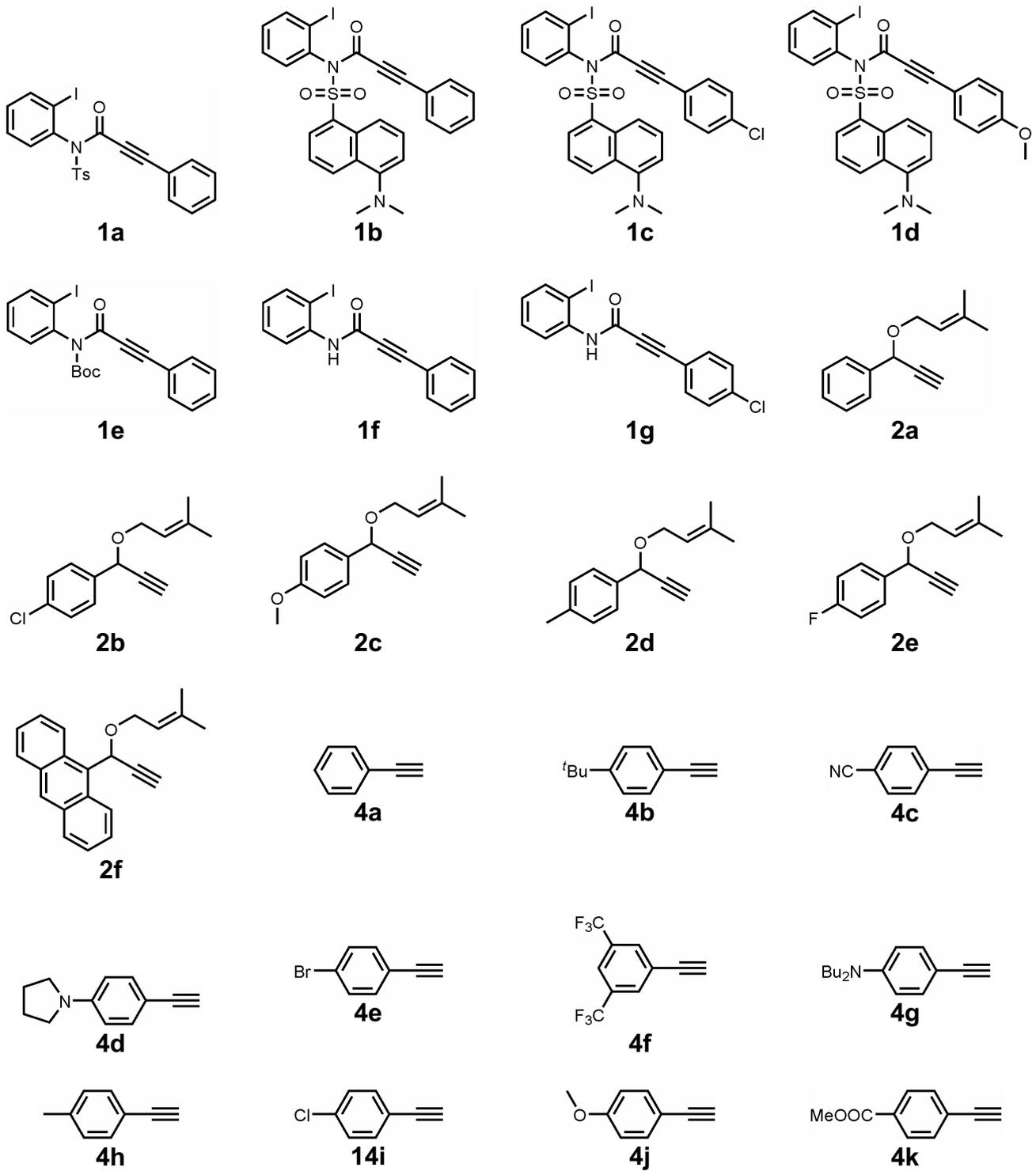
ESI-MS: 400 ($[M^+]$, 100).

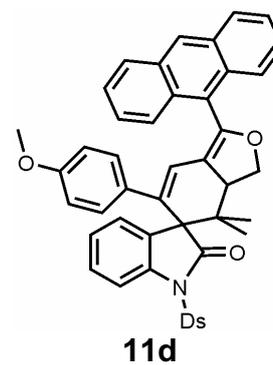
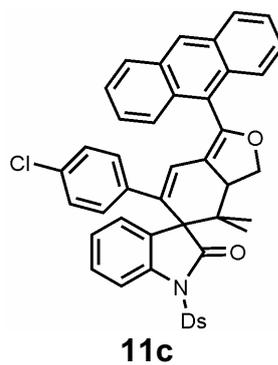
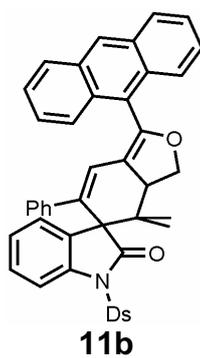
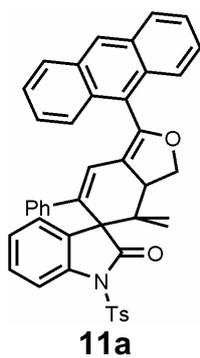
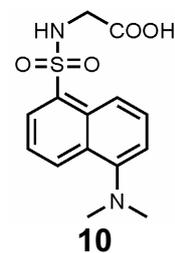
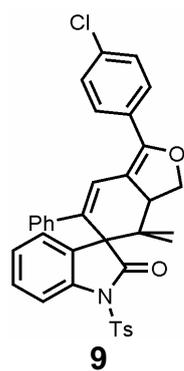
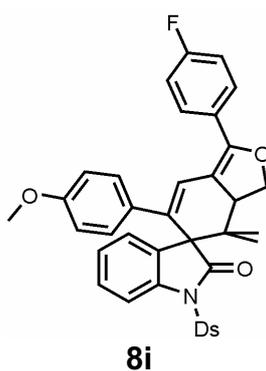
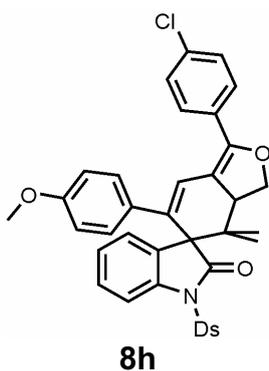
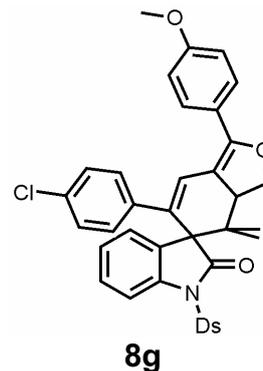
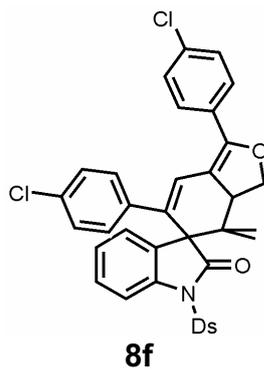
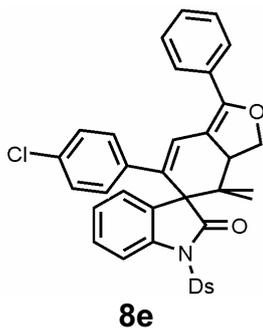
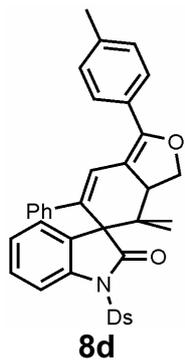
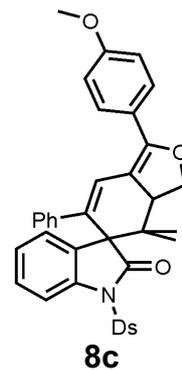
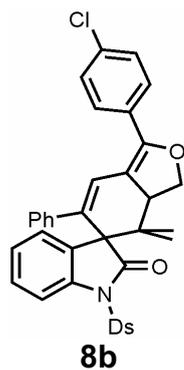
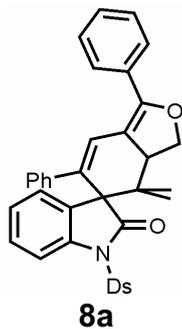
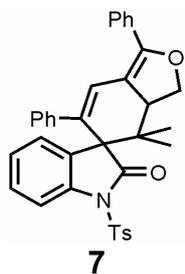
IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 2843 (w), 2202 (w), 1630 (m), 1597 (m), 1574 (m), 1535 (m), 1474 (m), 1437 (m), 1414 (m), 1381 (w), 1275 (m), 1254 (m), 1215 (m), 1186 (m), 1120 (m), 1090 (m), 1055 (s), 1033 (s), 1018 (s), 1003 (m), 939 (w), 847 (m), 835 (m), 773 (m), 748 (s).

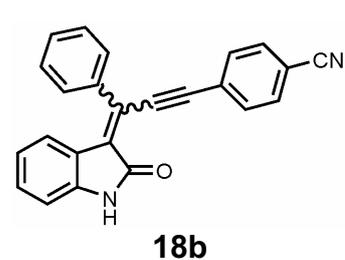
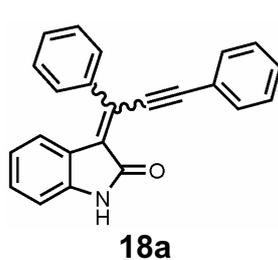
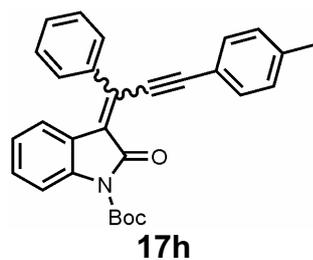
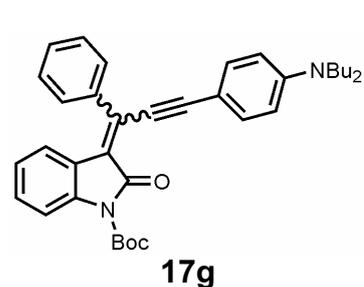
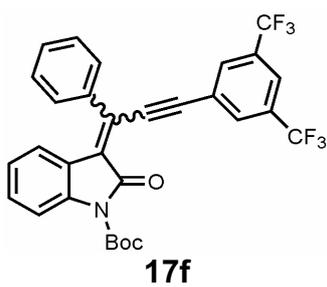
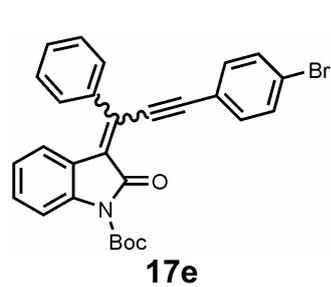
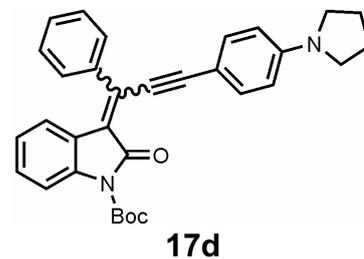
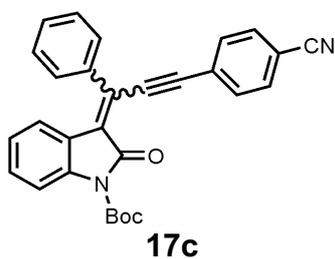
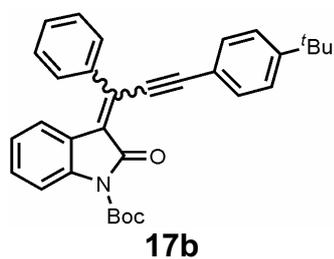
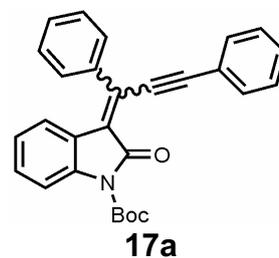
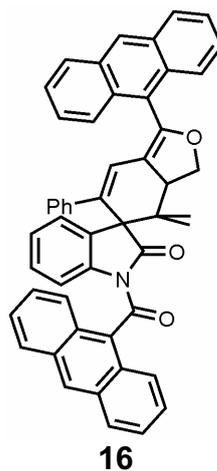
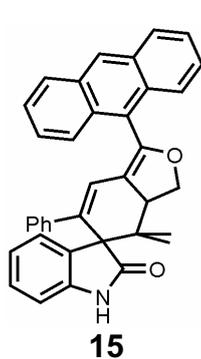
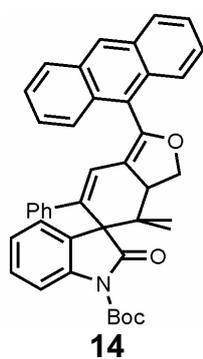
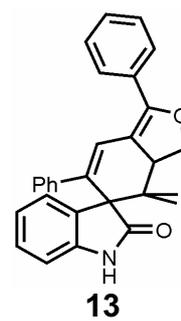
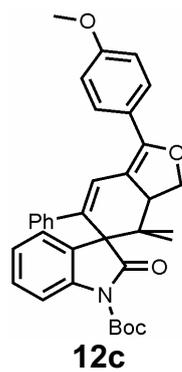
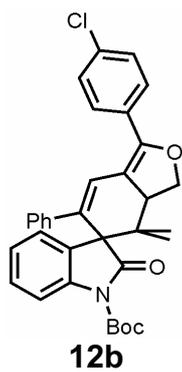
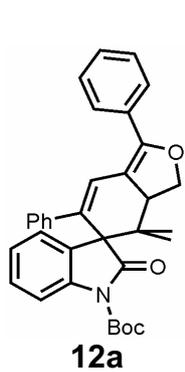
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{abs} (ϵ): 470 nm (39600).

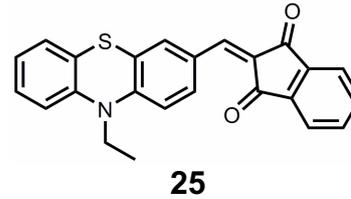
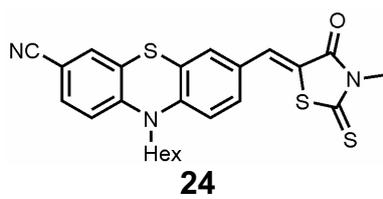
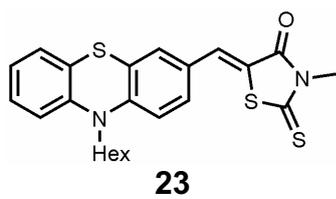
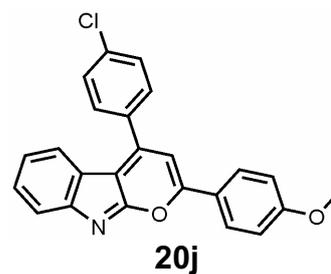
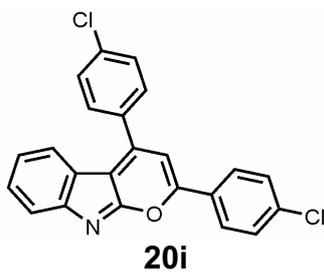
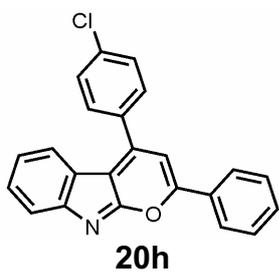
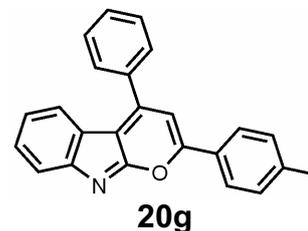
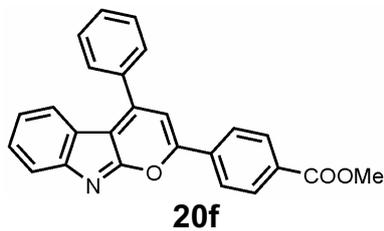
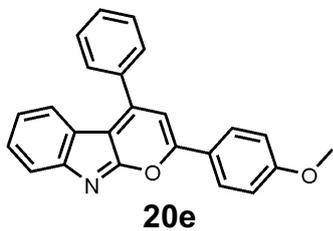
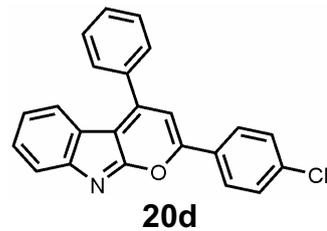
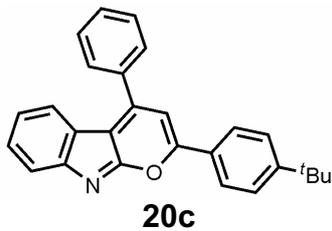
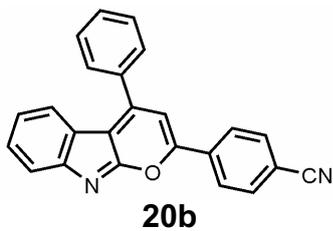
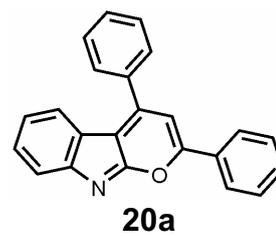
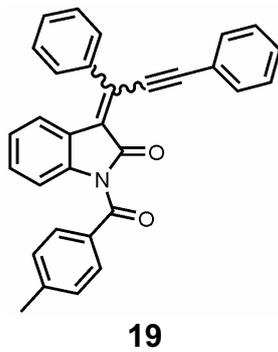
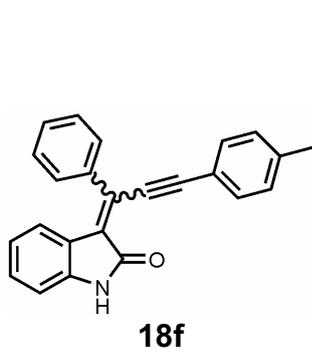
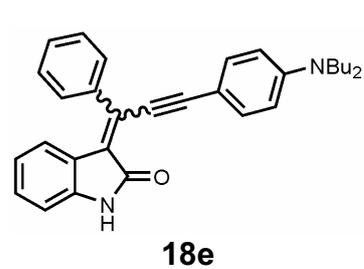
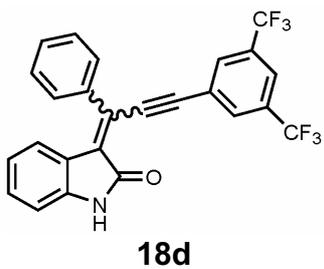
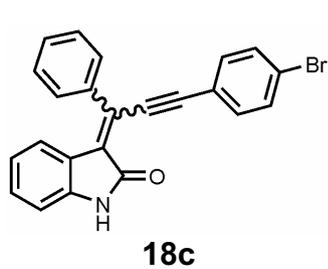
Elementaranalyse: Ber. für $C_{25}H_{19}BClF_4NO_2 \cdot 0.04 CH_2Cl_2$ (488.4+3.4): C 59.59, H 3.86, N 2.75; Gef.: C 59.38, H 3.70, N 2.78.

6 Molekülverzeichnis









7 Literatur

- ¹ A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- ² a) J. Shinar, R. Shinar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 133001/1-133001/26; b) J. A. G. Williams, A. J. Wilkinson, V. L. Whittle, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **2008**, 2081-2099; J. G. C. Veinot, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 632-643.
- ³ a) C.-T. Chen, H. Wagner, W. C. Still, *Science* **1998**, *279*, 851-853; b) D. Nilsson, T. Kugler, P.-O. Svensson, M. Berggren, *Sensors and Actuators B* **2002**, *86*, 193-197.
- ⁴ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- ⁵ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- ⁶ T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 1-16.
- ⁷ R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350-1377.
- ⁸ a) U. Scherf, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 163-222; b) M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577-4582.
- ⁹ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416-443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 403-428
- ¹⁰ U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998-1010.
- ¹¹ R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93-116.
- ¹² R. Heim, A. Cubitt, R. Y. Tsien, *Nature* **1995**, *373*, 663-664.
- ¹³ B. A. Griffin, S. R. Adams, R. Y. Tsien, *Science*, **1998**, *281*, 269-272.
- ¹⁴ E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4151-4202.
- ¹⁵ S. Ozlem, E. U. Akkaya, *J. Am Chem. Soc.* **2009**, *131*, 48-49.
- ¹⁶ R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9307-9310.
- ¹⁷ T. J. J. Müller in *Functional Organic Materials* (Eds. T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz), Wiley-VCH, Weinheim **2007**, 179-224.
- ¹⁸ F. Würthner, R. Sens, K.-H. Etzbach, G. Seybold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1753-1757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1649-1652.
- ¹⁹ F. Würthner, *Synthesis* **1999**, *12*, 2103-2113.
- ²⁰ M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614.
- ²¹ B. Willy, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4157-4168.
- ²² A. Facchetti, *Materials Today* **2007**, *10*, 28-37.

- ²³ B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585-1595.
- ²⁴ Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **2006**, *440*, 908-912.
- ²⁵ a) S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4174-4179; b) D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982-1984; c) D. Braun, A. J. Heeger, H. Kroemer, *J. Electron. Mater.* **1991**, *20*, 945-948.
- ²⁶ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- ²⁷ M. Uchida, Y. Ohmori, C. Morishima, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4168-4173.
- ²⁸ a) R.H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 733-738; b) R.H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 739-747; c) R.H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 748-754; d) R.H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 755-762.
- ²⁹ C. Väterlein, H. Neureiter, W. Gebauer, B. Ziegler, M. Sokolowski, P. Bäuerle, E. Umbach, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 3003-3013.
- ³⁰ M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
- ³¹ M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6.
- ³² G. Hughes, M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 94-107.
- ³³ C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799.
- ³⁴ A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793-2795.
- ³⁵ M. Zheng, L. Ding, E. E. Gürel, P. M. Lahti, F. E. Karasz, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4124-4129.
- ³⁶ R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj, T. M. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1192-1194.
- ³⁷ M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 429-442.
- ³⁸ G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 551-554.
- ³⁹ M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 429-442.
- ⁴⁰ J. H. Park, T.-W. Lee, Y. C. Kim, O Ok Park, J. K. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 293-297.
- ⁴¹ M. Mazzeo, V. Vitale, F. Della Sala, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, R. Cingolati, G. Gigli, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 34-39.

- ⁴² L. Wang, G. Lei, Y. Qiu, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 114503-1 – 114503-6.
- ⁴³ J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304-1319.
- ⁴⁴ L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197-202.
- ⁴⁵ R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 187-195.
- ⁴⁶ a) K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968-969; b) K. Yamada, Y. Nomura, D. Citterio, N. Iwasawa, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6956-6957; c) A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10464-10465; d) Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3357-3367; e) S. Y. Moon, N. R. Cha, Y. H. Kim, S.-K. Chang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 181-183; f) M. Baruah, W. Qin, N. Basarić, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4152-4157; g) B. Turfan, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2857-2859; h) N. R. Cha, S. Y. Moon, S.-K. Chang, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8265-8268; i) A. Coskun, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4947-4949; j) K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385-387; k) C. Goze, G. Ulrich, L. Charbonnière, M. Cesario, T. Prangé, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3748-3755.
- ⁴⁷ a) L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 674-678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 674-678; b) F. Diederich, *Chem. Commun.* **2001**, 219-227; c) F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 1130-1157.
- ⁴⁸ J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2003**, 2962-2963.
- ⁴⁹ L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499-2505.
- ⁵⁰ J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4124-4125.
- ⁵¹ A. J. Zuccherro, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872-11881.
- ⁵² M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714-6725.
- ⁵³ E. L. Spitler, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2007**, *97*, 86-96.
- ⁵⁴ B. Kippelen, J.-L. Brédas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251-261.
- ⁵⁵ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- ⁵⁶ N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398-2405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345.

- ⁵⁷ H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741 - 3743.
- ⁵⁸ (a) N. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256-14257. (b) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993-4003.
- ⁵⁹ H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 333 - 336; *Angew. Chem.Int. Ed.* **2008**, *47*, 327-330.
- ⁶⁰ a) W. Xu, B. Peng, J. Chen, M. Liang, F. Cai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 874-880; b) D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550-9556.
- ⁶¹ S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887-4889.
- ⁶² T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036-3037.
- ⁶³ S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194-5196.
- ⁶⁴ C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- ⁶⁵ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- ⁶⁶ S. Haheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843.
- ⁶⁷ J. Kim, S. Kim, H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Huong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572-576.
- ⁶⁸ M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
- ⁶⁹ N. Johansson, D. A. dos Santos, S. Guo, J. Cornil, M. Fahlman, J. Salbeck, H. Schenk, H. Arwin, J. L. Brédas, W. R. Salaneck, *J. Chem. Phys.* **1997**, *7*, 2542-2549.
- ⁷⁰ D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68-72.
- ⁷¹ M. Zhang, Y. Gao, M. Li, M. Yu, F. Li, L. Li, M. Zhu, J. Zhang, T. Yi, C. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3709-3712.
- ⁷² A. Augustyniak, J. Tsavalas, W. Ming, *Appl. Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 2618-2625.
- ⁷³ R. L. Hinman, P. Bauman, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2431-2437.
- ⁷⁴ a) T. Wieland, O. Unger, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 253-259; b) I. W. Elliot, P. Rivers, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2438-2440.

- ⁷⁵ L. Sun, N. Tran, F. Tang, H. App, P. Hirth, G. McMahon, C. Tang, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 2588-2603.
- ⁷⁶ M. Ochi, K. Kawasaki, H. Kataoka, Y. Uchio, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2001**, *283*, 1118-1123.
- ⁷⁷ a) K. Bernard, S. Bogliolo, J. Ehrenfeld, *Br. J. Pharmacol.* **2005**, *144*, 1037-1050; b) G. Gilles, S. L. Claudine, *Stress* **2003**, *6*, 199-206.
- ⁷⁸ a) S. Hauf, R. W. Cole, S. LaTerra, C. Zimmer, G. Schnapp, R. Walter, A. Heckel, J. van Meel, C. L. Rieder, J. M. Peters, *J. Cell Biol.* **2003**, *161*, 281-294; b) M. E. M. Noble, J. A. Endicott, L. N. Johnson, *Science* **2004**, *303*, 1800-1805.
- ⁷⁹ C.-B. Cui, H. Kakeya, H. Osada, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12651-12666.
- ⁸⁰ J. A. Joule, *Science of Synthesis* **2000**, *10*, 251-652.
- ⁸¹ A. S Endler, E. I. Becker, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* **1963**, 657-659.
- ⁸² M. W. Ruthenberg, E. C. Horning, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* **1963**, 620-621.
- ⁸³ A.-M. L. O'Hogan, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2503-2509.
- ⁸⁴ A. Perry, R. J. K. Taylor, *Chem. Commun.* **2009**, 3249-3251.
- ⁸⁵ D. S. Pugh, J. E. M. N. Klein, A. Perry, R. J. K. Taylor, *Synlett* **2010**, *6*, 934-938.
- ⁸⁶ A. V. Lygin, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4554-4559.
- ⁸⁷ W. S. Cheung, R. J. Patch, M. R. Player, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3741-3744.
- ⁸⁸ R. Yanada, S. Obika, T. Inokuma, K. Yanada, M. Yamashita, S. Ohta, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6972-6975.
- ⁸⁹ R. Yanada, S. Obika, M. Oyama, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2825-2828;
- ⁹⁰ R. Shintani, T. Yamagami, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4799-4801.
- ⁹¹ S. Tang, Q.-F. Yu, P. Peng, J.-H. Li, P. Zhong, R.-Y. Tang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3413-3416.
- ⁹² A. Pinto, L. Neuville, P. Retailleau, J. Zhu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4927-4930.
- ⁹³ A. Pinto, L. Neuville, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3602-3605.
- ⁹⁴ M. R. Fielding, R. Grigg, C. J. Urch, *Chem. Commun.* **2000**, 2239-2240.
- ⁹⁵ S. Kamijo, Y. Sasaki, C. Kanazawa, T. Schüßeler, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7896-7899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7718-7721.
- ⁹⁶ T. Miura, T. Toyoshima, Y. Takahashi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4887-4889.
- ⁹⁷ T. H. Babu, A. J. D. Muralidharan, P. T. Perumal, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 994-996.
- ⁹⁸ T. H. Babu, K. Karthik, P.T. Perumal, *Synlett* **2010**, *7*, 1128-1132.
- ⁹⁹ L. A. Shemchuk, V. P. Chernykh, R.G. Red'kin, *Rus. J. Org. Chem* **2008**, *44*, 1789-1794.

- ¹⁰⁰ H. M. Meshram, D. A. Kumar, B. R. V. Prasad, P. R. Goud, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 648-653.
- ¹⁰¹ D. Basavaiah, A. J. Rao, T. Satyanarayana, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 811-891.
- ¹⁰² B. Viswambharan, K. Selvakumar, S. Madhavan, P. Shanmugam, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2108-2111.
- ¹⁰³ K. M. Brummond, J. M. Osbourn, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, No. 33.
- ¹⁰⁴ a) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49; b) E. Neghishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1979-2017.
- ¹⁰⁵ a) D. M. D'Souza, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 156-161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 153-158; b) D. M. D'Souza, A. Kiel, D.-P. Hertel, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 529-547.
- ¹⁰⁶ W. A. Yee, S. J. Hug, D. S. Kilger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2164-2169.
- ¹⁰⁷ T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1323-1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1253-1256.
- ¹⁰⁸ R. U. Braun, M. Ansorge, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9081-9094.
- ¹⁰⁹ Z. Nowakowska, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 125-137.
- ¹¹⁰ C. Thebtaranonth, Y. Thebtaranonth, in *The Chemistry of Enones*, Vol. 29 (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, 199-280.
- ¹¹¹ T. J. J. Müller, R. Braun, M. Ansorge, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1967-1970.
- ¹¹² R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4181-4184.
- ¹¹³ O. G. Dediu, N. A. M. Yehia, T. Oeser, K. Polborn, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1834-1848.
- ¹¹⁴ R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297-3300.
- ¹¹⁵ R. U. Braun, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2004**, *14*, 2391-2406.
- ¹¹⁶ a) E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2241-2245; b) E. Fischer, O. Hess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 559-568.
- ¹¹⁷ a) R. Möhlau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 171-175; b) A. Bischler, P. Fireman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 1346-1349.
- ¹¹⁸ a) W. Leimgruber, A. D. Batcho, U.S. 3732245, **1973**; b) A. D. Batcho, W. Leimgruber, *Org. Synth.* **1984**, *63*, 214-220.
- ¹¹⁹ a) P. J. Walsh, M. J. Carney, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6343-6345; b) C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2853-2856; c) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2337-2340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**,

- 120, 2304-2307; d) R. C. Larock, E. K. Yum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6689-6690; e) R. C. Larock, E. K. Yum, M. D. Refvik, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7652-7662; f) N. Sakai, K. Annaka, T. Konakahara, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 631-634; g) N. Sakai, K. Annaka, T. Konakahara, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1527-1530; h) F. E. McDonald, A. K. Chatterjee, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7687-7690; i) X. Li, A. R. Chianese, T. Vogel, R. H. Crabtree, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5437-5440; j) B. M. Trost, A. McClory, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2120-2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2074-2077; k) T. Kurisaki, T. Naniwa, H. Yamamoto, H. Imagawa, M. Nishizawa, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1871-1874; l) R. A. Wiedenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555-4563; m) S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1301-1305; n) K. Cariou, B. Ronan, S. Mignani, L. Fensterbank, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1913-1916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1881-1884; o) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49; p) E. Neghishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1979-2017; q) B. Z. Lu, W. Zhao, H.-X. Wie, M. Dufour, V. Farina, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3271-3274.
- ¹²⁰ a) D. A. Horton, G. T. Bourne, M. L. Smythe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 893; b) G. R. Humphrey, J. T. Kuethe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2875.
- ¹²¹ C. J. Moody, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 2505-2508.
- ¹²² H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303-4428.
- ¹²³ P. P. Righetti, A. Gamba, G. Tacconi, G. Desimoni, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1779-1785.
- ¹²⁴ F. Eiden, H. Dobinsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1981-1995.
- ¹²⁵ T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023-3041.
- ¹²⁶ G. W. Anderson, A. C. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6180-6183.
- ¹²⁷ B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5025-5036.
- ¹²⁸ J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991-1024.
- ¹²⁹ W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229-235.
- ¹³⁰ S. Hamai, F. Hirayama, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 83-89.
- ¹³¹ J. Bramhall, *Biochemistry* **1986**, *25*, 3479-3489.
- ¹³² W. B. Davies, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, V. Mujica, A. Nitzan, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6158-6164.
- ¹³³ *Electron Transfer in Chemistry*, Vols. 1-5 (Ed.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ¹³⁴ B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- ¹³⁵ D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1970**, *69*, 183-200.

- ¹³⁶ a) H. Ikeda, T. Nomura, K. Akiyama, M. Oshima, H. D. Roth, S. Tero-Kubota, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14497-14504; b) S. M. Park, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2978-2985.
- ¹³⁷ V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, M. Gorke, C. Kauffmann, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3765-3771.
- ¹³⁸ A. S. Ripka, R. S. Bohacek, D. H. Rich, *Bioorganic & Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 357-360.
- ¹³⁹ J. R. Hwu, M. L. Jain, S.-C. Tsay, G. H. Hakimelahi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2035-2038.
- ¹⁴⁰ S. C. Nigam, A. Mann, M. Taddei, C.-G. Wermuth, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 3139-3142
- ¹⁴¹ A. Elangovan, T.-Y. Chen, C.-Y. Chen, T.-I. Ho, *Chem. Commun.* **2003**, 2146-2147.
- ¹⁴² D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376-1387.
- ¹⁴³ D. Schweinfurth, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2008**, 2203-2205.
- ¹⁴⁴ J. A. Mardsen, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464-2476.
- ¹⁴⁵ A. Ogawa in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Eds. E.-I. Negishi, A. de Meijere), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 2841-2849.
- ¹⁴⁶ P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283
- ¹⁴⁷ a) J. G. Siro, J. Martin, J. L. Garcia-Navio, M. J. Remuinan, J. J. Vaquero, *Synlett* **1998**, 147-148; b) S. Calimsiz, M. A. Lipton, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6218-6221.
- ¹⁴⁸ T. Apelquist, D. Wensbo, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1471-1472.
- ¹⁴⁹ F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 107-152.
- ¹⁵⁰ J. Yin, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2008**, *2*, 1101-1104.
- ¹⁵¹ J. E. Baldwin, *Chem. Commun.* **1976**, 734-736.
- ¹⁵² R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- ¹⁵³ R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
- ¹⁵⁴ a) J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *464*, 211-226; b) M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43-54; c) R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5631-5637.
- ¹⁵⁵ R. T. Yu, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12370-12371.
- ¹⁵⁶ Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4862-4869.

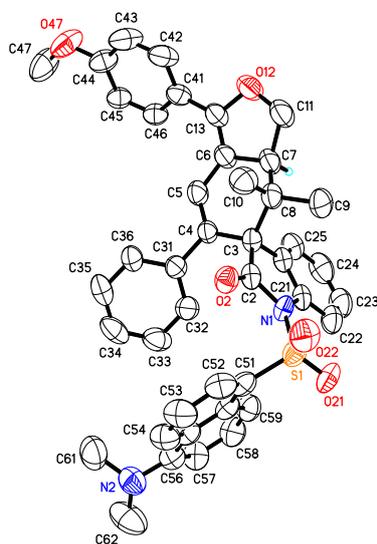
- ¹⁵⁷ E.-I. Negishi, M. Kotoru, C. Xu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8957-8960.
- ¹⁵⁸ G. Jones II, M. A. Rahman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13028-13037.
- ¹⁵⁹ K. R. Adam, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11963-11972.
- ¹⁶⁰ a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377; c) R. G. Parr, W. Yang, in *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford **1999**.
- ¹⁶¹ A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- ¹⁶² A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* **1993**, 799-805.
- ¹⁶³ M. Hauck, *Dissertation* **2010**, Universität Düsseldorf.
- ¹⁶⁴ Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- ¹⁶⁵ R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- ¹⁶⁶ a) F. Furche and D. Rappoport, *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2005**.
- ¹⁶⁷ a) A. Zellou, Y. Cherrah, M. Hassar, E.-M. Essassi, *Ann. Pharm. Fr.* **1998**, *56*, 169-174; b) F. Savelli, A. Boido, A. Mule, L. Piu, M. C. Alamanni, G. Pirisino, M. Satta, A. Peana, *Farmaco* **1989**, *44*, 125-140; c) A. Nawojski, W. Nawrocka, H. Liszkiewicz, *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* **1985**, *37*, 69-72; d) M. Wilimowski, K. Orzechowska-Juzwenko, J. Barczynska, L. Kedzierska-Goździk, M. Witkowska, W. Wojewodzki, E. Dus, T. Plawiak, J. Gryska, H. Maska, *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* **1983**, *35*, 89-102; e) V. K. Srivastava, R. K. Satsangi, K. Kishore, *Arzneim.-Forsch.* **1982**, *32*, 1512-1514.
- ¹⁶⁸ J. R. De Baun, F. M. Pallos, D. R. Baker, *U. S. Patent*, US 3978227 19760831, **1976**.

- ¹⁶⁹ W. Ried, E. Torinus, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2902-2916.
- ¹⁷⁰ B. Willy, T. Dallos, F. Rominger, J. Schönhaber, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4796-4805.
- ¹⁷¹ A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle, D. Wild, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 335-346.
- ¹⁷² a) T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 316-336; b) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **1995**, *12*, 465-475; c) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **1997**, *14*, 605-618; d) M. Balasubramanian, J. G. Kway, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, vol. 5, p 245-300; e) J. A. Spicer, S. A. Gamage, G. J. Atwell, G. J. Finlay, B. C. Baguley, W. A. Denny, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1919-1929; f) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 543-559; g) S. Funayama, K. Murata, T. Noshita, *Heterocycles* **2001**, *54*, 1139-1148; h) P. M. S. Chauhan, S. K. Srivastava, *Curr. Med. Chem.* **2001**, *8*, 1535-1542; i) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 742-760; j) A. N. Pearce, D. R. Appleton, R. C. Babcock, B. R. Copp, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3897-3899; k) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **2003**, *20*, 476-493.
- ¹⁷³ a) F. Zouhiri, M. Danet, C. Bernard, M. Normand-Bayle, J. F. Mouscadet, H. Leh, C. M. Thomas, G. Mbemba, J. d'Angelo, D. Desmaële, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2201-2205; b) M. Normand-Bayle, C. Bernard, F. Zouhiri, J. F. Mouscadet, H. Leh, C. M. Thomas, G. Mbemba, D. Desmaële, J. d'Angelo, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4019-4022; c) P. Narender, U. Srinivas, M. Ravinder, B. Anada Rao, C. Ramesh, K. Harakishore, B. Gangadasu, U. S. N. Murthy, V. Jayathirtha Rao, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 4600-4609; d) J. R. Goodell, F. Puig-Basagoiti, B. M. Forshey, P. Y. Shi, D. M. Ferguson, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2127-2137; e) S. Rossiter, J. M. Péron, P. J. Whitfield, K. Jones, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4806-4808.
- ¹⁷⁴ a) P. G. Bray, S. A. Ward, P. M. O'Neill, *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **2005**, *295*, 3-38; b) A. A. Joshi, C. L. Viswanathan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2613-2617.
- ¹⁷⁵ a) P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 227-265; b) S. Ernst, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3578-3586; c) A. Mamo, S. Nicolleti, N. Cam Tat, *Molecules* **2002**, *7*, 618-627; d) H. Qaseer, *Croat. Chem. Acta* **2005**, *78*, 79-84.
- ¹⁷⁶ G. E. Tumambac, C. M. Rosencrance, C. Wolf, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11293-11297.
- ¹⁷⁷ B. Willy, T. J. J. Müller, *Mol. Div.*; DOI: 10.1007/s11030-009-9223-z.
- ¹⁷⁸ a) W. Ried, E. König, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *755*, 24-31; b) W. Ried, W. Marx, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2683-2687; c) G. Cabarrocas, S. Rafel, M. Ventura, J. M. Villalgordo, *Synlett* **2000**, 595-598.

- ¹⁷⁹ S. Rotzoll, B. Willy, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3516-3524.
- ¹⁸⁰ R. Gleiter, G. Krennrich, D. Cremer, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6874-6879.
- ¹⁸¹ K. J. Miller, K. F. Moschner, K. T. Potts, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1705-1712.
- ¹⁸² M. Z. Kassaei, S. M. Musavi, M. R. Momeni, F. A. Shakib, M. Ghambarian, *J. Mol. Struct.* **2008**, 117-121.
- ¹⁸³ N. A. Kuznetsova, V. I. Alekseeva, O. L. Kaliya, A. A. Engovatov, E. A. Luk'yanets, L. E. Marinina and T. I. Maksakova, *J. Appl. Spectroscopy* **1980**, *32*, 333-337.
- ¹⁸⁴ Y. N. Teo, J. N. Wilson, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3923-3933.
- ¹⁸⁵ Organikum, 21. Auflage, H. G. O. Becker, R. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**.
- ¹⁸⁶ H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- ¹⁸⁷ J.-M. Duffault, F. Tellier, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2467-2481.
- ¹⁸⁸ S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3561-3566.
- ¹⁸⁹ D. M. D'Souza, *Dissertation* **2007**, Universität Heidelberg.

8 Anhang

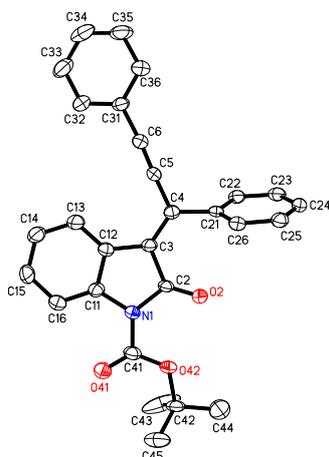
Kristallstrukturanalyse von **8c**



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für jsc11

Strukturkennzeichen	jsc11	
Summenformel	$C_{42}H_{38}N_2O_5S$	
Molmasse	682.80	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 8.7077(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.5233(11)$ Å	$\beta = 98.897(2)^\circ$
	$c = 26.3504(19)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3519.0(4)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.289 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.141 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.27 \times 0.22 \times 0.11$ mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.04 bis 23.33 °	
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9, -17 \leq k \leq 17, -29 \leq l \leq 29$	
Gemessene Reflexe	24349	
Unabhängige Reflexe	5089 ($R(\text{int}) = 0.0593$)	
Beobachtete Reflexe	3546 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	5089 / 0 / 456	
Goodness-of-fit an F^2	1.09	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.061, wR2 = 0.119$	
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.21 eÅ ⁻³	

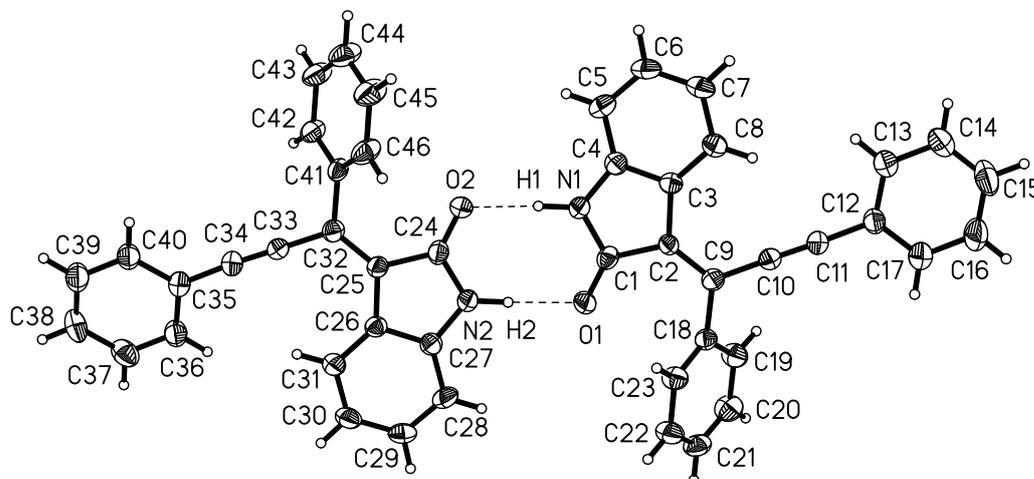
Kristallstrukturanalyse von 17a



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für jsc12

Strukturkennzeichen	jsc12	
Summenformel	C ₂₈ H ₂₃ NO ₃	
Molmasse	421.47	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 5.7505(11) Å	α = 90 °
	b = 18.827(4) Å	β = 92.482(5) °
	c = 9.997(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1081.3(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.294 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.084 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.40 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.04 bis 28.49 °	
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -24 ≤ k ≤ 25, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	10933	
Unabhängige Reflexe	5105 (R(int) = 0.0444)	
Beobachtete Reflexe	4057 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	5105 / 1 / 289	
Goodness-of-fit an F ²	1.10	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.063, wR2 = 0.137	
Flack-Parameter	-1.1(16)	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.26 eÅ ⁻³	

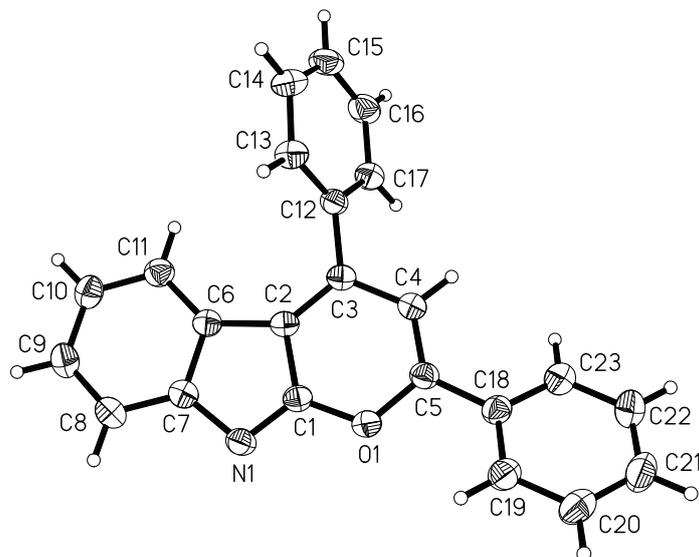
Kristallstrukturanalyse von **18a**



Crystal data and structure refinement for OPUS803.

Identification code	opus803	
Empirical formula	C ₂₃ H ₁₅ N O	
Formula weight	321.36	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.2900(7) Å	α = 90°.
	b = 27.5922(19) Å	β = 106.506(8)°.
	c = 12.6344(10) Å	γ = 90°.
Volume	3439.4(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.241 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Crystal size	0.1 x 0.2 x 0.6 mm ³	
Theta range for data collection	2.06 to 25.88°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -33 ≤ k ≤ 33, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	48441	
Independent reflections	6638 [R(int) = 0.1143]	
Completeness to theta = 25.88°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6638 / 2 / 459	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.0910	
R indices (all data)	R1 = 0.1453, wR2 = 0.0958	
Largest diff. peak and hole	0.177 and -0.251 e.Å ⁻³	

Kristallstrukturanalyse von 20a



Crystal data and structure refinement for OPUS854.

Identification code	opus854	
Empirical formula	C ₂₃ H ₁₅ N O	
Formula weight	321.36	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.100(2) Å	α = 90°.
	<i>b</i> = 17.699(4) Å	β = 115.71(3)°.
	<i>c</i> = 10.266(2) Å	γ = 90°.
Volume	1653.6(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.291 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.079 mm ⁻¹	
F(000)	672	
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.30 to 24.99°.	
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	
Reflections collected	21105	
Independent reflections	2822 [R(int) = 0.0349]	
Completeness to theta = 24.99°	97.1 %	
Max. and min. transmission	0.9922 and 0.9691	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2822 / 0 / 226	
Goodness-of-fit on F ²	1.249	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0653	
R indices (all data)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0664	
Largest diff. peak and hole	0.124 and -0.097 e.Å ⁻³	